

Р.В. Бовгира, В.М. Жировецький, Д.І. Попович, С.С. Савка, А.С. Середницький

Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України
вул. Наукова, 3б, Львів, 79060, Україна, тел. (032) 258-51-83, porovych@iapmm.lviv.ua

РОЗРОБКА ТА СТВОРЕННЯ ГАЗОСЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ НИЗЬКОВИМІРНИХ МЕТАЛООКСИДІВ



Вивчалися особливості фотолюмінісцентних властивостей нанопорошкових металооксидів (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , WO_3), в т. ч. лазерномодифікованих та поверхневолегованих домішками (Au , Ag , Pt , Ni , Cu , Sn), в газах (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2). Встановлено характер газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) та вибрано конструкцію і оптимальні матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці. Встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання і аналізу газів та їх сумішей. Розроблена газосенсорна система дає змогу детектувати не тільки окремі газові компоненти, але і їх суміші з високою чутливістю і селективністю, що забезпечує можливість вийти на сучасний рівень формування газосенсорних систем з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: металооксидні нанопорошки, люмінесценція, газові сенсори.

Детектування активних газів та моніторинг повітря є важливими пріоритетами розвинених держав світу по охороні навколишнього середовища, що вимагає вдосконалення засобів вимірювання хімічного складу газових середовищ та створення нових, більш ефективних і недорогих вимірювальних приладів. Особливо актуальною ця проблема стає в умовах зростаючого забруднення навколишнього середовища, збільшення промислових викидів, а також підвищення небезпеки тероризму із застосуванням вибухонебезпечних і отруйних газових сумішей. Однак існуючі сенсорні системи дають можливість зареєструвати тільки обмежені кількості газових компонент при відносно невисокій чутливості, селективності і швидкодії. На сьогодні в Україні настала гостра необхідність створення малогабаритних ефективних полісенсорів, селективно чутливих одночасно до широкого спектру газів і сумішей зі схемою оброб-

ки сигналів та малим енергоживленням. Дана робота спрямована на вирішення проблеми підвищення селективності газочутливих матеріалів і, відповідно, газових сенсорів у цілому. Особливістю даної роботи є комплексний підхід до вирішення проблеми, що полягає у використанні розробленого нами методу одержання нанопорошкового матеріалу і структур на його основі [1–4] та застосуванні люмінесцентного методу для детектування адсорбованих газових частинок на нанопорошкових металооксидах [5].

Характер роботи напівпровідникового хімічного сенсора ґрунтується на ефекті трансформації ступеня адсорбції в електронний сигнал, який відповідає кількості та різновиду газових частинок, адсорбованих з навколишнього середовища [6]. Електронний сигнал відображає властивості напівпровідникового адсорбента при появі на його поверхні детектованих газових частинок. Адсорбовані частинки газу проявляють здатність обмінюватися зарядом з об'ємними зонами адсорбента або безпосередньо

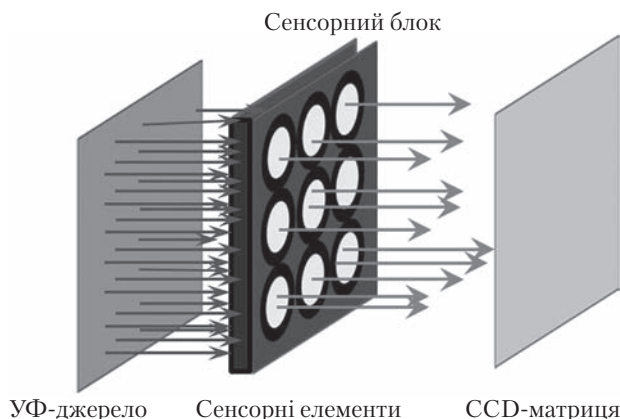


Рис. 1. Принципова схема лабораторного макету газосенсорної системи

взаємодіяти з електрично активними дефектами і домішками напівпровідникових металооксидів, змінюючи при цьому їх електронні властивості [7, 8]. Саме висока чутливість електронних властивостей металооксидів до адсорбції газів та можливість керувати нею дають можливість виготовлення на їх основі газочутливих сенсорів [9, 10], відносно дешевих, з малими розмірами, високою чутливістю та селективністю. Вибрані, синтезовані та використані нами напівпровідникові матеріали ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, WO₃ мають хорошу адсорбційну здатність та достатню хімічну стійкість не формувати стійкі хімічні сполуки з адсорбованими частинками. Саме такі вимоги задовольняють вибрані нами напівпровідникові оксиди, які мають високу чутливість до адсорбції із-за низької концентрації власних вільних носіїв заряду.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Головною особливістю побудованої нами сенсорної системи (рис. 1) є реєстрація не електричного сигналу, як це має місце в традиційних газових сенсорах [6, 9], а фотолюмінесцентного спектру світіння нанопорошкового металооксиду з адсорбованими на ньому частинками газу (рис. 2, 3) [5]. Електронні енергетичні рівні, створені в адсорбенті адсорбованими частинками, дозволяють спостерігати індивідуальні спектральні електронні рівні адсорбованих атомів, що дає можливість їх селективно ідентифікувати.

Адсорбція частинок газів різної природи може викликати однотипні або близькі між собою зміни електронних властивостей адсорбента, що ускладнює детектування певної компоненти газової суміші і зумовлює проблему селективності. Для часткового усунення цієї проблеми пропонуються адсорбенти як різних металооксидів, так і їх відмінних власнодефектних структур, в т.ч. лазерно модифікованих [11]. Нанесення певних домішок зі заданою концентрацією $\sim(1-5)$ % каталітично активних металів дає можливість зміщувати максимум чутливості в бік вибраного газу. Зокрема, адсорбовані на поверхні ZnO атоми металів призводять до зменшення чутливості для атомів водню внаслідок блокування основних центрів адсорбції. Однак зі збільшенням ступеня легування змінюється характер впливу атомів водню на адсорбційні центри надлишкових атомів металу. У свою чергу надлишкові атоми Au, Ag, Pt, Pd, Zn, Al, Ni, Cu, Ga, In, Sn на поверхні ZnO активують детектори по відношенню до різних газів.

З метою підвищення чутливості сенсора досить перспективним виявилось створення локалізованої границі розділу між матеріалами з різними електронними властивостями, якими є, зокрема, створені ядра наносистеми структур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» [1, 2]. У таких гетеросистемах процеси хемосорбції газових компонент визначають висоту енергетичного бар'єру для носіїв заряду на гетерограниці нанокристалічної системи, а це призводить до виникнення підвищеної (до одного порядку і більше) газової чутливості у порівнянні зі звичайним ZnO. З іншого боку, легування нанопорошкового матеріалу чи його лазерний відпал може змінювати довжину екранування Дебая і, відповідно, призводити до росту кількості адсорбованих частинок на низькодисперсних структурах ZnO. В свою чергу, відповідний вибір

ваними частинками, дозволяють спостерігати індивідуальні спектральні електронні рівні адсорбованих атомів, що дає можливість їх селективно ідентифікувати.

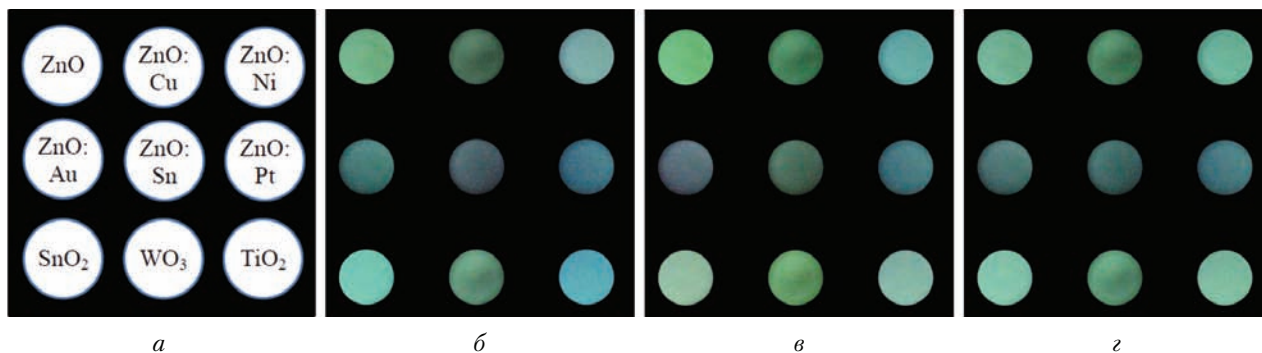


Рис. 2. Фотолюмінесцентне світіння комірок сенсорної матриці (а) в газовому середовищі (б – повітря, в – CO, г – вакуум, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\psi = 60\%$)

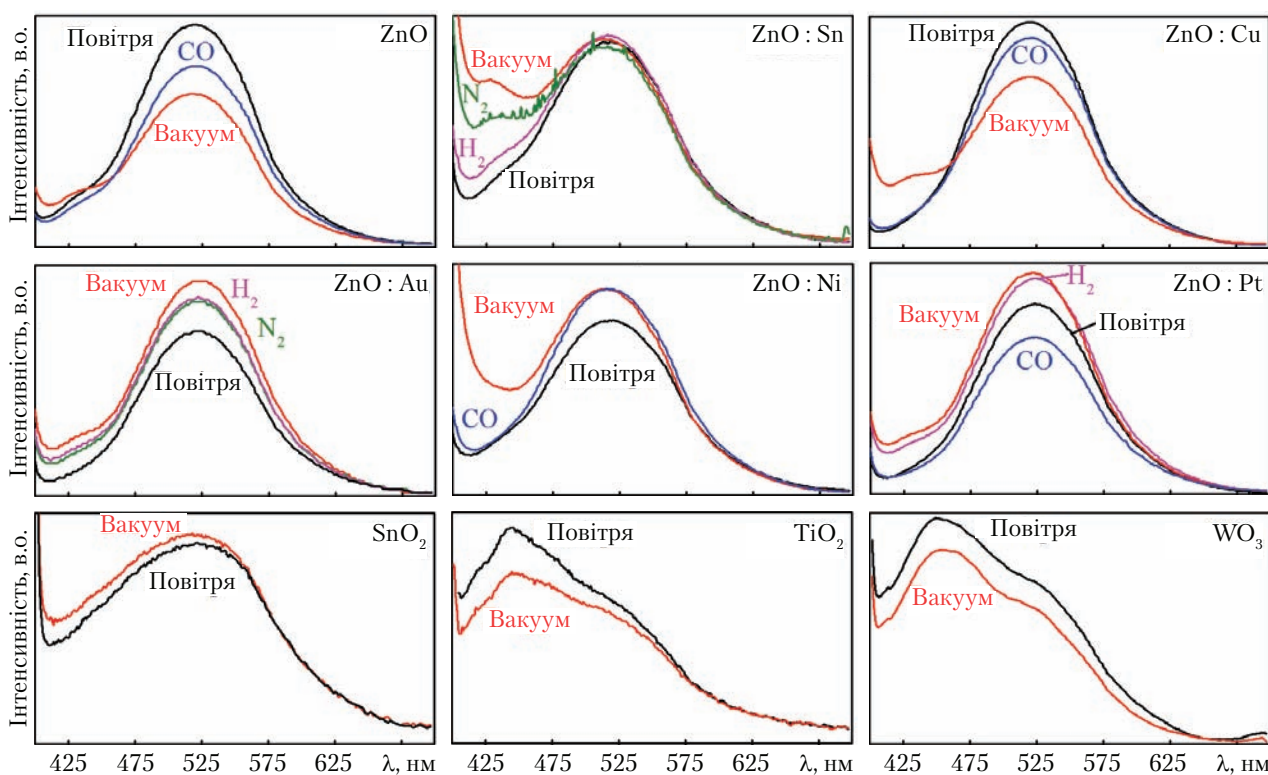


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкових сенсорних комірок (рис. 2, а) в різних газових середовищах

структури, різновиду адсорбента та його розмірів також дозволяє проводити селективну адсорбцію активних газових частинок.

Чутливість запропонованого нами сенсора зростає при легуванні нанопорошкового матеріалу ZnO металічними домішками різного

роду, оскільки в процесі легування має місце створення як домішкових адсорбційних центрів, так і додаткових домішкових рівнів у забороненій зоні напівпровідника поблизу зони провідності і, відповідно, збільшення ймовірності заповнення цієї зони електронами. По-

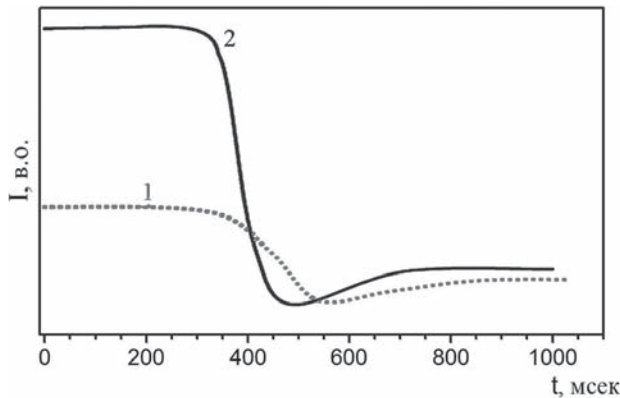


Рис. 4. Кінетика зміни інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO при додаванні кисню ($P_{O_2} = 90$ Па): 1 – ZnO; 2 – ZnO:Al

мітне зниження газочутливості нанопорошків спостерігається при вологості повітря $\geq 70\%$, причому ця чутливість змінюється при легуванні матеріалів.

Однією з важливих характеристик сенсора є його швидкодія, яка характеризується часом відклику і часом відновлення, де за час відклику приймають часовий інтервал, за який фіксована величина змінюється до 0,9 від максимального значення. Час відновлення визначається як проміжок часу, на протязі якого вимірювальний параметр відновлюється до 0,1 від максимальної величини. Нами встановлено високу швидкодію газочутливості нанопорошкових матеріалів, що для ZnO складає ~ 100 мсек при виході на сигнал $\geq 90\%$ (рис. 4). Спостережуване деяке збільшення інтенсивності люмінесценції після його різкого спаду на кінетичній кривій можна пояснити адсорбційно-дифузійними процесами на поверхні нанопорошкового ZnO зі зміною його електронних властивостей. Зміна концентрації вільних носіїв заряду в ZnO може впливати на кінетику післясвітіння. Збільшення концентрації вільних електронів при адсорбції донорного газу (напр., H_2) призводить до появи максимуму на кінетичній кривій післясвітіння, зумовлене тим, що інтенсивність люмінесценції визначається концентрацією як вільних елект-

ронів, так і йонізованих центрів світіння. При хемосорбції акцепторного газу кисню спостерігається зменшення концентрації вільних електронів і, відповідно, більш різкий спад інтенсивності світіння матеріалу. Однак збільшення концентрації вільних дірок може призвести до збільшення числа йонізованих центрів світіння і, відповідно, до збільшення спостережуваної інтенсивності післясвітіння. Як показали проведені нами дослідженнями часової залежності зміни інтенсивності фотолюмінесценції (рис. 4) вихідного (1) і легованого (2) нанопорошкового ZnO швидкодія останнього значно вища, що визначається значно вищою концентрацією електронів у легованому матеріалі. Отже, при хемосорбції акцепторного газу характер зміни кінетики післясвітіння буде залежати від того, який процес (зменшення концентрації вільних електронів чи збільшення концентрації йонізованих центрів світіння) ефективніше впливає на світіння нанопорошкового ZnO.

Використання нами каталітичних домішок, нанесених на поверхню матеріалу у вигляді дрібнодисперсної фази, призводило не тільки до підвищення заданої селективності, але й до збільшення чутливості сенсора по відношенню до вибраного газу. Механізм впливу нанесених каталізаторів на величину і характеристики адсорбційного відклику сенсора, а також його селективності пов'язується зі спілловер-ефектом, який виражається зміною рівня Фермі напівпровідника адсорбента. Відомо, що збіднений шар відіграє ключову роль у механізмі чутливості. Формування збідненого шару відбувається у відповідності з наявними кисневими вакансіями в ZnO, які виконують роль пасток для захоплення молекул кисню. Як правило, збільшення товщини збідненого шару призводить до зростання електроопору шару ZnO. Одним із способів підвищення чутливості наночастинок ZnO до газів-відновників, таких, як CO, є збільшення кількості захоплених електронів від адсорбованого кисню і, таким чином, отримання більшого збідненого ша-

ру, а отже, максимальної зміни люмінесценції. Спостережуване підвищення чутливості ZnO наночастинок до кисню, ймовірно, викликане поєднанням двох ефектів, а саме — електронної сенсibilізації і наслідком ефекту дії каталітичних домішок Pt на поверхні металооксидного ZnO.

Нами встановлено особливості характеру газочутливості нанопорошкового матеріалу, що визначається станом його власно дефектної та домішкової структур в умовах прояву електростатичного радіуса Дебая при адсорбції газу. При цьому має місце зниження адсорбційної здатності нанопорошку в міру зменшення розміру наногранул ($d \leq 40$ нм), що зумовлює потребу використання для газової сенсорики нанопорошків з розміром гранул $d \geq 40\div 60$ нм.

Для практичної реалізації запропонованого нами газового сенсора доцільне використання мультисенсорної багатоканальної системи (рис. 1), що має набір адсорбентів металооксидів різної модифікації, які характеризуються відмінною чутливістю по відношенню до різних частинок газу (рис. 2, а) та одночасне вимірювання сигналів усіх комірок матриці (рис. 2, б–г) за допомогою ПЗС-матриці, спектральні характеристики яких наведені на рис. 3. Їх цифрова обробка дає можливість значно підвищити селективність аналізу та визначати концентрації і різновид багатьох активних адсорбованих газових частинок водночас на поверхні металооксиду. Створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру спектрального світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання і аналізу газів та їх сумішей. Сенсори повинні володіти селективністю відклику по відношенню до певного газу та мати при цьому високу стабільність відтворюваності сигналу і протязі тривалого періоду роботи сенсора. Ця проблема нами вирішується шляхом періодичної регенерації поверхні шляхом нагрівання, вакуумування, УФ-опромінення тощо.

ВИСНОВКИ

Встановлені особливості фотолюмінісцентних властивостей нанопорошкових металооксидів ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, WO₃, в т.ч. лазерно модифікованих та поверхнево легованих домішками Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Cu, Sn, в газах O₂, N₂, H₂, CO, CO₂. Виявлено характер газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) та вибрано конструкцію і оптимальні матеріали для побудови реєструючої багатоконечної матриці (3 × 3). Реєстрація світіння при допомозі ПЗС-матриці з наступним цифровим аналізом одержаного сигналу дає змогу визначити якісний і кількісний склади газових компонент в аналізованому середовищі. Створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру спектрального світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання та аналізу газів та їх сумішей.

Робота виконана в рамках науково-технічного проекту НАН України «Розробка та створення газосенсорної системи на основі низьковимірних металооксидів» (2015 р.), № держреєстрації 0115U002937.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. України № 11169 МПК C01B 13/14. Спосіб одержання нанопорошкових матеріалів і структур на їх основі. Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Середницький А.С., Жировецький В.М., Мойса М.І. Опубл. 15.12.2005. Бюл. № 12.
2. Gafiychuk V.V., Ostafiychuk B.K., Popovych D.I., Popovych I.D., Serednytski A.S. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation. *Applied Surface Science*. 2011. V. 257, № 11. P. 8369–8401.
3. Котлярчук Б.К., Миронюк І.Ф., Попович Д.І., Середницький А.С. Одержання нанопорошкових окисних матеріалів та дослідження їх люмінесцентних властивостей. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 3. С. 490–494.
4. Попович Д.І., Середницький А.С. Газовий сенсор на основі нанопорошкових металооксидів. Науково-технічна конференція «Перспективи розвитку ракетних військ і артилерії сухопутних військ», Львів, 9 листопада 2015 р., 2015, ч. 2. С. 105

5. Пат. України № 8371 МПК G01N 30/00. Спосіб реєстрації газів з допомогою люмінесценції нанопорошкових окисних матеріалів. Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Середницький А.С. Опубл. 15.08.2005. Бюл. № 8.
6. Helwig A. *Principles of gas sensing at semiconductor surfaces*. Andreas Helwig. München: Hieronymus, 2008. 174 c.
7. Бовгира О.В., Бовгира Р.В., Коваленко М.В., Попович Д.І., Середницький А.С. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2013. Т. 5, № 1. С. 01027(6сс).
8. Бовгира О.В., Бовгира Р.В., Попович Д.І., Середницький А.С. Дослідження електронних властивостей кластера (ZnO)₁₂ при адсорбції газів методом теорії функціонала густини. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7, № 4. С. 04090(6сс).
9. Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., Falasconi M., Ferroni M., Galstyan V., Gobbi E., Ponzoni A., Vomiero A., Zappa D., Sberveglieri V., Sberveglieri G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. V. 179. P. 3–20.
10. Maier K., Helwig A., Müller G., Becke P., Hille P., Schörmann J., Teubert J., Eickhoff M. Detection of oxidising gases using an optochemical sensor system based on GaN/InGaN nanowires. *Sensors and Actuators B*. 2014. 197. P. 87–94.
11. Kovalyuk B., Kovalyuk B., Mocharskyi V., Nikiforov Yu., Onisimchuk V., Popovych D., Serednytski A., Zhyrovetsky V. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment. *Physica Status Solidi (c)*. 2013. V. 10, № 10. P. 1288–1291.
3. Kotlyarchuk B.K., Myronyuk I.F., Popovych D.I., Serednytski A.S. Oderzhannia nanoporoshkovykh oksynykh materialiv ta doslidzhennia ikh liuminestentnykh vlastyvostej. *Fizyka i Khimija Tverdoho Tila (Physics and Chemistry of Solid State)*. 2006. 7(3): 490–494 [in Ukrainian].
4. Popovych D.I., Serednytski A.S. *Hazoviy sensor na osnovi nanoporoshkovykh metalooksydiv*. In: Naukovo-tekhnichna konferentsiia «Perspektyvy rozvytku raketnykh vijs'k i artylerii sukhopotnykh vijs'k» (Scientific and technical conference «Prospects of development of missile troops and artillery of the Army»), November 9, 2015, Lviv [in Ukrainian].
5. Patent of Ukraine No. 8371. Kotlyarchuk B.K., Popovych D.I., Serednytski A.S. Method of gas registration by means of luminescence of nanopowders oxide [in Ukrainian].
6. Andreas Helwig. *Principles of gas sensing at semiconductor surfaces*. München: Hieronymus, 2008.
7. Bovgyra O.V., Bovgyra R.V., Kovalenko M.V., Popovych D.I., Serednytski A.S. Vyvchennia strukturnykh ta elektronnykh vlastyvostej klasteriv ZnO metodom teorii funktsionala hustyny. *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fyzyky (Journal of Nano- and Electronic Physics)*. 2013. 5(1): 01027(1)-01027(6) [in Ukrainian].
8. Bovgyra O.V., Bovgyra R.V., Popovych D.I., Serednytski A.S. Doslidzhennia elektronnykh vlastyvostej klastera (ZnO)₁₂ pry adsorbtsii haziv metodom teorii funktsionala hustyny. *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fyzyky (Journal of Nano- and Electronic Physics)*. 2015. 7(4): 04090(1)-04090(6) [in Ukrainian].
9. Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., Falasconi M., Ferroni M., Galstyan V., Gobbi E., Ponzoni A., Vomiero A., Zappa D., Sberveglieri V., Sberveglieri G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. 179: 3–20.
10. Maier K., Helwig A., Müller G., Becke P., Hille P., Schörmann J., Teubert J., Eickhoff M. Detection of oxidising gases using an optochemical sensor system based on GaN/InGaN nanowires. *Sensors and Actuators B*. 2014. 197: 87–94.
11. Kovalyuk B., Kovalyuk B., Mocharskyi V., Nikiforov Yu., Onisimchuk V., Popovych D., Serednytski A., Zhyrovetsky V. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment. *Physica Status Solidi (c)*. 2013. 10(10): 1288–1291.

REFERENCES

1. Patent of Ukraine No. 11169. Kotlyarchuk B.K., Popovych D.I., Serednytski A.S., Zhyrovetsky V.M., Moysa M.I. Method of producing powder materials and structures on their basis [in Ukrainian].
2. Gafiychuk V.V., Ostafiychuk B.K., Popovych D.I., Popovych I.D., Serednytski A.S. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation. *Applied Surface Science*. 2011. 257(20): 8369–8401.

R.V. Bovhyra, V.M. Zhyrovetskyi,
D.I. Popovych, S.S. Savka, A.S. Serednytskij

Pidstryhach Institute for Applied Problems
of Mechanics and Mathematics,
the NAS of Ukraine,
3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine,
Phone +38 (032) 258-51-83,
popovych@iapmm.lviv.ua

DEVELOPMENT AND CREATING
OF GAS-SENSOR SYSTEM BASED ON LOW
DIMENSIONAL METAL OXIDES

Peculiarities of photoluminescent properties of metal oxide nanopowders (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , WO_3) including laser-modified and surface doped by impurities (Au, Ag, Pt, Ni, Cu, Sn), in gases (O_2 , N_2 , H_2 , CO, CO_2) were studied. Nature of sensor properties of the metal oxide nanopowders (adsorption capacity, speed, sensitivity, selectivity) were established; the best structure and materials for the development of a multicomponent recording matrix were selected. The efficiency of the constructed sensor system for the gases' and their mixtures detection and analysis was found. The developed gas sensor system allows detecting not only separate gas components, but their mixture with high sensitivity and selectivity, providing the possibility to reach the modern level of the formation of gas sensor systems with improved performance.

Keywords: metal oxide nanopowders, luminescence, gas sensor.

Р.В. Бовгира, В.М. Жировецкий,
Д.И. Попович, С.С. Савка, А.С. Середницкий

Институт прикладных проблем механики и математики
им. Я.С. Пидстрыгача НАН Украины,
ул. Наукова, 3б, Львов, 79060, Украина,
тел. (032) 258-51-83, popovych@iapmm.lviv.ua

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ
ГАЗОСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКСИДОВ

Изучались особенности фотолюминесцентных свойств нанопорошковых металооксидов ZnO , TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , в т.ч. лазерномодифицированных и поверхностно легированных примесями Au, Ag, Pt, Ni, Cu, Sn, в газах O_2 , N_2 , H_2 , CO, CO_2 . Установлен характер газосенсорных свойств нанопорошковых металооксидов (адсорбционная способность, быстроедействие, чувствительность, селективность) и выбраны конструкция и оптимальные материалы для построения регистрирующей многокомпонентной матрицы. Установлено дееспособность построенной газосенсорной системы для распознавания и анализа газов и их смесей. Разработанная газосенсорная система дает возможность детектировать не только отдельные газовые компоненты, но и их смеси с высокой чувствительностью и селективностью, что обеспечивает возможность выйти на современный уровень формирования газосенсорных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: металооксидные нанопорошки, люминесценция, газовые сенсоры.

Стаття надійшла до редакції 20.05.16