

Использование освещения для идентификации газовых сред полупроводниковыми сенсорами на основе оксида цинка

© Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синев

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия

E-mail: nklychkov@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 9 августа 2025 г.

Принята к публикации 9 августа 2025 г.

Представлены результаты исследования фото- и газочувствительных свойств слоев оксида цинка (ZnO), синтезированных методом золь-гель технологии. Экспериментально показано, что проводимость и тип отклика ZnO-сенсора на воздействие газовых проб модулируются освещением образца с длиной волны в области собственного поглощения. Разработана модель электронных процессов в хеморезистивных полупроводниковых сенсорах газа, основанная на межзонной генерации носителей заряда при освещении и их рекомбинации через локализованные поверхностные уровни, индуцированные адсорбированными частицами кислорода. Результаты позволяют разработать метод энергетического сканирования запрещенной зоны газочувствительных полупроводниковых материалов для идентификации газов-восстановителей в газовых пробах.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель технология, хеморезистивные сенсоры газа, фото- и газочувствительные свойства.

DOI: 10.61011/FTP.2025.05.61469.7910

Современные тенденции в развитии газовой сенсорики направлены на создание полупроводниковых металлооксидных сенсоров нового поколения, которые отличаются низким энергопотреблением, повышенной безопасностью при работе с легко воспламеняющимися веществами и высокой долговечностью [1]. Как правило, металлооксидные сенсоры газа функционируют при повышенных рабочих температурах [2], что приводит к неконтролируемому термическому дрейфу параметров сенсоров, деградации материала газочувствительного слоя, а также ограничивает применение сенсоров для детектирования взрывоопасных газовых смесей [3]. Кроме того, полупроводниковые сенсоры газа резистивного типа (хеморезисторы) обладают чувствительностью к широкому спектру газов и имеют низкую селективность. Поэтому снижение рабочей температуры сенсоров и повышение их селективности являются ключевыми задачами построения элементной базы газовой сенсорики.

Оксид цинка (ZnO) привлекает особое внимание исследователей для использования в качестве активного слоя сенсоров газа благодаря сочетанию его электрофизических и химических свойств. Достижения в области нанотехнологий позволили разработать широкий спектр газочувствительных наноструктур оксида цинка [4], включая наночастицы, нанопроволоки и сложные трехмерные структуры. Такие наноструктуры ZnO обладают большой удельной поверхностью, значительно улучшающей их газочувствительные характеристики, что позволяет им функционировать при температурах, близких к комнатной [5,6]. Следует отметить, что оксид цинка является широкозонным материалом

($E_g \sim 3.2$ эВ) n -типа проводимости, который обладает фоточувствительностью в области собственного поглощения ($\lambda < 400$ нм). Согласно данным работы [7], коэффициент поглощения оксида цинка на данной длине волны составляет порядка $\gamma \approx 10^5$ см⁻¹.

Совокупность свойств материала, наряду с возможностью управляемого синтеза наноструктур ZnO с различной морфологией [8,9], открывает широкие перспективы для создания фотоактивируемых газочувствительных сенсорных систем. Такие сенсоры способны функционировать при комнатной температуре, что позволяет управлять уровнем проводимости их активного слоя посредством внешнего оптического воздействия [10,11].

В работе [12] продемонстрирована возможность модуляции фотопроводимости наностержней ZnO под действием оптического излучения и описана роль кислородных центров рекомбинации (O_2^-), однако механизмы влияния фотостимуляции на газочувствительные свойства материала остаются недостаточно изученными. Авторы работы [13] показали, что УФ-облучение усиливает адсорбцию NO₂ на поверхности ZnO за счет модификации электронных состояний, однако используемый подход, основанный на теории Волькенштейна, применялся лишь к газам-окислителям. Авторами работы [14] наблюдалось УФ-стимулированное переключение типа отклика ZnO-сенсора при детектировании CO при температуре ниже 100 °C, однако не была предложена количественная теоретическая модель. Насколько известно авторам представленной работы в научной литературе отсутствуют количественные модели, объясняющие инверсию типа отклика ZnO к газам-восстановителям при освещении.

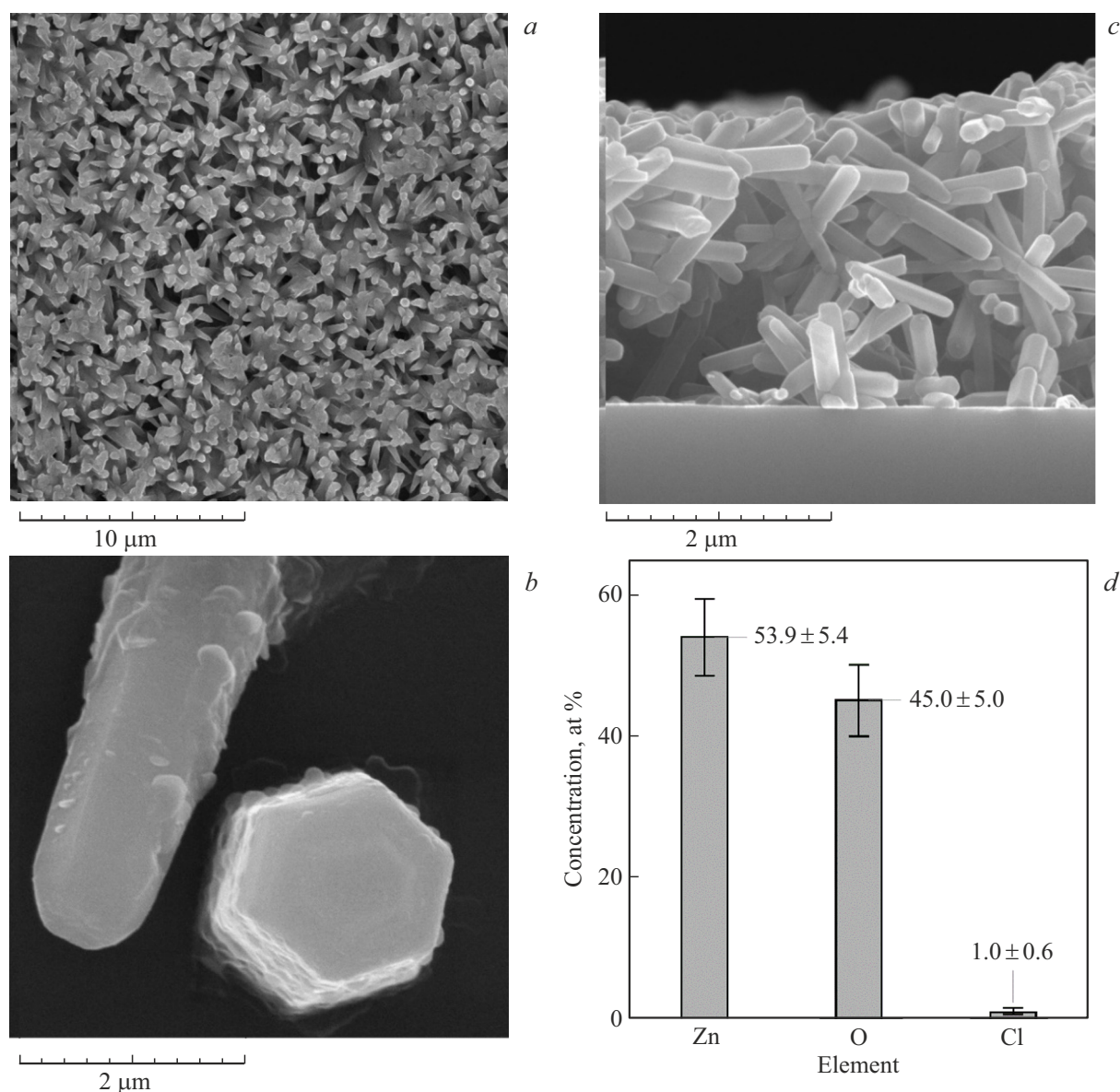


Рис. 1. СЭМ-изображение образца ZnO после отжига при 400 °С: *a* — морфология поверхности наноструктурированного слоя; *b* — скол образца; *c* — изображение отдельного гексагонального стержня; *d* — элементный состав материала (погрешности представлены как доверительный интервал).

Таким образом, представленное исследование направлено на разработку количественной теоретической модели, описывающей влияние оптического излучения на газочувствительность металлооксидных сенсоров газа, что представляет, по мнению авторов, научный и практический интерес.

Активные слои сенсоров газа на основе ZnO синтезировались методом золь-гель технологии с использованием в качестве прекурсора навески хлорида цинка (ZnCl_2) массой 1.25 г. Прекурсор растворяли в 12 мл этанола при 80 °С и перемешивали в течение 30 мин. Показатель pH системы доводился до значения 5 с помощью добавления водного раствора аммиака (NH_4OH) с концентрацией 25 %.

После 24 ч созревания при комнатной температуре сформированный гель наносили на очищенные с ацетоном поликорковые подложки методом центрифугирования (800 об/мин), а затем полученные слои сушили при 80 °С в течение 30 мин. Дальнейшую термическую обработку нанесенных слоев проводили при 400 °С в течение 5 ч на воздухе. Для электрических измерений на отожженные образцы наносили электроды из хрома с межэлектродным зазором 40 мкм методом термического испарения в вакууме.

На рис. 1 представлены микрофотографии синтезированных слоев, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также результаты энергодисперсионного спектрального анализа.

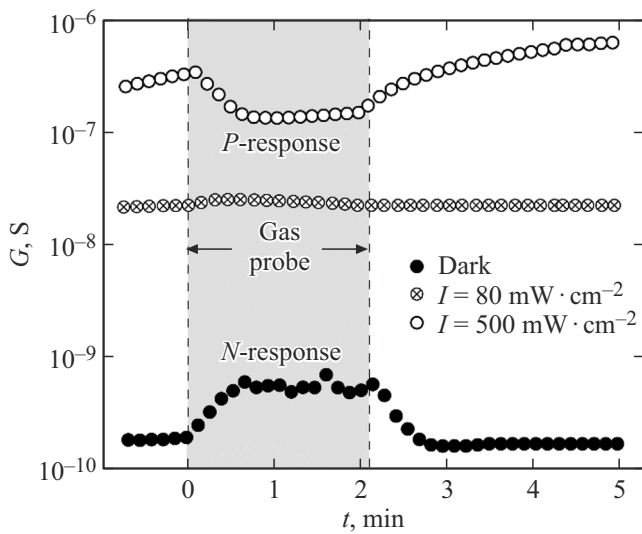


Рис. 2. Динамика изменения проводимости (G) образца ZnO при воздействии паров этанола с концентрацией 25% в темноте и при различной интенсивности освещения (I).

Количественный анализ СЭМ-изображений показал, что синтезированные газочувствительные структуры оксида цинка представляют собой ансамбль гексагональных стержневидных нанокристаллов (рис. 1, *b*) с характерным латеральным размером ~ 200 нм и длиной ~ 1.2 мкм. Толщина нанесенного на подложку слоя оксида цинка составляла ~ 2 мкм. Экспериментально зафиксированное методом энергодисперсионного спектрального анализа (рис. 1, *d*) содержание хлора в составе слоев ZnO составляло 1.0 ат.%, что находится на уровне погрешности метода и не является значимым.

Газо- и фоточувствительные характеристики полученных слоев оксида цинка исследовались при температуре 30°C с использованием лабораторного стенда [15]. Освещение образцов осуществлялось UV-светодиодом (СНТРОН, China) с длиной волны излучения 365 нм и максимальной мощностью ~ 3 Вт.

Экспериментальные данные, полученные при экспозиции образцов в парах этанола (газа-восстановителя) в темноте и при различных уровнях освещенности (I), представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что в отсутствие внешнего освещения наблюдается обратимое увеличение проводимости при экспозиции в парах этанола. Продувка измерительной камеры воздухом приводила к уменьшению проводимости образцов ZnO до своего первоначального значения на воздухе. Такое типичное поведение электрофизических характеристик материала характерно для полупроводникового сенсора n -типа проводимости при воздействии газов-восстановителей и соответствует так называемому N -типу отклика.

Внешнее освещение активного слоя сенсора с интенсивностью $80 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к уменьшению величины изменения проводимости ZnO в присутствии

этанола. Дальнейшее увеличение интенсивности освещения до $600 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к инверсии отклика сенсора: проводимость сенсора снижается при воздействии этанола. Такое поведение соответствует P -типу отклика, при котором газ-восстановитель вызывает уменьшение проводимости полупроводника n -типа.

Для объяснения экспериментально наблюдаемых явлений предложена модель электронных процессов, основанная на межзонной генерации носителей заряда в ZnO с последующей их рекомбинацией через глубокие поверхностные уровни, индуцированные адсорбированными частицами газа-окислителя (например, кислорода) в запрещенной зоне полупроводника n -типа проводимости. Предполагалось, что поверхностные примесные уровни газов-восстановителей являются мелкими донорными уровнями и представляют собой центры прилипания для электронов. Для описания стационарного неравновесного состояния системы в рамках модели плоских зон [16] использовалась система уравнений, включающая условия адсорбционно-десорбционного равновесия:

$$P_a(N_s - N_a) = N_a^0, \quad (1)$$

$$P_d(N_s - N_d) = N_d^0, \quad (2)$$

уравнений генерации-рекомбинации носителей заряда:

$$c_n(n \cdot N_a^0 - n_a \cdot N_a^-) = \Phi, \quad (3)$$

$$c_p(p \cdot N_a^- - p_a \cdot N_a^0) = \Phi, \quad (4)$$

$$n \cdot N_d^+ - n_d \cdot N_d^0 = 0 \quad (5)$$

и уравнение электронейтральности материала зерна

$$V \cdot (N_D^+ + p - n) = A \cdot (N_a^- - N_d^+), \quad (6)$$

где $P_{a,d} = (\alpha P_0 / \nu) \cdot \exp(W_{a,d} / kT_{\text{gas}})$ — нормированное давление газа; N_s , N_a и N_d — поверхностная плотность центров адсорбции, адсорбированных частиц газов окислителей и восстановителей соответственно; N^0 и N_a^- / N_d^+ — плотность адсорбированных частиц в нейтральной и заряженной формах; α — коэффициент изотермы Ленгмюра, P_0 — парциальное давление газа, ν — характеристическая частота фонона; W — энергия десорбции частиц соответствующего типа; $\Phi = \gamma F_0 d$ — скорость межзонной оптической генерации; γ — коэффициент поглощения материала образца, F_0 — поток фотонов, d — характерный размер зерна; c_n и c_p — эффективные скорости захвата носителей заряда на рекомбинационных центрах; $n_a = N_c \exp(-E_a / kT)$, $p_a = N_v \exp((E_a - E_g) / kT)$ и $n_d = N_c \exp(-E_d / kT)$ — концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, когда квазиуровень Ферми приближается к акцепторному уровню центра рекомбинации E_a или донорному уровню прилипания электронов E_d соответственно; N_D^+ — концентрация в объеме зерна мелких полностью ионизованных доноров; A и V — площадь поверхности и объем зерна соответственно.

Для проведения сравнительного анализа различных типов отклика образца ZnO к воздействию газ-восстановителей в темноте и при освещении, отклик газового сенсора рассчитывался как относительное изменение проводимости активного слоя в газовой пробе:

$$S_N = (G - G_0)/G_0 \text{ при } G > G_0, \quad (7)$$

$$S_p = (G - G_0)/G \text{ при } G < G_0, \quad (8)$$

где G_0 и G — проводимость образца на воздухе и в газовой пробе соответственно, величина которой при постоянной подвижности носителей заряда определяется из соотношения:

$$G = q(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \cdot \frac{S}{L}, \quad (9)$$

где μ_n и μ_p — подвижности носителей заряда; S — площадь поперечного сечения образца, L — расстояние между электродами.

Система (1)–(6) решалась численно с использованием параметров, характерных для оксида цинка [17]. Расчеты, выполненные на основании предложенной модели, показали, что величина и тип отклика сенсора зависят как от интенсивности оптического возбуждения (рис. 3, *a*), так и от концентрации анализируемого газа в пробе (рис. 3, *b*), что подтверждается экспериментально (рис. 2).

На рис. 3, *a* показано влияние интенсивности освещения на проводимость сенсорной структуры на воздухе и в пробе газа-восстановителя. При увеличении интенсивности освещения проводимость на воздухе возрастает преимущественно за счет увеличения концентрации фотоиндуцированных дырок. Это обусловлено тем, что значительная часть фотоиндуцированных электронов локализуется на акцепторных уровнях кислорода. При некотором пороговом значении интенсивности освещения I_{inv} наблюдается инверсия типа проводимости полупроводникового образца, и основными носителями заряда в материале становятся дырки.

При адсорбции газа-восстановителя электроны инжектируются с донорных уровней газа-восстановителя в зону проводимости материала образца, что приводит к увеличению скорости рекомбинации носителей заряда через поверхностные уровни, индуцированные адсорбированным кислородом. В результате концентрация основных носителей заряда (фотоиндуцированных дырок) снижается и, как следствие, уменьшается проводимость образца в целом. Такое поведение сенсора соответствует *P*-типу отклика.

На рис. 3, *a* показано, что при интенсивности освещения менее $\sim 2 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ проводимость в присутствии газа-восстановителя превышает проводимость на воздухе, что свидетельствует о *N*-типе отклика. При превышении интенсивности освещения этого порогового значения происходит инверсия типа отклика — проводимость в анализируемой газовой пробе становится ниже, чем

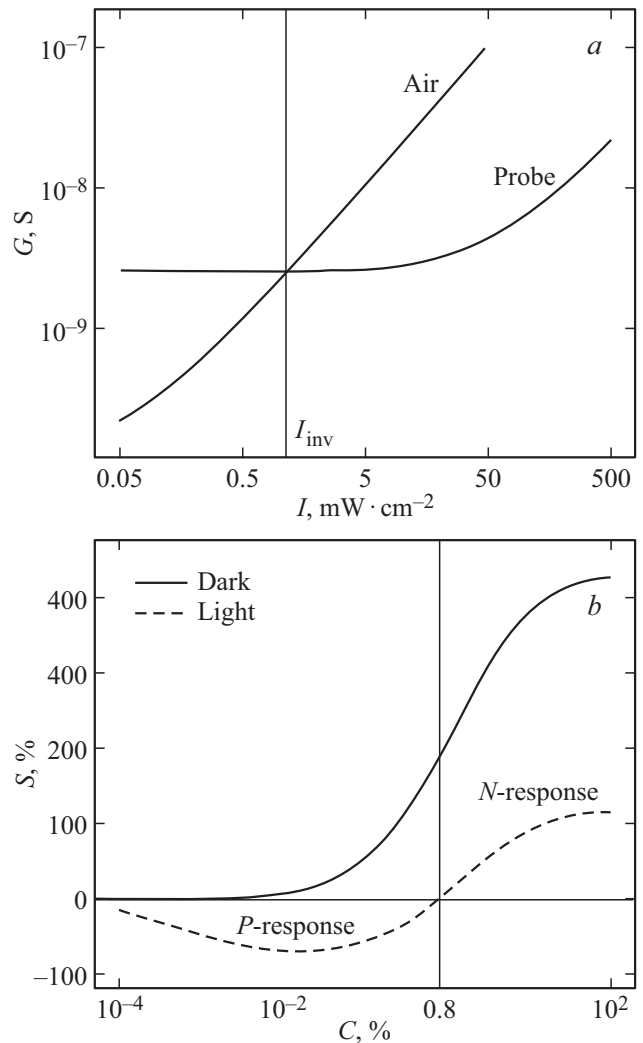


Рис. 3. Расчетные зависимости проводимости образца на воздухе и при воздействии газа-восстановителя (*a*) с концентрацией $C = 0.05\%$ и зависимость отклика образца от концентрации газа в темноте и при освещении $I = 10 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (*b*).

на воздухе, что соответствует *P*-типу отклика. Таким образом, при заданной концентрации газа-восстановителя можно управлять типом отклика (*N* или *P*) сенсора газа с помощью модуляции интенсивности освещения его активного слоя.

На рис. 3, *b* представлена зависимость типа отклика от концентрации газа-восстановителя. При концентрациях $> 0.8\%$ наблюдается *N*-тип отклика, тогда как при более низких концентрациях — отклик *P*-типа. Это указывает на возможность селективного подавления отклика сенсора на определенные концентрации анализируемого газа путем выбора интенсивности освещения его активного слоя. Такой подход может быть использован для устранения влияния фоновых примесей в многокомпонентных газовых смесях и запахах.

На рис. 4, *a* представлена экспериментальная динамика отклика сенсора газа на основе ZnO к различ-

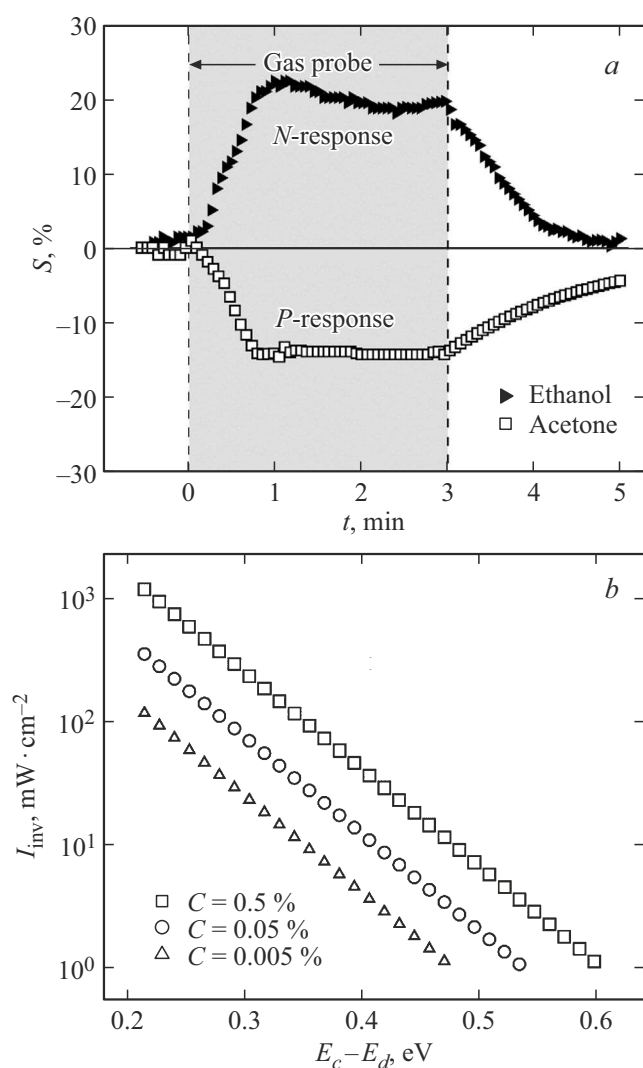


Рис. 4. Зависимость относительного изменения проводимости образца оксида цинка при воздействии газовых проб, содержащих пары этанола и ацетона (а): концентрация паров 50 % (интенсивность освещения $I = 30 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) и теоретическая зависимость интенсивности освещения, при которой наблюдается смена типа отклика (I_{inv}) от положения донорного уровня газа-восстановителя (б).

ным газам-восстановителям (этанол и ацетон) в условиях освещения одной интенсивности ($I = 30 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$). Из рис. 4,а видно, что сенсор газа демонстрирует принципиально различный тип отклика при воздействии газовых проб с одинаковыми концентрациями анализируемых газов (этанол, ацетон).

При интенсивности освещения 30 мВт/см^2 не происходит инверсии отклика на этанол, тогда как для ацетона при тех же условиях наблюдается *P*-тип отклика.

Экспериментально наблюдаемый эффект, по-видимому, свидетельствует о влиянии энергетического положения донорных уровней, индуцированных хемосорбированными частицами газов-восстановителей в запрещенной зоне полупроводника.

На рис. 4,б представлены результаты расчетов влияния глубины залегания донорного уровня газа-восстановителя на интенсивность освещения, которая соответствует инверсии отклика образца на воздействие газовой пробы, содержащей анализируемый газ. Из графика следует, что интенсивность освещения, необходимая для осуществления инверсии типа отклика I_{inv} , оказывается различна для газов-восстановителей, индуцирующих донорные уровни с различной глубиной залегания.

Таким образом, варьируя интенсивность освещения, возможно не только управлять величиной отклика хеморезистивного сенсора к анализируемому газу, но и получать информацию о глубине залегания донорных уровней различных газов. Это открывает перспективу для реализации спектроскопического подхода к анализу газовых проб — энергетическому сканированию запрещенной зоны материала активного слоя хеморезистивных сенсоров газа, позволяющего повысить их селективность и чувствительность при анализе многокомпонентных газовых смесей.

Фотомодуляция проводимости полупроводникового образца при освещении позволяет контролировать положение уровня Ферми и вызывать инверсию типа сенсорного отклика (*N–P*), что дает качественное объяснение экспериментальным данным, представленным в работах [18,19]. Это открывает перспективы для разработки новых методов идентификации газовых сред и совершенствования технологий создания газоанализирующих систем нового поколения с улучшенными характеристиками, функционирующих при температурах, близких к комнатной.

В работе продемонстрирована корреляция между результатами расчетов по предложенной модели и экспериментальными данными, подтверждающими возможность управления газочувствительными характеристиками сенсоров газа на основе ZnO с помощью освещения материала активного слоя сенсора с длиной волны в области собственного поглощения. В условиях освещения газочувствительных образцов ZnO к парам этанола наблюдался *N*-тип отклика (проводимость в газовой пробе увеличивалась), а к парам ацетона — *P*-тип отклика (проводимость уменьшалась). Последнее обстоятельство позволяет осуществлять идентификацию газовых сред, содержащих пары этанола или ацетона, не только по величине, но и по типу отклика сенсора газа.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 24-29-00289).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.S. Voroshilov, A.I. Grebennikov, V.V. Kisin. *Techn. Phys. Lett.*, **32** (8), 725 (2006). DOI: 10.1134/S1063785006080256
- [2] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe. *Catalysis Surveys from Asia*, **7**, 63 (2003). DOI: 10.1023/A:1023436725457
- [3] G. Korotcenkov, B.K. Cho. *Sensors Actuators B: Chem.*, **156** (2), 527 (2011). DOI: 10.1016/j.snb.2011.02.024
- [4] Y. Wang, X. Li, N. Wang, Xie Quan, Yongying Chen. *Separation and Purification Technol.*, **62** (3), 727 (2008). DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.035
- [5] S.K. Gupta, A. Joshi, M. Kaur. *J. Chem. Sci.*, **122**, 57 (2010). DOI: 10.1007/s12039-010-0006-y
- [6] S.W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid. *Sensors Actuators B: Chem.*, **144** (1), 159 (2010). DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.054
- [7] H. Yoshikawa, S. Adachi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (10), 6237 (1997). DOI: 10.1143/JJAP.36.6237
- [8] N. Kirkwood, B. Singh, P. Mulvaney. *Adv. Mater. Interfaces*, **3** (22), 1600868 (2016). DOI: 10.1002/admi.201600868
- [9] P. Tiwana, P. Docampo, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz. *ACS Nano*, **5** (6), 5158 (2011). DOI: 10.1021/nn201243y
- [10] И.В. Синева, Н.А. Клычков, Д.А. Тимошенко, В.В. Симаков. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **12**, 713 (2020). DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713
- [11] M. Li, J. Chang, Z. Deng, L. Mi, M. Kumar, S. Wang, Y. He, G. Meng. *Sensors Actuators B: Chem.*, **378**, 133115 (2023). DOI: 10.1016/j.snb.2022.133115
- [12] A. Bera, D. Basak. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 163119 (2009). DOI: 10.1063/1.3123167
- [13] G. Li, Z. Sun, D. Zhang, Qi Xu, Leixin Meng, Yong Qin. *ACS Sensors*, **4** (6), 1577 (2019). DOI: 10.1021/acssensors.9b00259
- [14] F. Bagheri, H. Haratizadeh, M. Ahmadi. *Ceramics Int.*, **50** (1), 1497 (2024). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.10.240
- [15] Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синева, В.В. Ефанова, А.М. Захаревич. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **16**, 891 (2024). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.891
- [16] V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, N. Kucherenko, O. Yakusheva, V. Kisin. *Sensors Actuators B: Chem.*, **137** (2), 456 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005
- [17] Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синева. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **16**, 906 (2024). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.906
- [18] Y. Qin, X. Zhang, Y. Wang, Yi Liu. *Sensors and Actuators B: Chem.*, **240**, 477 (2017). DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.005
- [19] Z. Dai, C.-S. Lee, Y. Tian, I.-D. Kim, J.-H. Lee. *J. Mater. Chem. A*, **3** (7), 3372 (2015). DOI: 10.1039/C4TA05438E

Light-assisted gas identification using ZnO semiconductor sensors

N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev

Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract This study investigates the photoresponsive and gas-sensing properties of zinc oxide (ZnO) thin films synthesized via the sol-gel method. A theoretical model is proposed to explain interband charge carrier generation under illumination and subsequent recombination through localized states induced by oxygen adsorption. Experiments reveal that UV irradiation significantly modulates the conductivity and dynamic response of ZnO-based sensors. These results demonstrate the potential of light-activated ZnO sensors for energy-efficient gas detection, with applications in environmental monitoring, industrial safety systems, and medical diagnostics.