

УДК 681.58

Гусейнова С.Ф. , Волков О.І.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна

E-mail: huseynova@stud.onu.edu.ua

Газові та люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів широкозонних напівпровідників

Розроблений газовий сенсор на основі нанокристалів сульфід цинку, що має високу чутливість до парів аміаку, етанолу та ізопропанолу при кімнатній температурі. Показано, що концентрація газу найбільше впливає на температуру сенсору.

Досліджено механізм чутливості люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів оксиду цинку та сульфід кадмію до іонів важких металів у воді. Проведено дослідження впливу іонів важких металів на довгохвильову люмінесценцію колоїдних нанокристалів оксиду цинку. Показано, що додавання іонів кадмію та іонів перехідних металів призводить до зростання інтенсивності червоно-жовтої люмінесценції, а цинку, алюмінію і свинцю – блакитної. Запропонований механізм роботи сенсора, який пов'язаний з перерозподілом концентрації власних дефектів, що визначають довгохвильову люмінесценцію досліджуваних нанокристалів.

Ключові слова: нанокристали ZnO, CdS, колоїдний синтез, газовий сенсор, люмінесцентний сенсор

Вступ. Нанокристали широкозонних напівпровідників широко застосовуються в оптоелектроніці, системах біомедичної візуалізації та сенсорах [1-4].

Внаслідок бойових дій щодня відбувається забруднення газами та сполуками важких металів, що є шкідливим для організму людини і навколишнього середовища. Ось чому зараз потрібна розробка дешевих та швидкодіючих сенсорів. Такими сенсорами можуть бути нанокристали сульфід кадмію. В даній роботі представлені дослідження чутливості нанокристалів сульфід кадмію до шкідливих газів, таких як аміак, парів етилового та ізопропілового спирту та іонів важких металів, розчинених у воді.

Метою даної роботи є визначення чутливості нанокристалів CdS та ZnO до парів аміаку, етанолу, ізопропілену та водних розчинів сполук важких металів.

Методика експерименту. Досліджувані в роботі газові та люмінесцентні сенсори розроблені на основі наночастинок ZnO та CdS синтезованих колоїдним методом. Досліджено фотолюмінесцентну чутливість нанокристалів, отриманих методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів цинку виступав 10% водний розчин сульфату цинку, а джерелом іонів кисню – 10% водний розчин гідроксиду калію. Джерелом іонів кадмію виступав 10% водний розчин хлориду кадмію, а іонів сірки розчин сульфід натрію. Водні розчини колоїдних частинок наносили на фільтровальну бумагу і висушували. Після цього наносили розчини іонів важких

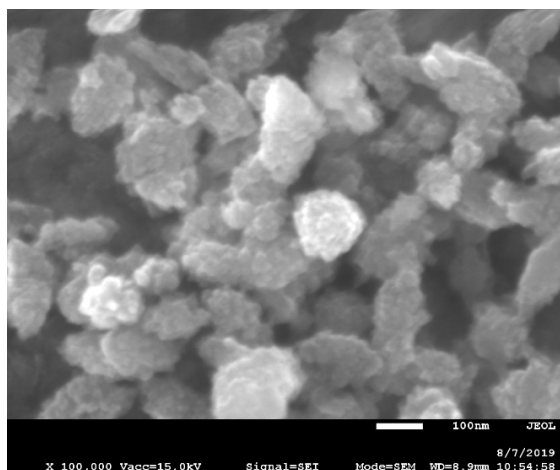


Рис. 1. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO без стабілізатора

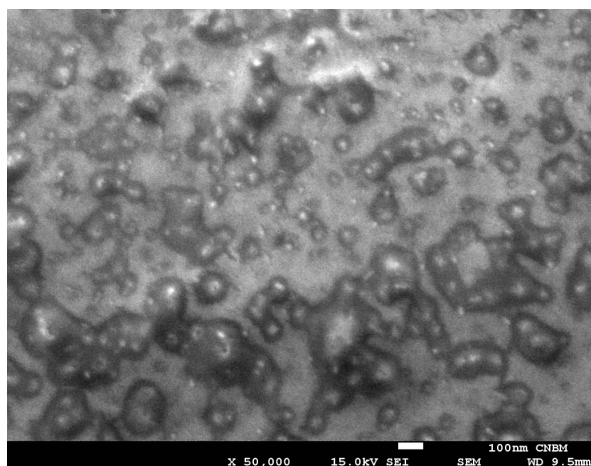


Рис. 2. СЕМ-зображення нанокристалів CdS в стабілізаторі.

металів (CdCl_2 , PbCl_2 , Fe_2Cl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 , Al_2Cl_3 і проводили дослідження фотолюмінесценції. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO показано на рис.1.

Збудження люмінесценції зразків-люмінесцентних сенсорів в області 1.6-3.0 еВ здійснювалося промисловими світлодіодами фірм Edison та Cree з енергіями квантів порядку 3.1 еВ. Дослідження фотолюмінесценції проводили за допомогою монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками 1200 штр/мм. В якості приймача світлового потоку використовувався фотопомножувач ФЕУ-100.

З метою проведення електричних вимірювань при дослідженні чутливості газових сенсорів для стабілізації росту наночастинок використовували провідний полімер, який розчиняли в 646 розчиннику. В цьому ж розчиннику отримували 10% розчини хлориду кадмію та сульфід натрію до яких додавали провідний полімер, інтенсивно перемішували та проводили реакцію синтезу. Отриманий розчин наночастинок CdS наносили на підкладку з напиленими мідними контактами і висушували. СЕМ-зображення нанокристалів CdS з полімерним стабілізатором представлено на рис. 2. Як видно із представлених СЕМ-зображень, розмір наночастинок в досліджуваних зразках не перевищував 10 нм. Отримані в такий спосіб зразки CdS з контактами розташовували в камері для електрофізичних вимірювань з вакуумним насосом, яким відкачували повітря з камери. За допомогою крану в камеру напускали повітря з парами аміаку або спирту заданої концентрації та за допомогою електрметра Ц300 проводили вимірювання основних характеристик – чутливості, що являє відношення опору сенсору на повітрі ($R_{\text{атм}}$) до опору в атмосфері досліджуваного газу ($R_{\text{атм}}$), часу відгуку, часу відновлення, межі визначення. Будова камери дозволяла контролювати температуру зразків від кімнатної до 450 К. Вимірювання температури відбувалося за допомогою диференційної мідь-константової термопари з виводами, під'єднаними до мілівольтметра.

Таблиця 1. Характеристики газового сенсора на основі нанокристалів CdS

Аналізований газ, ppm	Чутливість S	Робоча температура, К	Час відгуку, сек
Аміак 100, 500 1000	3 20 30	300-400	20
Етанол 200, 500, 1000	1.5 3 5	300-400	40
Ізопропанол 200, 500, 1000	2 5 10	300-400	30

Характеристики газового сенсору на основі нанокристалів CdS. Дослідження характеристик газового сенсора на основі нанокристалів CdS проводилося в діапазоні температур 300 – 400 К. Встановлено, що на відміну від об'ємних кристалів та полікристалічних плівок [3] робоча температура в досліджуваному інтервалі істотно не впливає на чутливість сенсора.

Встановлено, що основним фактором, який впливає на чутливість сенсора є концентрація газу (таблиця 1). Найнижчий поріг чутливості (100 ppm) мають пари аміаку.

Механізм чутливості сенсору до газів полягає в тому, що досліджувані в роботі гази є донорними і при адсорбції газів на поверхні нанокристалів CdS утворюються вільні електрони, що вносять додатковий внесок в провідність CdS [4].

Згідно [5], збільшення чутливості та часу відгуку газових сенсорів можна досягти легуванням нанокристалів та утворенням гетероструктур.

Люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів ZnO та CdS. Вибір нанокристалів ZnO та CdS в якості матеріалів для люмінесцентних сенсорів обумовлений тим, що вони володіють ефективною фотолюмінесценцією у видимій області спектру, на спектральні характеристики якої не впливає розмір частинок та температура зразка. Температурне гасіння фотолюмінесценції відбувається при температурах, більших ніж 350 К, а ефективне збудження фотолюмінесценції відбувається промисловими світлодіодами з довжиною хвилі 400 нм (3.1 eV), що масово випускаються виробниками оптоелектроніки. Попередні дослідження [6] показали, що елементарні лінії випромінювання видимої фотолюмінесценції визначаються донорно-акцепторними парами, утвореними власними дефектами.

Дослідження, проведені нами з люмінесцентними сенсорами на основі наночастинок як оксиду цинку, так і сульфїду кадмію показали однакові закономірності при взаємодії з розчинами кадмію (цинку), алюмінію, свинцю, іонів перехідних металів з концентраціями іонів до 10^{-4} г/мл.

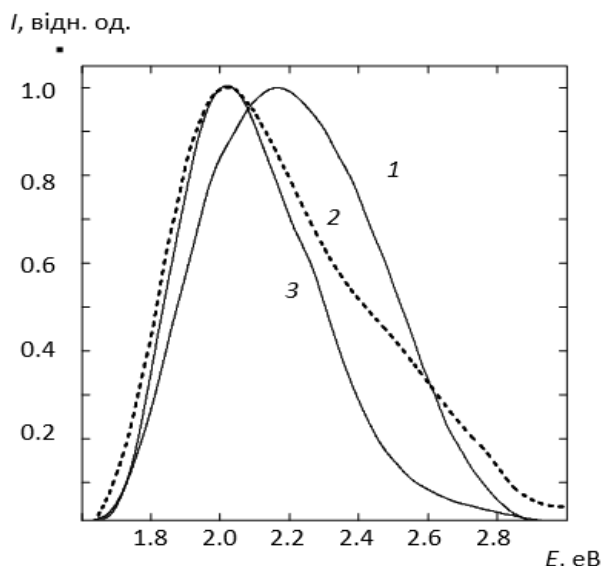


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdS(1) та нанокристалів CdS з додаванням розчинів CuCl_2 (2) та CoCl_2 (3). $T_{\text{вим}}=300$ К

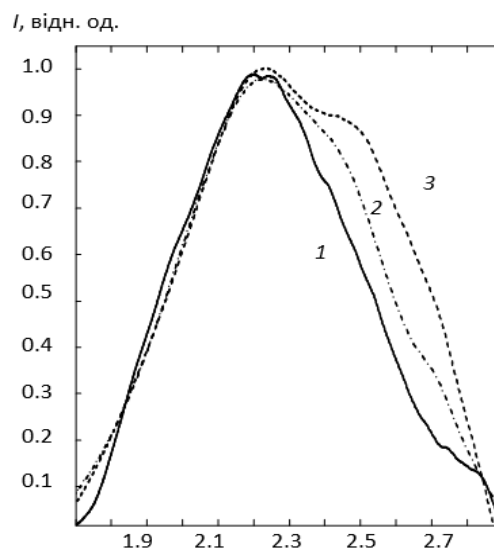


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів PbCl_2 (2) та Al_2Cl_3 (3). $T_{\text{вим}}=300$ К.

Дослідження фотолюмінесценції показали, що при нанесенні на сенсор розчи нів іонів кадмію та перехідних елементів в спектрах фотолюмінесценції спостерігається «червоний» зсув (рис. 3), а при нанесенні розчинів іонів цинку, алюмінію та свинцю – «блакитний» (рис.4).

При ретельному аналізі спектрів встановлено, що «червоний» зсув пов'язаний із збільшенням інтенсивності лінії на 2.06 eV в нанокристалах ZnO та 2.02 eV в нанокристалах CdS. Згідно з [7] лінії випромінювання на 2.06 eV в ZnO обумовлені переходами в межах нейтральних асоціативних центрів $(\text{Zn}_i^{+2}, \text{O}_i^{-2})^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. Збільшення інтенсивності цієї лінії при додаванні розчинів іонів кадмію або іонів перехідних елементів можна пояснити тим, що їх іони витісняють атоми цинку в міжвузловини. Аналогічна картина спостерігається із зростанням інтенсивності лінії випромінювання на 2.02 eV в сульфіді кадмію, яка контролюється переходами в межах центру $(\text{Cd}_i^+, \text{V}_{\text{Cd}}^{2-})^-$. Відповідно, іони кадмію витісняються в міжвузловини.

«Синій» зсув при нанесенні розчинів іонів цинку, алюмінію та свинцю в сульфіді кадмію може бути пов'язаний з високоенергетичним зсувом екситонної лінії випромінювання, яка при кімнатній температурі перекривається з іншими елементарними лініями випромінювання. Зсув екситонної лінії випромінювання [8] із збільшенням ширини забороненої зони в нанокристалах CdS. Взаємодія з водним розчином іонів за відсутності стабілізатора вносить додаткову енергію, необхідну для збільшення розміру наночастинок.

В нанокристалах оксиду цинку при додаванні хлориду свинцю (рис.4) збільшується питома вага ліній блакитного 2.82 eV, 2.72 eV та 2.62 eV. Згідно попередніх досліджень [4,5], вказані лінії можуть бути обумовлені міжвузловинними

атомами цинку та кисню $(Zn_i^0, O_i^0)^*$. Збільшення інтенсивності цих ліній можна пояснити витісненням атомів цинку атомами свинцю та алюмінію.

Висновки. Результати проведених досліджень дозволили сформулювати наступні висновки:

Розроблено газовий сенсор на основі нанокристалів сульфід кадмію чутливий до парів аміаку, ізопропанолу та етанолу.

Розроблено люмінесцентний сенсор на основі колоїдних нанокристалів ZnO та CdS чутливий до концентрацій сполук іонів важких металів в воді до 10^{-4} г/мл.

Запропоновані механізми роботи газових та люмінесцентних сенсорів на основі колоїдних нанокристалів оксиду цинку та сульфід кадмію.

Подальше збільшення чутливості сенсорів можливе за додаванням домішок-соактиваторів в нанокристали ZnO та CdS.

Література:

1. Wang S.Y., Ma J.Y., Li Z.J., Su H.Q., Alkurd N.R., Zhou W.L., Wang L., Du B., Tang Y.L., Ao D.Y., Zhang S.C., Yu Q.K., Zu Xiao-Tao Surface acoustic wave ammonia sensor based on ZnO/SiO₂ composite film. J. Hazard. Mater. - 2015.V. 285 P. 368-375.
2. Korniyushchenko A. S., Natalich V. V. and Perekrstov V. I. Formation, Structural, Morphological Characteristics and Sensor Properties of ZnO/CuO // Nanosystems, Metallofiz. Noveishie Tekhnol.-2019. - V. 41, No. 7. - P.953—963.
3. Бугайова М., Коваль В. М., Лазаренко В. Й. Газові сенсори на основі оксиду цинку (огляд) / [та ін.] // СЕМСТ. – 2005. – №3. – С. 34 – 42.
4. Prokopenko S.L., Gunja, G.M. Makhno S.M., Gorbyk P.P. Room-temperature NH₃ Gas Sensors Based on Heterostructures PbS/CdS // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2017. V. 8. N 1. P. 98-103
5. Птащенко О.О., Птащенко Ф.О., Гільмутдінова В.Р. Вплив поверхневого легування на характеристики р-п - переходів на основі GaAs як газових сенсорів//СЕМСТ. – 2013. – Т.10, №1. – С. 114-123.
6. Ніцук Ю.А., Гусейнова С.Ф., Мамоїленко Є.О., Леніх Я.І., Ваксман Ю.Ф. Природа фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів оксиду цинку//СЕМСТ. – 2023. – Т.20 №4., С.19.-26.
7. Nitsuk Yu.A., Salmanov V.M., Ibragimov G.B., Guseinov A.G., Mamedov R.M., Huseynova S.F. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals Obtained by chemical Method// AJP Fizika. – 2025. - V. 31, N.2. - P. 23-25.
8. Korbutyak D.V., Tokarev S.V., Budzulyak S.I., Kuryk A.O., Kladko V.P., Polishchuk Yu.O., Shevchuk O.M., Ilchuk H.A., Tokarev V.S. Оптичні та структурно-дефектні властивості нанокристалів CdS:Zn та CdS:Cu//Phys. Chem. Sol. St., 14 (1), 222 (2013).

S.F. Huseynova, O.I. Volkov

**Gas and luminescent sensors based on wide-bandgap semiconductors
nanocrystals**

SUMMARY

A gas sensor based on zinc sulfide nanocrystals has been developed, which has high sensitivity to ammonia, ethanol and isopropanol vapors at room temperature. It has been shown that the gas concentration has the greatest effect on the sensor temperature.

The mechanism of sensitivity of luminescent sensors based on zinc oxide and cadmium sulfide nanocrystals to heavy metal ions in water has been studied. The effect of heavy metal ions on the long-wave luminescence of colloidal zinc oxide nanocrystals has been studied. It has been shown that the addition of cadmium ions and transition metal ions leads to an increase in the intensity of red-yellow luminescence, and zinc, aluminum and lead - to blue. The mechanism of operation of the sensor is proposed, which is associated with the redistribution of the concentration of intrinsic defects that determine the long-wave luminescence of the studied nanocrystals.

Key words: ZnO nanocrystals, CdS, colloidal synthesis, gas sensor, luminescent sensor