

## Оптическая активация газочувствительности наностержней ZnO для снижения рабочей температуры сенсоров

А. А. Рябко,\* В. А. Мошников†

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
факультет электроники, кафедра микро- и нанoeлектроники// 197022,  
Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

(Поступила в редакцию 20.05.2022; подписана в печать 16.07.2022)

Представлено исследование сенсорных покрытий из наностержней оксида цинка к парам изопропилового спирта при активации газочувствительности с помощью облучения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Показано, что облучение ультрафиолетовым светодиодом с пиковой длиной волны 370 нм обеспечивает газочувствительность сенсорного покрытия к парам изопропилового спирта при комнатной температуре. Снижение потребляемой мощности ультрафиолетового светодиода до 100 мВт за счет уменьшения коэффициента заполнения импульсов подаваемого напряжения при периоде импульсов 2 мс приводит к несущественному снижению чувствительности. Также показано, что сочетание нагрева до 150°C с ультрафиолетовым облучением сенсорного покрытия приводит к увеличению отклика. Для активации газочувствительности в видимом диапазоне наностержни оксида цинка были декорированы коллоидными квантовыми точками AgInS<sub>2</sub>. Показано, что оксид цинка и коллоидные квантовые точки AgInS<sub>2</sub> с оболочкой из меркаптопропионовой кислоты формируют гетеропереход, а декорирование наностержней оксида цинка коллоидными квантовыми точками обеспечивает сенсбилизацию оксида цинка к облучению в видимой области. Сенсбилизация наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками AgInS<sub>2</sub> обеспечила газочувствительность к парам изопропилового спирта при комнатной температуре в условиях освещения с пиковой длиной волны 460 нм.

PACS: 07.07.Df, 61.46.+w

УДК: 53.05, 539.232

Ключевые слова: наностержни, оксид цинка, коллоидные квантовые точки, газовые сенсоры, комнатная температура, облучение.

### ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры используются для обнаружения токсичных и взрывоопасных газов, контроля производственных процессов и качества окружающего воздуха, в медицинской диагностике. Существуют различные типы газовых сенсоров: оптические и фотоионизационные, электрохимические и термokatалитические, а также резистивные адсорбционные газовые сенсоры. Для конкретного применения предпочтительнее оказывается определенный тип сенсора. Так для персонального мониторинга качества окружающего воздуха предпочтительнее использование адсорбционных газовых сенсоров, которые отличаются невысокой себестоимостью и высоким газоаналитическим откликом, простой конструкцией и легкостью в миниатюризации. Однако газочувствительные слои таких адсорбционных сенсоров работают при повышенных температурах [1–4], что усложняет их интеграцию в портативные устройства (смартфон, часы и т.д.). В настоящее время активно изучают газочувствительность сенсорных материалов в условиях облучения для замены нагрева [5–8].

Целью данной работы являлось исследование возможности оптической активации газочувствительности сенсорного покрытия из наностержней оксида цинка для снижения рабочей температуры.

Выбор оксида цинка, как базового материала, был обусловлен возможностью синтезировать наностержни гидротермальным методом при невысоких температурах (< 100°C) и приемлемых скоростях роста. Покрытие из наностержней оксида цинка обладает хорошей газочувствительностью, при этом в отличие от наночастиц со сходным диаметром, наностержни ZnO обладают лучшими транспортными свойствами, что улучшает быстродействие газовых сенсоров.

Для оптической активации газочувствительности наностержней оксида цинка в работе исследуются два подхода. Поскольку ширина запрещенной зоны наностержней ZnO составляет около 3.3 эВ, облучение наностержней для генерации электрон-дырочных пар осуществлялось с помощью ультрафиолетового (УФ) светодиода [9]. Для снижения энергопотребления светодиода напряжение питания подавалось на светодиод в импульсном режиме с вариацией коэффициента заполнения импульсов.

Чтобы обеспечить газочувствительность широкозонных оксидов металлов при облучении в видимой области спектра, чувствительные слои сенсбилизуют более узкозонными полупроводниками, например CdSe [10], CdS [11], PbS [12, 13], g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [14], rGO [15]. В данной работе для сенсбилизации наностержней ZnO к облучению в видимом диапазоне

\* a.a.ryabko93@yandex.ru

† vamoshnikov@mail.ru

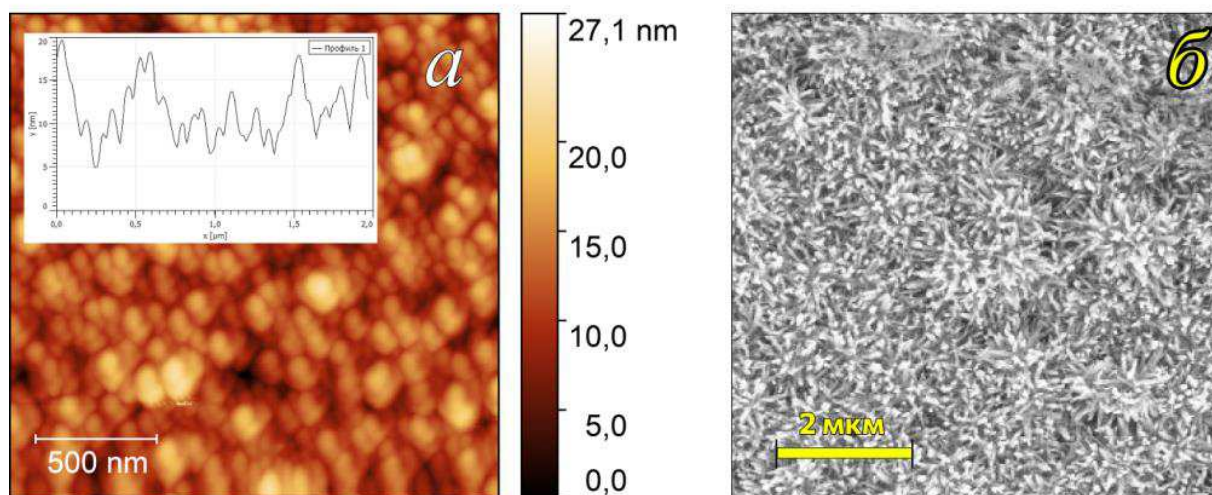


Рис. 1. Морфология покрытий ZnO: *a* — АСМ-изображение типичного затравочного слоя ZnO, полученного методом ультразвукового спрей-пиролиза; *б* — РЭМ-изображение типичного покрытия из наностержней ZnO на керамической подложке, полученного методом низкотемпературного гидротермального синтеза

использовались коллоидные квантовые точки (ККТ)  $\text{AgInS}_2$  [16]. В работе также была исследована газочувствительность наностержней в условиях нагрева и комбинированном воздействии нагрева и ультрафиолетового облучения.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наностержни оксида цинка формировались на керамических подложках со встречно-штыревыми электродами по двухстадийной методике [17, 18], состоящей из этапов ультразвукового спрей-пиролиза для формирования затравочного слоя и низкотемпературного гидротермального синтеза наностержней. Морфология образцов исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Так на рис. 1, *a* представлено АСМ-изображение типичного затравочного слоя ZnO, а на рис. 1, *б* РЭМ-изображение покрытия из наностержней ZnO на керамической подложке.

Использование воздействия акустических волн ультразвуковой частоты обеспечивает однородность капель аэрозоля по размерам и, соответственно, однородность кристаллитов пленки. Растущие из затравочных центров нанокристаллы имеют малый диаметр, сопоставимый с толщиной обедненного слоя при адсорбции ионов кислорода, а форма нанокристаллов в виде стержней обеспечивает большую площадь поверхности.

Сенсибилизация наностержней ZnO ККТ  $\text{AgInS}_2$ , стабилизированных 3-меркаптопропионовой кислотой, проводилась методом центрифугирования водного золь.

В качестве источника облучения наностержней ZnO

использовался ультрафиолетовый светодиод с пиковой длиной волны  $\sim 370$  нм, которая соответствует краю поглощения наноструктурированного слоя ZnO (рис. 2), и мощностью 1 Вт. Потребляемая мощность ультрафиолетового светодиода контролировалась путем изменения коэффициента заполнения импульсов подаваемого на ультрафиолетовый светодиод напряжения ( $D = \tau/T$ , где  $\tau$  — длительность, а  $T$  — период импульсов) со значением периода импульсов около 2 мс, что значительно меньше времени отклика сенсорного слоя на УФ облучение.

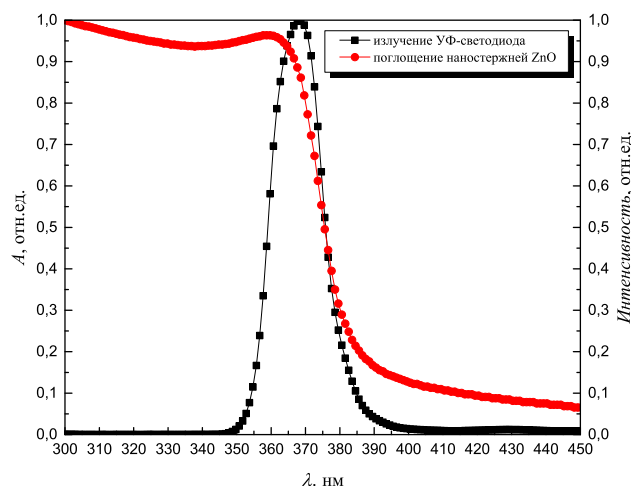


Рис. 2. Спектр оптической плотности наноструктурированного слоя ZnO и спектр излучения ультрафиолетового светодиода

Для облучения сенсибилизированных наностержней ZnO ККТ  $\text{AgInS}_2$  из стандартных светодиодов в ка-

честве источника облучения был выбран синий светодиод с пиковой длиной волны 460 нм (с потребляемой мощностью 70 мВт) из-за наибольшего перекрытия спектра люминесценции со спектром поглощения ККТ  $\text{AgInS}_2$  (рис. 3).

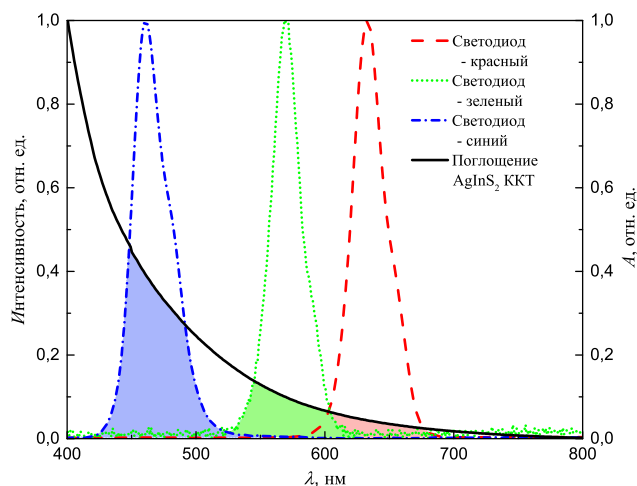


Рис. 3. Спектры люминесценции светодиодов и спектр поглощения (оптической плотности) ККТ  $\text{AgInS}_2$

В качестве анализируемого газа использовались пары изопропилового спирта, которые действуют как газ-восстановитель, то есть приводят при адсорбции к уменьшению сопротивления сенсорного слоя на основе наноструктурированного  $\text{ZnO}$ . Концентрация паров изопропилового спирта задавалась с помощью смешивания потока воздуха-разбавителя и потока с парами изопропилового спирта, полученного в результате пропускания потока воздуха через барботер.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Исследование газочувствительности при УФ-облучении и при одновременном нагреве и УФ-облучении.

Газочувствительность наностержней  $\text{ZnO}$  при облучении ультрафиолетовым светодиодом исследовалась с использованием паров изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppт. Изменение сопротивления покрытия при циклическом воздействии паров и вариации коэффициента заполнения импульсов подаваемого на ультрафиолетовый светодиод напряжения ( $D = 1, 0.4$  и  $0.1$ ) представлено на рис. 4.

Как видно из рисунка, уменьшение коэффициента заполнения импульсов  $D$  до  $0.1$  приводит к незначительному уменьшению отклика в 1.2 раза. Таким образом, ультрафиолетовое облучение обеспечивает газочувствительность наностержней в условиях невысокой интенсивности облучения УФ-светодиодом.

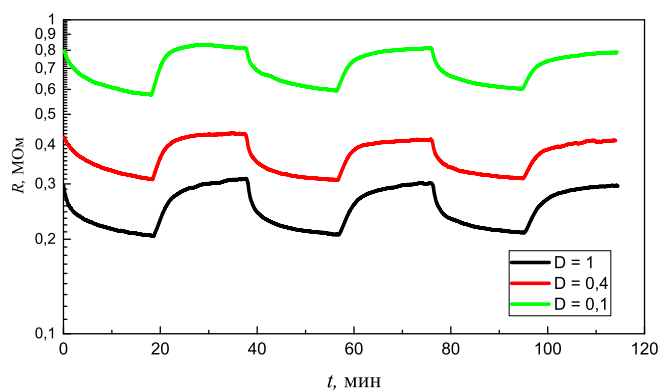


Рис. 4. Отклик на воздействие паров изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppт при облучении с различным коэффициентом заполнения импульсов напряжения питания УФ-светодиода

Сравнение отклика при УФ-облучении, нагреве и одновременном нагреве и УФ-облучении показаны на рис. 5.

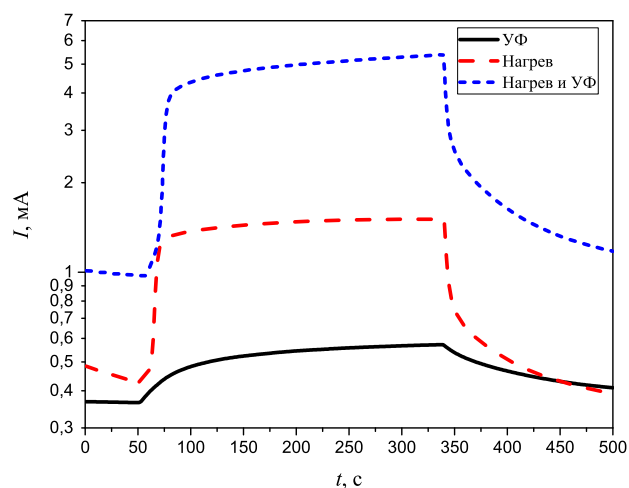


Рис. 5. Газочувствительный отклик наноструктурированного покрытия  $\text{ZnO}$  на 1000 ppт паров изопропилового спирта в условиях УФ облучения (при комнатной температуре), в условиях нагрева  $150^\circ\text{C}$  и при комбинированном воздействии УФ облучения и нагрева

Как видно, значения отклика наноструктурированного слоя  $\text{ZnO}$  составили 1.5, 3.5, 5.5, соответственно. То есть, ультрафиолетовое облучение обеспечивает наименьший отклик образца на целевой газ, а комбинированное воздействие нагрева и облучения обеспечивает наибольший отклик.

Таким образом, ультрафиолетовое облучение (с длиной волны  $\sim 370$  нм) покрытия наностержней в импульсном режиме снижает энергопотребление УФ-источника и обеспечивает газоаналитический отклик наностержней  $\text{ZnO}$  на пары изопропилового спирта.

При этом одновременный нагрев и УФ-облучение приводят к дополнительному увеличению газочувствительности.

## 2.2. Исследование газочувствительности покрытия из наностержней ZnO при сенсibilизации коллоидными квантовыми точками AgInS<sub>2</sub>

При формировании гетероперехода между наностержнями оксида цинка и ККТ AgInS<sub>2</sub> с оболочкой из молекул меркаптопропионовой кислоты и с учетом фоточувствительности ККТ к видимому свету возникает возможность активации газочувствительных слоев без нагрева оптическим способом. Была сформирована структура, состоящая из стеклянной подложки с прозрачным электродом на основе оксида олова, легированного фтором, и покрытий из наностержней ZnO и слоя из ККТ AgInS<sub>2</sub>. Ток короткого замыкания структуры при облучении (рис. 6) измерялся с помощью прижимных золотых контактов.

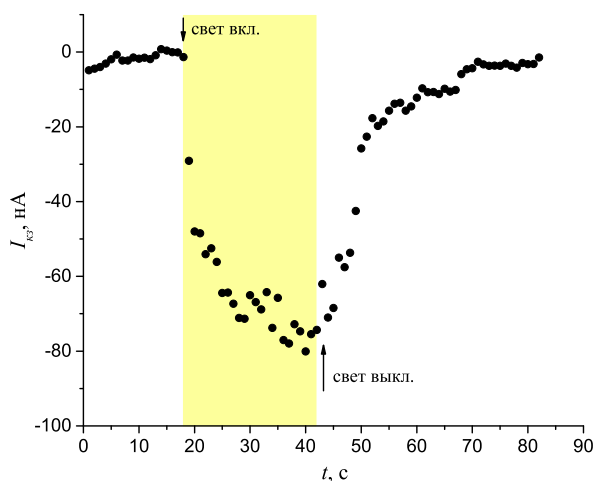


Рис. 6. Регистрация тока короткого замыкания ФТО/НС ZnO/ККТ AgInS<sub>2</sub> при облучении люминесцентной лампой

Как видно из рис. 6, облучение структуры приводит к генерации тока короткого замыкания, что свидетельствует об образовании гетероперехода. Следовательно, ККТ AgInS<sub>2</sub> могут быть использованы для фотосенсibilизации наностержней ZnO.

Регистрация фотоотклика сенсibilизированных наностержней ZnO при облучении синим светодиодом представлена на рис. 7, а исследование газочувствительности сенсibilизированного покрытия из наностержней ZnO на пары изопропилового спирта при комнатной температуре и облучении синим светодиодом — на рис. 8.

Как видно из рис. 7, наностержни ZnO демонстрируют фотоотклик на облучение синего светодиода, который обусловлен собственными дефектами. А сенсibilизация наностержней ZnO коллоидными точками

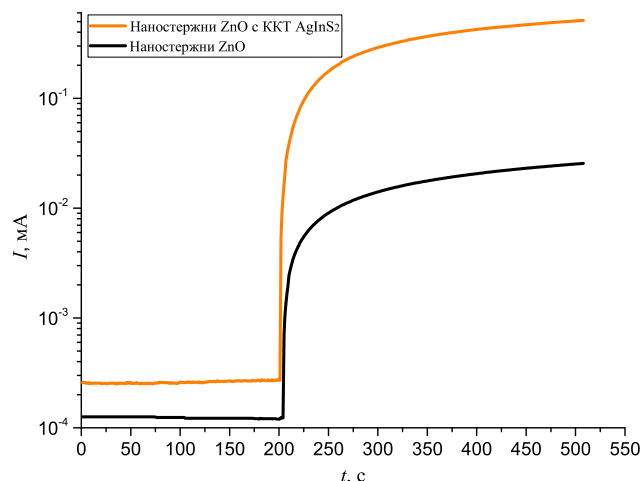


Рис. 7. Ток через покрытие из наностержней ZnO до и после декорирования ККТ AgInS<sub>2</sub> при облучении синим светодиодом (460 нм). Облучение включается с 200-й с

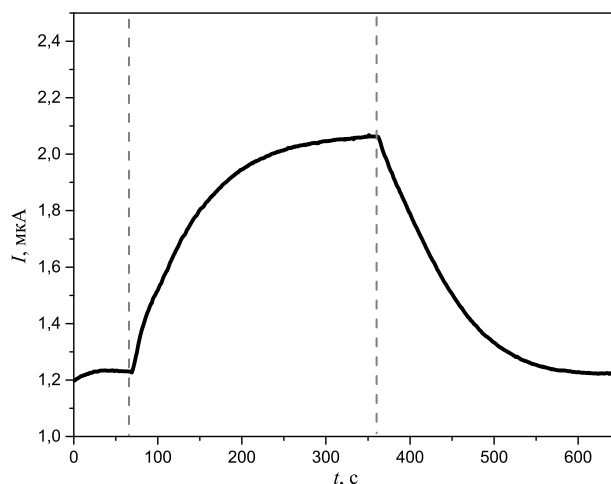


Рис. 8. Временная зависимость протекающего через покрытие из наностержней ZnO, сенсibilизированных ККТ AgInS<sub>2</sub>, тока при воздействии паров изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm

AgInS<sub>2</sub> приводит к увеличению фотоотклика. Это обусловлено тем, что облучение структуры обеспечивает генерацию электрон-дырочных пар преимущественно в ККТ AgInS<sub>2</sub>, а разделение электрон-дырочных пар на границе гетероперехода ZnO/AgInS<sub>2</sub> приводит к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости наностержней ZnO. Увеличение темновой проводимости сенсibilизированных наностержней ZnO относительно наностержней без ККТ может быть связано с возникновением дополнительных токопроводящих путей между наностержнями, за счет встраивания ККТ AgInS<sub>2</sub> у основания наностержней, где расстояние между ними минимально.

Из рис. 8 видно, что сенсibilизация наностерж-

ней ZnO к видимому облучению обеспечивает газоаналитический отклик без нагрева при комнатной температуре. Появление газоаналитического отклика обусловлено увеличением концентрации электронов в зоне проводимости наностержней ZnO, обеспечивающих адсорбцию кислорода в виде заряженных ионов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы было обнаружено, что газочувствительные сенсоры на основе встречно-штыревых электродов с чувствительным слоем из кристаллических наностержней оксида цинка, полученных по разработанной методике, обладают способностью анализировать восстанавливающие газы при рабочих комнатных температурах с использованием ультрафиоле-

тового светодиода 365 нм с существенным уменьшением коэффициента заполнения импульсов напряжения питания светодиода вплоть до 0.1 (при периоде  $T = 2$  мс).

Обнаружена принципиальная возможность использования комбинированного воздействия температуры и ультрафиолетового излучения для реализации адсорбционных газовых сенсоров нового поколения, работающих при пониженных температурах с повышенной стабильностью.

Модификация покрытия из наностержней оксида цинка коллоидными нанокристаллами  $\text{AgInS}_2$  обеспечила газоаналитический отклик структуры при комнатной температуре на пары изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm в условиях освещения синим светодиодом.

- [1] Karpova S.S., Moshnikov V.A., Mjakin S.V., Kolovangina E.S. // Semiconductors. 2013. **47**. P. 392.
- [2] Karpova, S.S., Moshnikov, V.A., Maksimov, A.I., Mjakin S.V., Kazantseva N.E. // Semiconductors. 2013. **47**. P. 1026.
- [3] Bobkov, A.; Varezchnikov, A.; Plugin, I.; Fedorov, F.S.; Trouillet, V.; Geckle, U.; Sommer, M.; Goffman, V.; Moshnikov, V.; Sysoev, V. // Sensors. 2019. **19**. P. 4265.
- [4] Anikina M.A., Ryabko A.A., Nalimova S.S., Maximov A.I. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. **1851**. P. 012010.
- [5] Ilin A.S., Ikim M.I., Forsh P.A., Belysheva T.V., Martyshov M.N., Kashkaro P.K., Trakhtenberg L.I. // Scientific Reports. 2017. **7**, N 1. P. 1.
- [6] Ho Y. H., Huang W. S., Chang H. C., Wei P. K., Sheen H. J., & Tian W. C. // Applied Physics Letters. 2015. **106**(??), P.183103.
- [7] Forsh E.A., Abakumov A.M., Zaytsev V.B., Konstantinova E.A., Forsh P.A., Rumyantseva M.N., Kashkaro P.K. // Thin Solid Films. 2015. **595**. P. 25.
- [8] Tian H., Fan H., Dong G., Ma L. Ma J. // RSC Adv. 2016. **6**, P.109091
- [9] Ryabko A.A., Nalimova S.S., Maximov A.I., Moshnikov V.A. // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2021, 2021. 9396166. P. 1180.
- [10] Chizhov A., Rumyantseva M., Vasiliev R., Filatov D., Drozdov K., Krylov I., Abakumov A., Gaskov A. // Sens. Act. B. 2014. **205**. P. 305.
- [11] Li H., Yoon J., Lee C., Lim K., Yoon J., Lee J. // Sens. Act. B. 2018. **255**. P. 2963.
- [12] Zhang D., Dong G., Cao Y., Zhang Y. // J. Colloid and Interface Sci. 2018. **528**. P. 184.
- [13] Chen R., Wang J., Xia Y., Xiang L. // Sens. Act. B. 2017. **255**. P. 2538.
- [14] Wang H., Bai J., Dai M., Liu K., Liu Y., Zhou L., Liu F., Liu F., Gao Y., Yan X., et al. // Sens. Act. B. 2020. **304**. P. 127287.
- [15] Geng X., You J., Wang J., Zhang C. // Mater. Chem. Phys. 2017. **191**. P. 114.
- [16] Ryabko A.A., Korepanov O.A., Bobkov A.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2021. **2086**(1). P. 012034.
- [17] Рябко А.А., Максимов А.И., Мошников В.А. // Вестник НовГУ. 2017. **6**, № 104. С. 32.
- [18] Ryabko A.A., Maximov A.I., Verbitskii V.N., Levitskii V.S., Moshnikov V.A., Terukov E.I. // Semiconductors. 2020. **54**, N 11. P. 1496.

## Light-activation of the gas sensitivity of ZnO nanorods to reduce the operating temperature of sensors

A.A. Ryabko<sup>a</sup>, V.A. Moshnikov<sup>b</sup>

<sup>1</sup>Department of Micro- and Nanoelectronics, Faculty of Electronics, Electrotechnical University "LETI" St. Petersburg 197022, Russia

E-mail: <sup>a</sup>a.a.ryabko93@yandex.ru, <sup>b</sup>vamoshnikov@mail.ru

A study of sensor coatings based on zinc oxide nanorods with activation of gas sensitivity to isopropyl alcohol vapor by irradiation in the ultraviolet and visible regions of the spectrum is presented. It is shown that irradiation with an ultraviolet LED with a peak wavelength of 370 nm ensures the gas sensitivity of the sensor coating to isopropyl alcohol vapor at room temperature. Reducing the power consumption of the LED to 100 mW by increasing the duty cycle of the supplied voltage at a pulse period of 2 ms leads to an insignificant decrease in sensitivity. It has also been shown that the combination of heating up to 150°C with ultraviolet irradiation of the sensor coating leads to an increase in response. To activate gas sensitivity in the visible range, zinc oxide nanorods

were decorated with colloidal AgInS<sub>2</sub> quantum dots. It has been shown that zinc oxide and colloidal AgInS<sub>2</sub> quantum dots with a shell of mercaptopropionic acid form a heterojunction, and decoration of zinc oxide nanorods with colloidal quantum dots provides sensitization of zinc oxide to irradiation in the visible region. Sensitization of ZnO nanorods with colloidal AgInS<sub>2</sub> quantum dots provided gas sensitivity to isopropyl alcohol vapor at room temperature under illumination with a peak wavelength of 460 nm.

PACS: 07.07.Df, 61.46.+w.

*Keywords:* nanorods, zinc oxide, colloidal quantum dots, gas sensors, room temperature, irradiation

*Received 20 May 2022.*

#### **Сведения об авторах**

1. Рябко Андрей Андреевич — мл. науч. сотрудник; e-mail: a.a.ryabko93@yandex.ru.
  2. Мошников Вячеслав Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: vamoshnikov@mail.ru.
-