

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

Газочувствительные характеристики маломощных полупроводниковых газовых сенсоров при воздействии CO и H₂

И.А. Таратын^{1,2}, О.Г. Реутская^{1,2}, Г.Г. Горюх³, И.В. Сердюк⁴, В.С. Федосенко³

¹Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь

²Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов,
ул. Лейтенанта Кижеватова, 86-2, г. Минск 220024, Беларусь

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск 220013, Беларусь

⁴ОАО «Авангард»,
Кондратьевский пр-т, 72, г. Санкт-Петербург 195271, Россия

Поступила 05.02.2024

Принята к печати 11.03.2024

В связи с жёсткими требованиями по определению концентрации газов в рабочей среде является актуальной разработка полупроводниковых сенсоров для обеспечения оперативного реагирования и безопасности персонала в промышленных и бытовых помещениях. Целью работы являлось исследование газочувствительных и динамических характеристик высокочувствительных маломощных сенсоров, изготовленных на тонких нанопористых подложках с газочувствительными слоями из полупроводниковых оксидов металлов. В этой связи разработана конструкция полупроводникового газового сенсора на подложке из анодного оксида алюминия. Изготовлены датчики с газочувствительными слоями из полупроводниковых оксидов металлов, полученных методом осаждения из водных растворов с последующим отжигом, на основе In₂O₃+Ga₂O₃, In₂O₃+SnO₂ и SnO₂+Pd, нанесённых на измерительные электроды сенсоров. Проведённые исследования газочувствительных характеристик показали, что максимальной чувствительностью, около 85 %, и высоким быстродействием к воздействию 10 ppm H₂ при 410 °C обладают сенсоры с плёнками из SnO₂ с добавлением наночастиц Pd. Наибольшая чувствительность сенсора – 250 % при воздействии 10 ppm CO и температуре 220 °C достигнута при использовании In₂O₃+SnO₂, время срабатывания τ_{90} составило 5 с, тогда как чувствительность In₂O₃+Ga₂O₃ и SnO₂+Pd была на уровне 30–50 % при 410–420 °C. Меньшую чувствительность к воздействию водорода показали полупроводниковые оксиды металлов In₂O₃+Ga₂O₃ (70 % при 420 °C) и In₂O₃+SnO₂ (30 % при 250 °C) при времени срабатывания $\tau_{90} = 20$ с. Подаваемая мощность на нагреватели сенсоров во всех режимах измерений составляла 28–60 мВт. Полупроводниковые газовые сенсоры с низким энергопотреблением могут быть использованы при разработке систем, обеспечивающих контроль концентрации оксида углерода в рабочей зоне, а также обнаружения ранних стадий возгорания.

Ключевые слова: полупроводниковые оксиды металлов, полупроводниковый газовый сенсор, анодный оксид алюминия

Адрес для переписки:

Реутская О.Г.
Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Address for correspondence:

Reutskaya O.G.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Для цитирования:

И.А. Таратын, О.Г. Реутская, Г.Г. Горюх, И.В. Сердюк, В.С. Федосенко.
Газочувствительные характеристики маломощных полупроводниковых газовых сенсоров при воздействии CO и H₂.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 18–29.

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

For citation:

Taratyn I, Reutskaya O, Gorokh G, Serdyuk I, Fedosenko V.
Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and H₂.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and H₂

I. Taratyn^{1,2}, O. Reutskaya^{1,2}, G. Gorokh³, I. Serdyuk⁴, V. Fedosenko³

¹*Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus*

²*OJSC "Minsk Research Institute of Radiomaterials"
Lieutenant Kizhevatsky str., 86-2, Minsk 220024, Belarus*

³*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Brovki str., 6, Minsk 220013, Belarus*

⁴*JSC "Avangard",
Kondratievsky Ave., 72, St. Petersburg 195271, Russia*

Received 05.02.2024

Accepted for publication 11.03.2024

Abstract

Strict requirements for determining of gases concentration in the working environment it is relevant to develop of semiconductor sensors which provide rapid response and safety of personnel in industrial and domestic premises. The aim of the work was to study gas-sensitive and dynamic characteristics of high-sensitive low-power sensors made on thin nanoporous substrates with gas-sensitive layers of semiconductor metal oxides. The low-power semiconductor gas sensor on the anodic alumina substrate has been developed. Sensors with gas-sensitive semiconductor metal oxide layers based on In₂O₃+Ga₂O₃, In₂O₃+SnO₂ and SnO₂+Pd deposited from aqueous solutions with subsequent firing on sensor information electrodes are manufactured. Studies of gas-sensitive characteristics have shown that sensors with SnO₂ films with the addition of Pd nanoparticles have maximum sensitivity of about 85 % and high response rate to 10 ppm H₂ at 410 °C. The maximum sensitivity of 250 % to 10 ppm CO at 220 °C was shown by films based on In₂O₃+SnO₂, the response time τ_{90} was 5 s, while the sensitivity of In₂O₃+Ga₂O₃ and SnO₂+Pd was 30–50 % at 410–420 °C. Semiconducting metal oxides In₂O₃+Ga₂O₃ (70 % at 420 °C) and In₂O₃+SnO₂ (30 % at 250 °C) showed lower sensitivity to hydrogen, with response time $\tau_{90} = 20$ s. The sensors power consumption in all measurements was 28–60 mW. Semiconductor gas sensors with low energy consumption can be used in the systems development that monitor the carbon monoxide concentration in the work area, as well as detect ignition's early stages.

Keywords: semiconductor metal oxides, semiconductor gas sensor, anodic aluminum oxide

Адрес для переписки:

Реутская О.Г.
Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск 220013, Беларусь
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Address for correspondence:

Reutskaya O.G.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Для цитирования:

И.А. Таратын, О.Г. Реутская, Г.Г. Горох, И.В. Сердюк, В.С. Федосенко.
Газочувствительные характеристики маломощных
полупроводниковых газовых сенсоров при воздействии CO и H₂.
Приборы и методы измерений.
2024. Т. 15. № 1. С. 18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

For citation:

Taratyn I, Reutskaya O, Gorokh G, Serdyuk I, Fedosenko V.
Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas
Sensors to CO and H₂.
Devices and Methods of Measurements.
2024;15(1):18–29.
DOI: 10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29

Введение

Среди всего многообразия сенсоров в современной аналитической аппаратуре особое место занимают полупроводниковые газовые сенсоры, принцип действия которых основан на способности оксидов, таких как Ga_2O_3 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , MoO_3 , WO_3 и др., изменять свои электрофизические характеристики в результате механизмов адсорбции-десорбции, протекающих на их поверхности при взаимодействии с газовой средой [1–3]. В случае применения полупроводников *n*-типа (SnO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , WO_3 и др.) при адсорбции донорных газов их проводимость увеличивается [4–6]. Для *n*-полупроводников типичными донорами являются газы-восстановители H_2 , CO . Легирование плёнок SnO_2 каталитически активными металлами (Pt, Pd, Ag) ведёт к увеличению чувствительности к CO , H_2 , CH_4 [7–9]. Для достижения высокой чувствительности сенсоров применяют также газочувствительные слои следующего состава: $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$, SnO_2-WO_3 , $\text{SnO}_2-\text{MoO}_3$, $\text{MoO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др., которые характеризуются долговременной стабильностью выходных параметров [10–12]. Изменяя состав и режимы термообработки металлооксидных композитов можно оказывать влияние на морфологию, свойства [13, 14], размер зёрен и удельную поверхность, что позволяет улучшить чувствительность сенсоров при воздействии определённых типов газов [15]. Повышение чувствительности полупроводниковых оксидов металлов достигается путём их наноструктурирования при нанесении на поверхность пористого анодного оксида алюминия (далее – АОА), обеспечивающего формирование однородных тонких плёнок. Заполнение упорядоченных матриц АОА, обладающих достаточной механической прочностью и упругостью [16, 17], полупроводниками оксидами металлов позволяет формировать наноструктурированные композитные плёнки с большой удельной поверхностью [18]. Использование таких плёнок на АОА в качестве чувствительных слоёв газовых сенсоров позволяет существенно улучшить рабочие характеристики сенсоров, способствует снижению их энергопотребления и обеспечивает высокую адгезию платины к подложке [19–21].

Большое влияние на рабочие параметры плёнок металлоксидов, кроме состава и легирующих добавок, оказывают методы их формирования, которые определяют толщину, морфологию и их состав [22, 23]. При адсорбции газов интегральные изменения электрофизических характеристик плёнки определяются процессами, происходящими на поверхности. Среди известных методов формирования многокомпонентных полупроводниковых оксидов металлов наиболее эффективными, обеспечивающими широкие возможности регулирования микроструктуры плёнок и многослойных композиций, являются методы жидкой химии – золь-гель, химическое осаждение, характеризующиеся простотой, дешевизной технологии, возможностью проводить синтез разнообразных плёночных систем различной толщины микроструктуры и состава [24–26]. Большое значение для эффективной и стабильной работы сенсоров имеют конструктивные решения, способные в полной мере реализовать достоинства и возможности используемых материалов, и главное, понизить энергопотребление в широком диапазоне рабочих температур. На практике найдено решение, способное комплексно решить эту проблему – использование в качестве основы, на которой изготавливают сенсор, подложки из АОА [27–29]. К достоинствам АОА относятся высокие электрофизические свойства, стабильные химические и механические характеристики [30]. Это позволяет использовать его как в качестве диэлектрической подложки для размещения конструктивных элементов, так и в качестве наноструктурированной матрицы для формирования чувствительного слоя путём заполнения пор газочувствительным материалом. Нанопористая структура АОА обеспечивает структурирование газочувствительных плёнок, многократное увеличение их активной поверхности и снижение потребляемой мощности [31, 32].

Целью работы явилось исследование газочувствительных и динамических характеристик полупроводниковых маломощных сенсоров, изготовленных на тонких нанопористых подложках из анодного оксида алюминия с газочувствительными слоями из полупроводниковых оксидов металлов на основе индия, олова, галлия и наночастиц

палладия при воздействии низких концентраций водорода и оксида углерода.

Конструктивно-технологические решения

В качестве подложки для маломощного полупроводникового газового сенсора использовали АОА толщиной 50 мкм. На основании проведённых расчётов, с точки зрения минимизации тепловых потерь, определены размеры конструктивных элементов сенсора. Кристалл устройства представляет собой подложку из пористого АОА. На нижней его стороне, размером $1,35 \times 1,35$ мм², в центральной области подложки, площадью 180×180 мкм², размещён платиновый нагреватель размером 140×140 мкм². На расстоянии 20 мкм от него

расположены Г-образные сквозные окна в подложке размером 440×130 мкм². Ширина проводников нагревателя составляет 30 мкм, зазор между ними – 5 мкм. Геометрическая форма и размеры нагревателя показаны на рисунке 1a. На обратной стороне подложки в центральной части кристалла, размером 180×180 мкм², расположены измерительные электроды напротив центральной части нагревателя (рисунок 1b). Данные элементы конструкции выполнены из платины шириной 30 мкм каждый, расстояние между ними 10 мкм. Соединительные проводники нагревателя, измерительных электродов, контактных площадок расположены на противоположных сторонах кристалла, зеркально друг к другу.

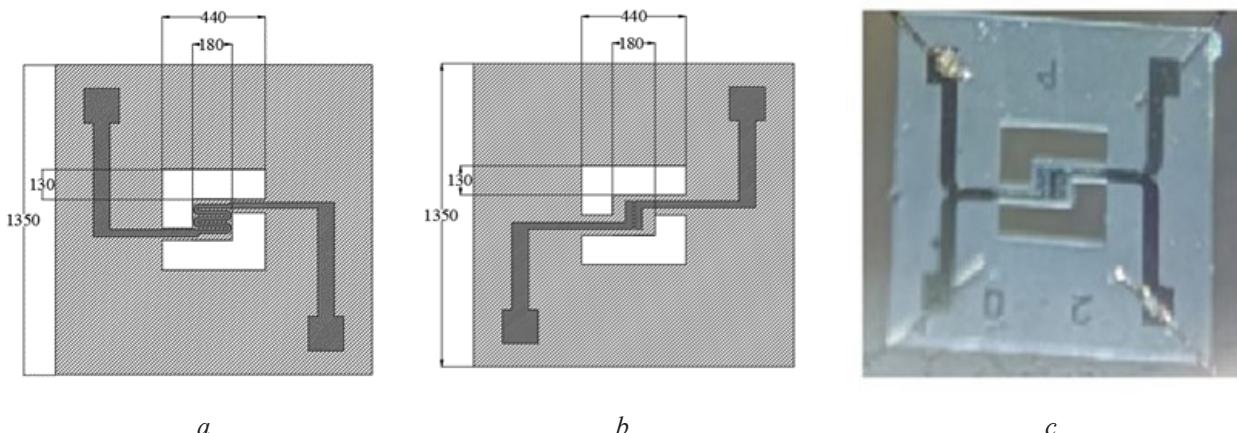


Рисунок 1 – Топология кристалла полупроводникового газового сенсора с указанием геометрических размеров: *a* – нагреватель; *b* – измерительные электроды; *c* – фотография кристалла, разваренного на гибкие проводники

Figure 1 – Topology of semiconductor gas sensor with its geometric dimensions: *a* – heater; *b* – measuring electrodes; *c* – photo of crystal boiled into flexible conductors

Подложки АОА получали путём электрохимического анодирования заготовок из фольги Al (99,99 %) размером 60×48 мм². Перед анодированием проводили химическую и механическую обработку заготовок. Сначала удаляли органические загрязнения бензином «Калоша» и сглаживали микронеровности на поверхности заготовок в растворе NaOH (10 % мас.) в течение 15–20 с. После чего осуществляли уплотнение фольги, механическое полирование поверхности и терморихтовку [32]. После обработки чистота поверхности алюминиевых заготовок соответствовала 12 классу.

Подготовленные полированные алюминиевые заготовки подвергали операции двухстороннего электрохимического анодирования

в водном растворе $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (6,3 % мас.) на глубину 5 мкм при напряжении 50 В с предварительной разверткой 1 В/с при температуре 14–16 °С. Скорость анодирования в этих условиях составляла 0,272 мкм/мин. Сформированный «жертвенный» слой АОА селективно удаляли в растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида [33, 34]. В результате этой операции на поверхности алюминия сохранился упорядоченный микрорельеф отпечатков оксидных ячеек «жертвенного» слоя оксида. Далее одну из сторон полученных заготовок закрывали слоем химически стойкого лака (далее – ХСЛ) толщиной около 15 мкм и сушили при комнатной температуре в течение 40 мин и в термокамере при

температуре 90 °С в течение 10 мин. Повторное одностороннее анодирование алюминиевой заготовки проводили в тех же электрохимических условиях, что и первое анодирование. Время анодирования составляло 245 мин. За это время на непокрытой лаком стороне формировался слой АОА толщиной 50±1 мкм. Электрические режимы анодирования задавали с помощью системного источника питания постоянного тока *Keysight N5752A*, регистрацию и мониторинг *in situ* параметров процесса проводили с помощью цифрового мультиметра *Keysight 34470A*, соединённого посредством USB-интерфейса с персональным компьютером с установленным программным обеспечением *Bench Vue*.

После формирования слоя АОА требуемой толщины с подложки удалили слой ХСЛ и селективно стравили оставшийся после анодирования слой алюминия в растворе следующего состава: CuCl₂ – 1,25 г/л, HCl – 1 л,

дистиллированная вода 158 мл/л при температуре 18–22 °С в течение 25 мин. Для очистки пористой структуры от загрязнений и корректировки пористости сформированную подложку последовательно обрабатали в HNO₃ (90 % мас.) при 18–20 °С в течение 1 мин и в растворе H₂SO₄ (20 % мас.) при 50 °С в течение 10 мин. Пористость оксида составляла около 18 %. Полученные подложки АОА промывали в дистиллированной воде, сушили при температуре 160 °С в течение 30 мин. Морфологию поверхности и поперечные сколы нанопористых подложек из АОА наблюдали в сканирующий электронный микроскоп *Hitachi S-806* при ускоряющем напряжении 20 кВ. На рисунке 2 приведены фотографии поверхности (рисунок 2a), поперечного сечения (рисунок 2b) и обратной стороны (рисунок 2c) нанопористой подложки из АОА, сформированной по описанному технологическому маршруту.

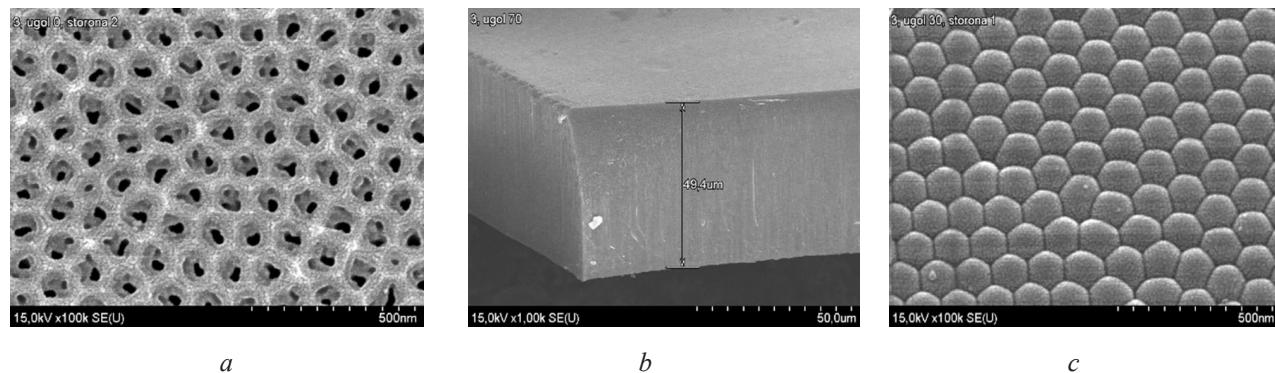


Рисунок 2 – Изображения подложки анодного оксида алюминия, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: *a* – поверхность 100^x увеличение; *b* – скол 1000^x увеличение; *c* – обратная сторона 100^x увеличение

Figure 2 – Scanning electron microscope images of the anodic aluminum oxide substrate: *a* – surface 100^x magnification; *b* – cross-section 1000^x magnification; *c* – bottom side 100^x magnification

Далее на подложку с двух сторон методом магнетронного осаждения с использованием вакуумной установки *Edwards ESM100* при рабочей мощности $W = 100$ Вт и давлении в рабочей камере $P = 5 \times 10^{-3}$ мбар наносили платину толщиной 300 нм. Затем проводили двухстороннюю фотолитографию и методом плазмохимического травления платины в атмосфере C₃F₈/N₂ формировали топологию нагревателя с одной стороны подложки, а с обратной стороны – топологию измерительных электродов и внешних контактных

площадок. Разделение подложки на отдельные кристаллы заданного размера и формирование в них сквозных отверстий осуществлялось одновременно жидкостным травлением АОА в H₃PO₄ (50 % мас.) при температуре 50 °С в течение 5 мин. На рисунке 1*c* показана фотография кристалла сенсора, разваренного на внешние контакты корпуса сенсора. До проведения испытаний были измерены вольтамперные характеристики и зависимости температуры нагрева кристалла от подаваемой мощности на нагреватель. Измерения

температуры осуществляли бесконтактным методом в пределах 200–550 °C стационарным высокоточным цифровым инфракрасным пирометром *IMPAC IPE* – 140 со спектральным диапазоном 3,9 мкм. Сопротивление нагревателей в отобранных для проведения испытаний сенсорах составляло $22,0 \pm 2,0$ Ом. На рисунке 3 представлена зависимость температуры сенсора от подаваемой мощности на нагреватель.

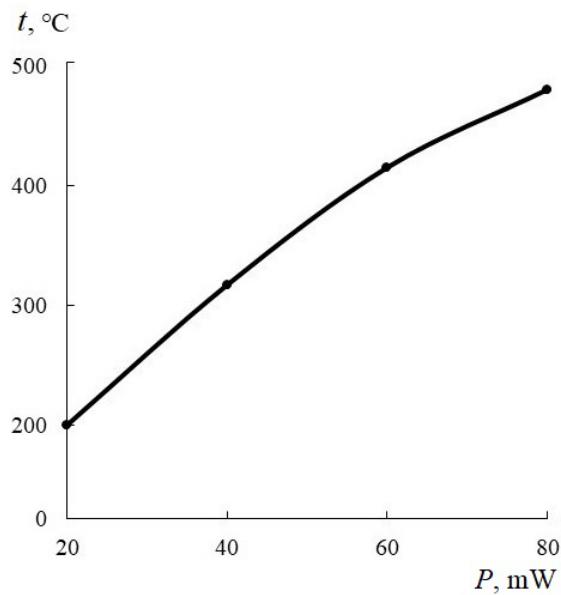


Рисунок 3 – Зависимость температуры кристалла сенсора от подаваемой на нагреватель мощности

Figure 3 – Dependence of sensor temperature on the supplied power to heater

В качестве газочувствительных слоёв использовали следующие составы оксидных композиций, широко используемых в сенсорике: $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ [35, 36]; $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ [37–39]; SnO_2+Pd [40–43]. Для получения индий–галлиевых оксидных композиций сначала готовили раствор нитратов этих металлов путём растворения 10 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ в 20 мл дистиллированной воды и 30 г $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ в 20 мл дистиллированной воды. Растворы смешивали, осаждение гидроксидов индия и олова осуществляли водным раствором NH_3 (30 % мас.) до значения $\text{pH} = 7,5$. Коллоидный раствор гидроксидов (золь), полученный после очистки от электролитов центрифугированием и химической активации в ультразвуковой ванне (2 мин) наносили дозами по 2 мкл на поверхность измерительных электродов при 70 °C. Каждый

нанесенный слой выдерживали при этой температуре в течение 20 с. Для получения однородных газочувствительных плёнок достаточной толщины (≈ 5 мкм) наносили до 10 слоёв, после чего кристаллы отжигали в муфельной печи при 700 °C в течение 40 мин.

Для формирования газочувствительного слоя на основе оксидной композиции $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ первоначально растворяли 30 г $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ в 20 мл дистиллированной воды и 15 г SnSO_4 в 30 мл водного раствора KOH (1 % мас.). Полученные растворы смешивали и доводили pH состава до значения 8 путём добавления раствора KOH (1 % мас.). Подготовку золя и его нанесение проводили по вышеописанной методике. Для получения однородных газочувствительных плёнок заданной толщины (≈ 7 мкм) наносили до 20 слоёв.

Оксид олова получали путём растворения 10 г SnCl_4 в 20 мл дистиллированной воды и добавления водного раствора аммиака (50 % мас.) до $\text{pH} = 8$. Полученную суспензию выдерживали 2 ч, затем гидроксид олова выделяли центрифугированием, отмывали от избытка электролитов и активировали в ультразвуковой ванне. После чего в суспензию добавляли 5 мл водного раствора PdCl_2 (5 % мас.). Приготовленный таким образом коллоидный раствор наносили на разогретую поверхность подложки (кристалла) капельным способом по 2 мкл. Промежуточную сушку слоёв проводили при $T = 100$ °C, для формирования газочувствительного слоя SnO_2+Pd плёнки отжигали при температуре $T = 700$ °C в течение 40 мин.

Исследование газочувствительных характеристик

Исследование газочувствительных характеристик полупроводниковых газовых сенсоров проводили при воздействии малых концентраций водорода и оксида углерода. Отклик химического сенсора к H_2 и CO исследовался при значениях потребляемой мощности в диапазоне от 28 мВт до 60 мВт, что обеспечивало температуру нагрева чувствительного элемента в диапазоне от 220 °C до 420 °C. Исследование характеристик химических сенсоров проводилось с использованием

экспериментального стенда, состоящего из газового баллона ГСО ПГС, редуктора БКО-25-МГ, газосмесительной установки *EAST-GAS*, измерителей температуры и влажности *TESTO 625*, измерителя газового потока. Газомразбавителем служил искусственный воздух (состав: N_2 – 79 %, O_2 – 21 %). Непосредственно измерения параметров сенсора проводились в составе модуля управления и первичной обработки, состоящего из источника питания (*Keysight N5752A*), цифрового мультиметра *Keysight 34470A*, нормирующего усилителя и микроконтроллера, обеспечивающего съём, усиление и передачу оцифрованного сигнала (протокол *UART*), а также отображение выходного сигнала на мониторе компьютера. Оперативный контроль за ходом эксперимента осуществлялся по информации, фиксируемой измерительными приборами, а также манометром и расходомерами газогенератора, которые передавалась на персональный компьютер. Повторный цикл измерений начинался с включения клапанов газогенератора в сочетании, обеспечивающем минимальное содержание исходного газа в газовой смеси. После предварительной прокачки смесь подавалась в измерительную ячейку. На основании информации, получаемой после проведения пяти циклов измерений и последующего усреднения данных, зафиксированных при одинаковых концентрациях газовой смеси, рассчитывалось значение сопротивления чувствительного слоя сенсора. Сенсорный отклик ($\Delta R = R_{gas} - R_{air}$) определялся как разность между сопротивлением сенсора при воздействии активного газа (R_{gas}) и сопротивлением сенсора в воздухе (R_{air}) при одном и том же значении мощности нагревателя. Чувствительность (сигнал) сенсора рассчитывалась как $S = (R_{gas}/R_{air}) \times 100\%$. Время срабатывания τ_{90} определялось от момента реакции сенсора при воздействии концентрации газа до времени достижения 90 % уровня стабильного значения сигнала.

На рисунке 4 приведены зависимости сигналов сенсоров с газочувствительным слоем $In_2O_3+Ga_2O_3$ от времени воздействия H_2 с концентрацией 10 ppm (рисунок 4a) $\tau_{90} = 10$ с и CO с концентрацией 10 ppm (рисунок 4b) за время $\tau_{90} = 30$ с при разной температуре кристалла сенсора. Время возврата при

воздействии водорода составляет 25–30 с, при воздействии оксида углерода 10–20 с.

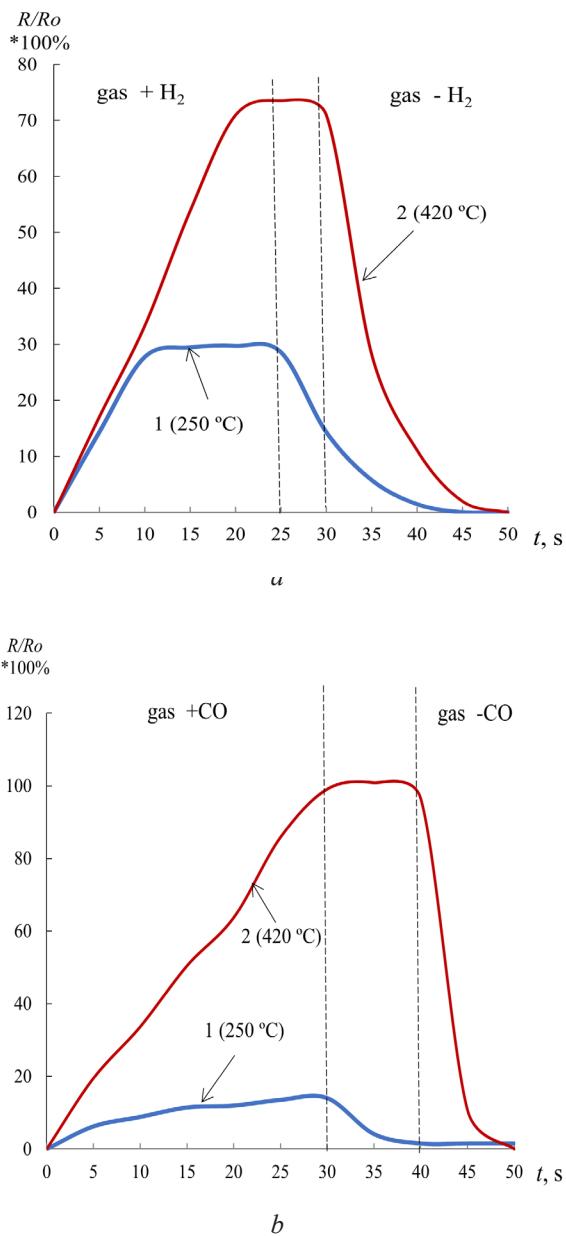


Рисунок 4 – Зависимость величины сигнала сенсора с газочувствительным слоем $In_2O_3+Ga_2O_3$ от времени воздействия газов с концентрацией 10 ppm: a – H_2 при температуре 250 °C (кривая 1) и 420 °C (кривая 2); b – CO при температуре 250 °C (кривая 1) и 420 °C (кривая 2)

Figure 4 – Dependence of sensor signal on exposure time with $In_2O_3+Ga_2O_3$ gas-sensitive layer to gases with concentration of 10 ppm: a – H_2 at 250 °C (curve 1) and 420 °C (curve 2); b – CO at 250 °C (curve 1) and 420 °C (curve 2)

Из полученных зависимостей следует, что на чувствительность сенсора на основе

$\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ при воздействии водорода и монооксида углерода с концентрацией 10 ppm решающее влияние оказывает температура, при этом максимальный сигнал сенсора 70 % к H_2 (рисунок 4a, кривая 2) достигается при температуре 420 °C и 80 % к CO (рисунок 4b, кривая 2) при температуре 420 °C, что соответствует потребляемой мощности на нагреватель 33 мВт и 60 мВт, соответственно. При температуре 250 °C (33 мВт) чувствительность к водороду составила всего 30 % (рисунок 4a,

кривая 1), а к CO – 10 % (рисунок 4b, кривая 1) при 250 °C (33 мВт). При этом для плёнок $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ зависимость чувствительности к CO от температуры имеет более выраженный характер.

На рисунке 5 приведены графики зависимости сигналов сенсоров с газочувствительным слоем SnO_2+Pd от времени воздействия H_2 с концентрацией 10 ppm (рисунок 5a) и CO с концентрацией 10 ppm (рисунок 5b) при разной температуре кристалла сенсора.

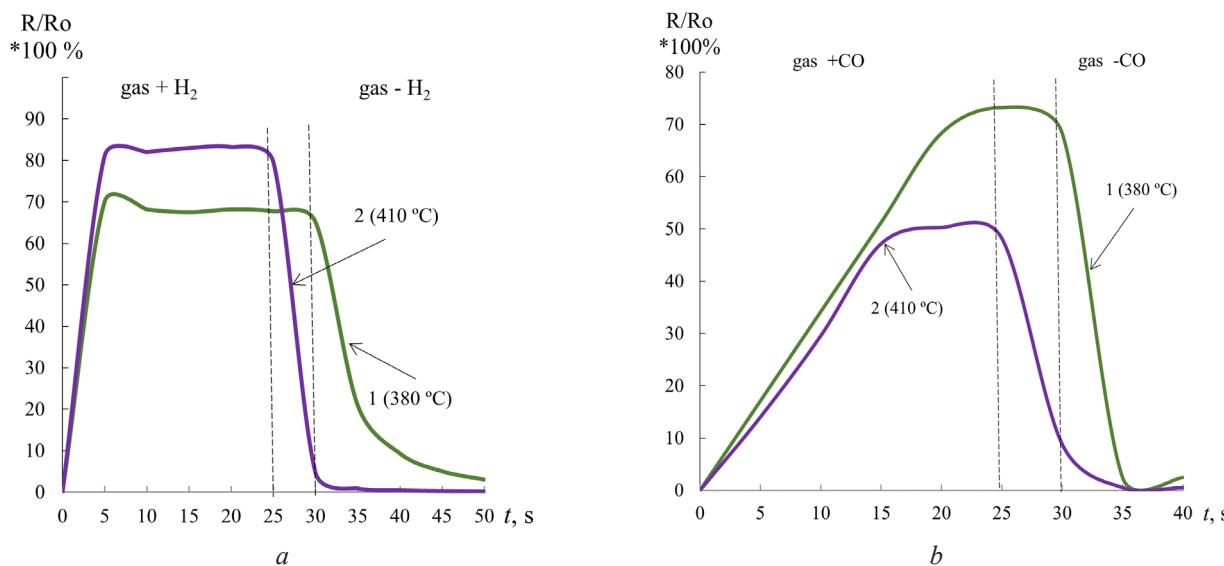


Рисунок 5 – Зависимость величины сигнала сенсора с газочувствительным слоем SnO_2+Pd от времени воздействия газов с концентрацией 10 ppm: *a* – H_2 при температуре 380 °C (кривая 1) и 410 °C (кривая 2); *b* – CO при температуре 380 °C (кривая 1) и 410 °C (кривая 2)

Figure 5 – Dependence of sensor signal on exposure time with SnO_2+Pd gas-sensitive layer to gases with concentration of 10 ppm: *a* – H_2 at 380 °C (curve 1) and at 410 °C (curve 2); *b* – CO at 380 °C (curve 1) and at 410 °C (curve 2)

Максимальное значение сигнала сенсора на основе оксида олова и палладия при воздействии H_2 с концентрацией 10 ppm составило 85 % при температуре 410 °C и подаваемой мощности на нагреватель 57 мВт (рисунок 5a, кривая 2). При несколько меньшей температуре, около 380 °C (54 мВт), значение сигнала такого сенсора уже равно 67 % (рисунок 5a, кривая 1). При этом время срабатывания составляет $\tau_{90}=5$ с. Чувствительность к CO достигает максимального значения только через 20–25 с, и её величина составляет 70 % при температуре 380 °C (54 мВт). При температуре 410 °C (57 мВт) чувствительность сенсора принимает значение 45 % при $\tau_{90}=25$ с. Время возврата

при воздействии водорода и оксида углерода составляет 10–20 с. Большое влияние на сенсорные свойства тонких плёнок, в том числе и на SnO_2 , оказывает морфология, так как вклад поверхности в изменение электрофизических характеристик при адсорбции газов является определяющим.

На рисунке 6 представлены зависимости сигналов сенсора с газочувствительным слоем из полупроводниковых металлоксидов $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ от времени воздействия детектируемых газов.

Сигнал сенсора с газочувствительным слоем на основе композиции $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ при воздействии CO с концентрацией 10 ppm

при температуре 220 °C (28 мВт) составил 150 % в течение 5 с, но продолжал расти в течение 30 с после подачи газа и достиг 250 % (рисунок 6, кривая 2). При воздействии H₂ с концентрацией 10 ppm при температуре 220 °C (28 мВт) чувствительность составила всего около 30 % (рисунок 6, кривая 1). Достигнутая мощность потребления 28 мВт, необходимая для поддержания непрерывной температуры газочувствительного слоя полупроводникового сенсора на уровне 220 °C, может быть значительно уменьшена до единиц милливатт при использовании режима импульсного нагрева [44, 45].

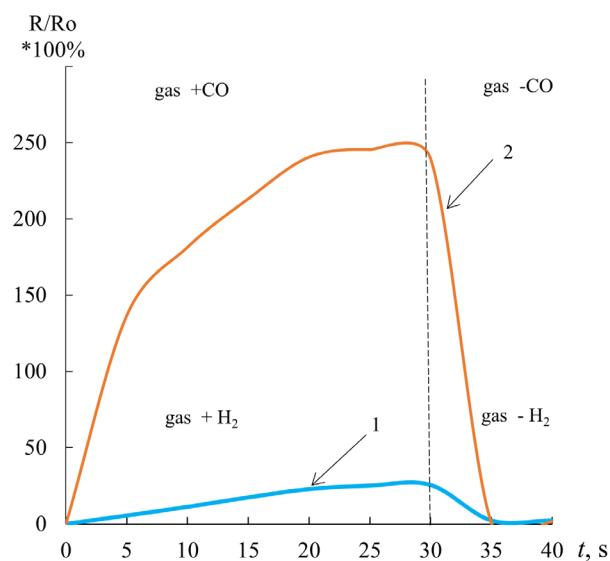


Рисунок 6 – Зависимость сигнала сенсора с газо-чувствительным слоем In₂O₃+SnO₂ от времени воздействия газов с концентрацией 10 ppm: H₂ при температуре 220 °C (кривая 1), CO при температуре 220 °C (кривая 2).

Figure 6 – Dependence of sensor signal on exposure time with In₂O₃+SnO₂ gas-sensitive layer to 10 ppm: H₂ at 220 °C (curve 1), CO at 220 °C (curve 2)

При сравнении результатов исследований характеристик газовых сенсоров с газо-чувствительными слоями из смешанных полупроводниковых оксидов металлов (рисунок 7), обнаружено, что максимальной чувствительностью к водороду обладают сенсоры с плёнками из SnO₂ содержащими микр- и наночастицы Pd (85 % при 410 °C) (рисунок 7a). Эти же плёнки характеризуются высокой скоростью реакции при воздействии водорода ($\tau_{90} = 5$ с).

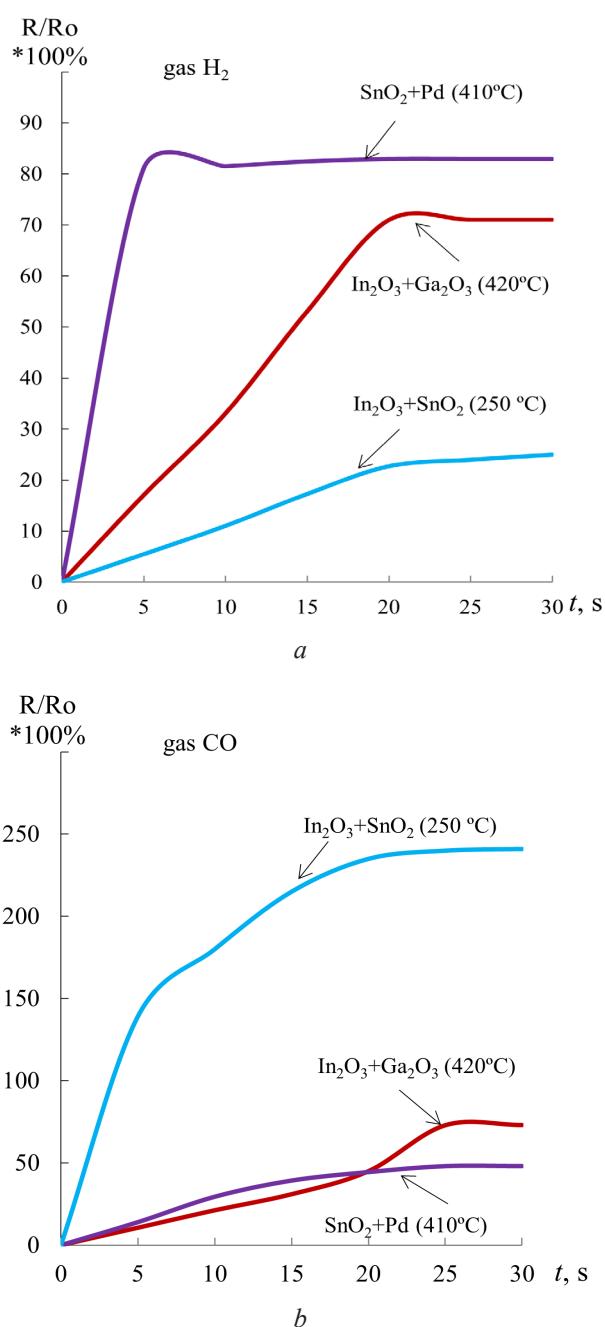


Рисунок 7 – Зависимость сигнала сенсора с газо-чувствительным слоем In₂O₃+Ga₂O₃, In₂O₃+SnO₂ и SnO₂+Pd от времени воздействия газов: а – H₂ с концентрацией 10 ppm; б – CO с концентрацией 10 ppm

Figure 7 – Dependence of sensor signal on exposure time with a gas-sensitive layers In₂O₃+Ga₂O₃, In₂O₃+SnO₂ and SnO₂+Pd: a – H₂ with the concentration 10 ppm; b – CO with the concentration 10 ppm

Меньшую чувствительность к водороду показали полупроводниковые соединения In₂O₃+Ga₂O₃ (70 % при 420 °C) и In₂O₃+SnO₂ (30 %

при 220 °C) при $\tau_{90} = 20$ с. Сигнал сенсора при воздействии монооксида углерода представлен на рисунке 7b. Максимальную чувствительность 250 % при 220 °C показали сенсоры с плёнками на основе $In_2O_3+SnO_2$ за время $\tau_{90} = 30$ с, тогда как чувствительность $In_2O_3+Ga_2O_3$ и SnO_2+Pd была на уровне 30–50 % при 410–420 °C.

Заключение

Разработана конструкция и технология получения полупроводниковых газовых сенсоров с низким энергопотреблением на основе оксида алюминия толщиной 50 ± 1 мкм, что позволяет с высокой чувствительностью детектировать воздействие монооксида углерода и водорода в воздушной среде с концентрациями 10 ppm. Приведены результаты экспериментальных исследований. Определён рабочий диапазон температур, который составил 220–420 °C. Быстродействие сенсоров с учётом типа газа и газочувствительного слоя определяется в диапазоне от 5 с до 20 с при мощности потребления от 28 мВт до 60 мВт.

Представленные в работе сенсоры могут быть использованы при разработке систем, обеспечивающих контроль концентрации оксида углерода в рабочей зоне, а также обнаружении ранних стадий возгорания.

References

- Linlin Wang, Jun Gao, Baofeng Wu, Kan Kan, Shuang Xu, Yu Xie, Li Li, Keying Shi. Designed synthesis of In_2O_3 Beads@ $TiO_2-In_2O_3$ composite nanofibers for high performance NO_2 sensor at room temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015;7:27152-27159.
DOI: 10.1021/acsami.5b09496
- Zhang H, Feng J, Fei T, Liu S, Zhang T. SnO_2 nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO_2 sensing at low operating temperature. *Sensors and Actuators. B Chem.* 2014;190:472-478.
DOI: 10.1016/j.snb.2013.08.067
- Park S, Sun GJ, Jin C, Kim HW, Lee S, Lee C. Synergistic effects of a combination of Cr_2O_3 -functionalization and UV-irradiation techniques on the ethanol gas sensing performance of ZnO nanorod gas sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016;8:2805-2811.
DOI: 10.1021/acsami.5b11485
- Kim H-J, Le J-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chem.* 2014;192:607-627.
DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005
- Védrine JC. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts.* 2017;7:341. **DOI:** 10.3390/catal7110341
- Liu XY, Wang A, Zhang T, Mou CY. Catalysis by gold: new insights into the support effect. *Nano Today.* 2013;8:403-416. **DOI:** 10.1016/j.nantod.2013.07.005
- Comini E. Metal oxides nanowires chemical/gas sensors: recent advances. *Materials Today Advances.* 2020;7:100099. **DOI:** 10.1016/j.mtadv.2020.100099
- Li G, Du K, Wang X, Qiu C, Xu J. Pd nanoparticles decorated SnO_2 ultrathin nanosheets for highly sensitive H_2 sensor: Experimental and theoretical studies 2024. *International Journal of Hydrogen Energy. Part A.* 2024;50:761-771. **DOI:** 10.1016/j.ijhydene.2023.06.263
- Pineau NJ, Keller SD, Güntner AT, Pratsinis SE. Palladium embedded in SnO_2 enhances the sensitivity of flame-made chemoresistive gas sensors. *Microchim Acta.* 2020;187:1-9. **DOI:** 10.1007/s00604-019-4080-7
- Sivaperuman K, Thomas A, Thangavel R, Thirumalaisamy L, Palanivel S, Pitchaimuthu S, Ahsan N, Okada Y. Binary and ternary metal oxide semiconductor thin films for effective gas sensing applications: A comprehensive review and future prospects. *Progress in Materials Science.* 2024;142:101222.
DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101222
- Meng X, Bi M, Xiao O, Gao W. Ultrasensitive gas sensor based on $Pd/SnS_2/SnO_2$ nanocomposites for rapid detection of H_2 . *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2022;359:131612. **DOI:** 10.1016/j.snb.2022.131612
- Jeong HM, Kim JH, Jeong SY, Kwak CH, Lee JH. $Co_3O_4-SnO_2$ hollow heteronanostructures: facile control of gas selectivity by compositional tuning of sensing materials via galvanic replacement. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016;8:7877-7883.
DOI: 10.1021/acsami.6b00216
- Kumpika T, Kantarak E, Sroila W, Panthawan A, Sanmuangmoon P, Thongsuwan W, Singjai P. Fabrication and composition control of porous $ZnO-TiO_2$ binary oxide thin films via a sparking method. *Optik.* 2017;133:114-121. **DOI:** 10.3390/ma11050841
- Arfaoui A. [et al.] Investigations into the physical properties of SnO_2/MoO_3 and SnO_2/WO_3 bi-layered structures along with photocatalytic and antibacterial applications. *Thin Solid Films.* 2018;648:12-20.
DOI: 10.1016/j.tsf.2018.01.002
- Eshmakov R, Filatova D, Konstantinova E, Rumyantseva M. Effect of Manganese Distribution on Sensor Properties of SnO_2/MnO_x Nanocomposites. *Nanomaterials.* 2023;13:1437. **DOI:** 10.3390/nano13091437
- Gorokh G, Belahurau Y, Zakhlebaeva A, Taratyn I, Khatko V. Ring gyroscope sensitive element based on nanoporous alumina. *Aircr. Eng. Aerosp. Technol.*

2018;90:43-50.

DOI: 10.1108/AEAT-01-2015-0026

17. Ali HO. Review of porous anodic aluminium oxide (AAO) applications for sensors, MEMS and biomedical devices. *Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings.* 2017;95:290-296. **DOI:** 10.1080/00202967.2017.1358514

18. Han J, Cheng P, Wang H, Zhang C, Zhang J, Wang Y, Duan L, Ding G. MEMS-based Pt film temperature sensor on an alumina substrate. *Materials Letters.* 2014;125:224-226.

DOI: 10.1016/j.matlet.2014.03.170

19. Gorokh GG, Zakhlebayeva AI, Belahurau YA, Khatko VV, Taratyn IA. Chemical gas sensors on the nanoporous anodic alumina substrate. *J. Nano Microsyst. Technol.* 2014;9:45-51.

DOI: 10.1108/AEAT-01-2015-0026

20. Ghasemi-Varnamkhastia M, Lozano J. Electronic nose as an innovative measurement system for the quality assurance and control of bakery products: A review. *Engineering in Agriculture, Environment and Food.* 2017;9:365-374. **DOI:** 10.1016/j.eaef.2016.06.001

21. Gorokh G, Zakhlebayeva A, Lazavenka A, Slobod N, Zhylinski V, Bogomazova N, Yarmolich M, Kalandra N. Functional Multicomponent Metal Oxide Films Based on Sr, Sn, Fe and Mo in the Anodic Alumina Matrices. *Phys. Status Solidi.* 2020;257:1900283.

DOI: 10.1002/pssb.201900283

22. Korotcenkov G. Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations. Part 1: 1D and 2D Nanostructures. *Nanomaterials.* 2020;7(10):1392.

DOI: 10.3390/nano10071392

23. Zakhlebayeva A, Lazavenka A, Gorokh G. Multicomponent Sn–Mo–O-Containing Films Formed in Anodic Alumina Matrixes by Ionic Layer Deposition. *Mater. Today Proc.* 2021;37:4064-4070.

DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.252

24. Tolstoy VP. Successive ionic layer deposition. The use in nanotechnology. *Russian Chemical Reviews.* 2006;2(75):161-175.

DOI: 10.1070/RC2006v075n02ABEH001197

25. Gorokh G, Bogomazova N, Taleb A, Zhylin-ski V, Galkovsky T, Zakhlebayeva A, Lozovenko A, Iji M, Fedosenko V, Tolstoy V. Spatially Ordered Matrix of Nanostructured Tin–Tungsten Oxides Nanocomposites Formed by Ionic Layer Deposition for Gas Sensing. *Sensors.* 2021;21:4169. **DOI:** 10.3390/s21124169

26. Kim JH, Jeong HM, Na ChW, Yoon JW, Abdel-Hady F, Wazzan AA, Lee JH. Highly selective and sensitive xylene sensors using $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$ hetero-nanostructures prepared by galvanic replacement. *Sensor. Actuator. B Chem.* 2016;235:498-506.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.05.104

27. Santos A, Kumeria T, Losic D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry.* 2013;44:25-38.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.05.104

28. Mohd Ch SA, Hamidon MN, Mamat MS, Er-tugrul M, Abdullah NH. A Hydrogen Gas Sensor Based on TiO_2 Nanoparticles on Alumina Substrate. *Sensors.* 2018;18:2483. **DOI:** 10.3390/s18082483

29. Kumeria T, Santos A, Losic D. Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications. *Sensors.* 2014;14:11878-11918. **DOI:** 10.3390/s140711878

30. Tsyntsaru N, Kavas B, Sort J, Urgen M, Celis J-P. Mechanical and frictional behavior of nano-porous anodized aluminum. *Materials Chemistry and Physics.* 2014;148:887-895.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.066

31. Belahurau YA, Khatko VV, Gorokh GG, Zakhlebayeva AI, Reutskaya OG, Taratyn IA. Low-power gas sensor on nanostructured dielectric membrane. *J. Nano Microsyst. Tech.* 2015;6:34-42.

32. Gorokh G, Taratyn I, Fiadosenka U, Reutskaya O, Lozovenko A. Heater Topology Influence on the Functional Characteristics of Thin-Film Gas Sensors Made by MEMS-Silicon Technology. *Chemosensors.* 2023;11:443. **DOI:** 10.3390/chemosensors11080443

33. Gorokh G, Zakhlebayeva A, Taratyn I, Lozovenko A, Zhylinski V, Iji M, Fedosenko V, Taleb A. A Micro-powered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and $\text{Sn}_x\text{Bi}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ Nanocomposite. *Sensor.* 2022;22:3640. **DOI:** 10.3390/s22103640

34. Kutukov P, Rumyantseva M, Krivetskiy V, Filatova D, Batuk M, Hadermann J, Khmelevsky N, Aksenenko A, Gaskov A. Influence of Mono- and Bimetallic PtO_x , PdO_x , PtPdO_x Clusters on CO Sensing by SnO_2 Based Gas Sensors. *Nanomaterials.* 2018;8:917.

DOI: 10.3390/nano8110917

35. Sui N, Zhang P, Zhou T, Zhang T. Selective ppb-level ozone gas sensor based on hierarchical branch-like In_2O_3 nanostructure. *Sensors Actuators B Chem.* 2021;336:129612. **DOI:** 10.1016/j.snb.2021.129612

36. Majhi SM, Navale S, Mirzaei A, Kim HW, Kim SS. Strategies to Boost Chemiresistive Sensing Performance of In_2O_3 -based Gas Sensors: An Overview. *Inorganic Chemistry Frontiers.* 2023;10:3428-3467.

DOI: 10.1039/D3QI00099K

37. Malik R, Tomer VK, Chaudhary V, Dahiya MS, Nehra SP, Duhan S, Kailasam K. A low temperature, highly sensitive and fast response toluene gas sensor based on In (III)- SnO_2 loaded cubic mesoporous graphitic carbon nitride. *Sensors Actuators B Chem.* 2018;255:3564-3575. **DOI:** 10.1016/j.snb.2017.09.193

38. Cao J, Zhang N, Wang S, Zhang H. Electronic structure-dependent formaldehyde gas sensing perfor-

mance of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ core/shell hierarchical heterostructure sensors. *Journal Colloid Interface Science*. 2020;577:19–28. **DOI:** 10.1016/j.jcis.2020.05.028

39. Staerz A, Suzuki T, Weimar U, Barsan N. SnO_2 : The most important base material for semiconducting metal oxide-based materials. *Tin Oxide Mater*, Elsevier. 2020;345–377.

DOI: 10.1016/B978-0-12-815924-8.00012-8

40. Masuda Y. Recent advances in SnO_2 nanostructure-based gas sensors. *Sensors Actuators B Chem*. 2022;131876. **DOI:** 10.1016/j.snb.2022.131876

41. Cai Z, Park S. Synthesis of Pd nanoparticle-decorated SnO_2 nanowires and determination of the optimum quantity of Pd nanoparticles for highly sensitive and selective hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020;322:128651.

DOI: 10.1016/j.snb.2020.128651

42. Yao Dong, Lingling Du, Yingnan Jiang, Yankai Wang, Jie Zhang, Xinyue Wang, Shuli Wei, Mengling Sun, Qing Lu, Guangchao Yin, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Hedgehog-Like nanostructured heterojunction for acetone detection, *Applied Surface Science*. 2024;654:159543.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159543

43. Yang S, Jiang C, Wei S-H. Gas Sensing in 2D Materials. *Applied Physics Reviews*. 2017;4:021304. **DOI:** 10.1063/1.4983310

44. Reutskaya OG, Pleskachevsky YM. Measurement of CO and NO_2 gas concentration's by multisensor microsystem in the mode of pulse heating. *Devices and Methods of Measurements*. 2017;8(2):160–167. (In Russ.). **DOI:** 10.21122/2220-9506-2017-8-2-160-167

45. Bubnov YuZ. Analysis of thermal regimes of semiconductor sensors. *Messenger HEE. Iinstrument making*. 2010;53(4):38–41. (In Russ.).