

УДК 544.2, 661.847.2

Оригинальная статья

**Влияние паров воды на проводимость и отклик к парам этанола
газочувствительных наноструктурированных слоёв ZnO при
комнатной температуре**

Н.А. Клычков¹, В.В. Симаков¹, И.В. Синёв¹, В.В. Ефанова², А.М. Захаревич¹

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского»

410012, Россия, Саратовская область, Саратов, ул. Астраханская, 83

²ФГБОУ ВО «Приволжский государственный университет путей сообщения»

443066, Россия, Самарская область, Самара, ул. Свободы, 2в

nklychkov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.891

Аннотация: В работе представлены результаты исследования газочувствительности плёночных наноструктур на основе ZnO при комнатной температуре. Целью исследования являлось установление влияния влажности окружающей среды на проводимость образцов ZnO, а также на характер их отклика к парам этилового спирта в присутствии паров воды. Установлено, что слои оксида цинка имеют чувствительность к парам воды и этанола при комнатной температуре в широком диапазоне их концентраций (от 5 до 50% насыщенного пара). Обнаружено, что последовательные напуски паров воды приводят к дрейфу проводимости образцов оксида цинка в атмосфере сухого воздуха, а предварительный отжиг образцов при 400°C позволяет воспроизводить концентрационную зависимость отклика газочувствительных структур к парам воды. На концентрационной зависимости отклика к парам воды в диапазоне концентраций от 5 до 90% относительной влажности воздуха обнаружен гистерезис, который может быть обусловлен капиллярной конденсацией паров воды в мезопорах слоёв оксида цинка. Установлено, что с увеличением влажности газовой пробы, содержащей пары этанола, уменьшаются значения отклика и предел обнаружения этанола в газо-воздушной смеси образцами ZnO. Результаты проведенного статистического анализа данных методом главных компонент показали принципиальную возможность классификации сухой и влажной газовых проб, содержащих пары этанола в воздухе. Продемонстрировано, что статистическая обработка данных позволяет исключить влияние уровня фоновой влажности на калибровочную кривую отклика газочувствительных образцов оксида цинка.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель технология, полупроводниковый датчик газа, отклик к этанолу, газочувствительность, комнатные температуры, влияние влажности.

1. Введение

Одним из актуальных направлений газовой сенсорики, в настоящее время, является разработка полупроводниковых датчиков, обладающих низким энергопотреблением, высокой степенью безопасности при детектировании легковоспламеняющихся веществ, а также долговременной стабильностью [1, 2].

Наноструктуры на основе ZnO перспективны с точки зрения применения в качестве элементов газовых сенсоров, солнечных батарей,

приложений оптоэлектроники, пьезогенераторов, а также фотокатализаторов для разложения загрязнителей воды [3]. Наблюдается повышенный интерес к исследованию и разработке газовых датчиков на основе наноструктур ZnO и композитов на его основе с различной морфологией функционирующих при комнатной температуре. Одним из многообещающих подходов в разработке сенсоров газа на основе оксида цинка, функционирующих при комнатных температурах, является использование освещения для модуляции их проводимости [4, 5]. Освещение позволяет повысить качество распознавания многокомпонентных газовых смесей с помощью мультисенсорных матриц [6].

Оксид цинка является полупроводником n-типа с оптической шириной запрещенной зоны $\sim 3,37$ эВ, и подвижностью носителей заряда (от $1 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ до $6 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [7], способностью выступать в роли фотокатализатора, а также химической стабильностью. Электронная проводимость материала обусловлена наличием донорных центров в объеме зерен, в качестве которых выступают кислородные вакансии $V_o^{2+/+}$ и $V_o^{0/+}$ с концентрацией 10^{16} - 10^{19} см^{-3} и глубиной залегания $\sim 0,14$ эВ и $\sim 0,53$ эВ ниже дна зоны проводимости [8, 9].

Наиболее часто используемой для описания электрических свойств полупроводниковых сенсоров газа на основе поликристаллических материалов является модель двойных барьеров Шоттки, предполагающая модуляцию проводимости материала вследствие изменения высоты потенциального барьера в приповерхностной области зерна при хемосорбции частиц газа на его поверхности. Характерный размер обедненной области зерна, составляет порядка нескольких длин экранирования Дебая $\sim 2L_D$ [10, 11].

Следует отметить, что отклик поликристаллических слоёв к различным газам сложным образом зависит от совокупности их свойств (концентрации доноров, отношение площади поверхности к объёму, количество центров адсорбции), зависящих от метода синтеза и технологии термической обработки. Помимо внутренних параметров, определяемых технологическим процессом изготовления, существенное влияние на отклик датчика оказывают условия среды, в которой он функционирует, например, присутствие посторонних примесей в газовой пробе. Одним из наиболее значимых влияющих факторов является уровень влажности (RH) [12, 13].

Целью исследования являлось установление влияния паров воды в газовой пробе содержащей пары этанола на проводимость и характер отклика наноструктурированных слоёв на основе ZnO , при комнатной температуре.

2. Методика эксперимента и образцы

Газочувствительные структуры на основе ZnO формировались методом золь-гель технологии. Для приготовления прекурсора, хлорид цинка растворялся в этаноле в пропорции 1г/10мл, далее раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки при $80^{\circ}C$ в течение 20 минут. Для предотвращения агломерации наночастиц в раствор добавлялось 100 мкл соляной кислоты. Полученный золь созрел при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученный гель наносился на поликоровые подложки 5×10 мм при температуре $80^{\circ}C$, затем высушивался при $120^{\circ}C$ в течение 10 минут, а потом сформированный слой оксида цинка отжигался в течение часа в атмосфере сухого воздуха при температуре $400^{\circ}C$. По результатам работы [14] термообработка слоёв оксида цинка при температуре порядка $400^{\circ}C$ не приводит к существенному укрупнению зёрен поликристаллических слоёв ZnO , и отожжённые слои имеют высокую степень кристалличности [15, 16].

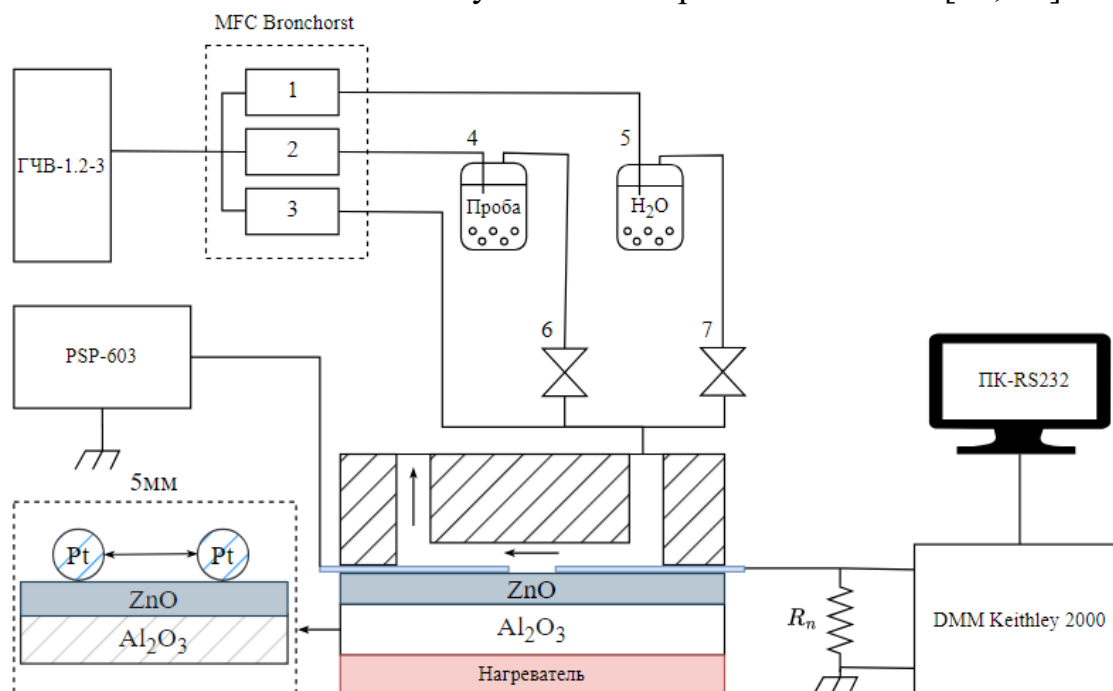


Рис. 1. Схематичное изображение лабораторного газосмесительного стенда, предназначенного для исследования электрических свойств полупроводниковых датчиков газа в атмосфере различных газовых смесей: 1,2 – регуляторы массового расхода газа для формирования потоков, насыщенных парами воды и этанола соответственно, 3 – регулятор массового расхода для формирования потока сухого воздуха, 4,5 – барботёры, 6,7 – электромагнитные клапаны, R_n – нагрузочное сопротивление.

Для измерения электрофизических характеристик полученных образцов использовался автоматизированный измерительный стенд [10], схема которого представлена на рис. 1.

Сухой воздух формировался с помощью генератора чистого воздуха (ГЧВ-1.2-3). Концентрация паров воды в сухом воздухе не превышала 10 ppm ($RH < 0,1\%$). Формирование потоков насыщенных паров воды и этанола, осуществлялось методом барботирования. Формирование газовой смеси происходило с помощью смешения потоков сухого воздуха и насыщенных паров воды и этанола в заданных пропорциях. Регулирование расходов газовых смесей осуществлялось регуляторами массового расхода газа (MFC Bronchorst). Суммарный расход газа во всех экспериментах поддерживался на уровне 100 мл/мин.

При проведении измерений для обеспечения электрического контакта с активным слоем сенсора использовались прижимные проволочные платиновые электроды. Измерение проводимости образца осуществлялось потенциометрическим методом. В качестве источника постоянного напряжения использовался программируемый источник питания PSP-603. Падение напряжения на нагрузочном резисторе R_n измерялось с помощью цифрового мультиметра Keithley-2000.

Управление элементами стенда осуществлялось с помощью ПК по интерфейсу RS-232.

Температура сухого воздуха и газовых проб поддерживалась с помощью термостата и составляла 25°C. Температура образца контролировалась отдельным нагревателем и также составляла 25°C. Отклик на воздействие газовых проб рассчитывался как относительное изменение проводимости образцов:

$$S = (G - G_0) / G_0, \quad (1)$$

где G_0 и G – стационарные значения проводимости образцов в атмосфере сухого воздуха и газовой пробы, соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 а представлена динамика изменения проводимости слоя оксида цинка при последовательных напусках паров воды влажностью $RH = 50\%$ с последующей продувкой измерительной камеры сухим воздухом. При напуске паров воды было обнаружено воспроизводимое увеличение проводимости образцов, при этом отклик составлял $\sim 10^2$.

Высокий уровень отклика на воздействие паров воды наблюдался и воспроизводился в нескольких сериях независимых измерений. Установлено, что при повторных измерениях спустя 7 дней значение проводимости образцов в парах воды воспроизводилось, и составляло порядка 10^{-8} см. Однако, проводимость образца в сухом воздухе при этом возрасла от 10^{-10} см до 4×10^{-10} см (см. рис. 2 б). Предполагается, что данный эффект связан с затрудненной десорбцией молекул воды с поверхности образцов оксида цинка и образованием *ОН*-групп, которые,

наряду с кислородными вакансиями являются донорными центрами [17].

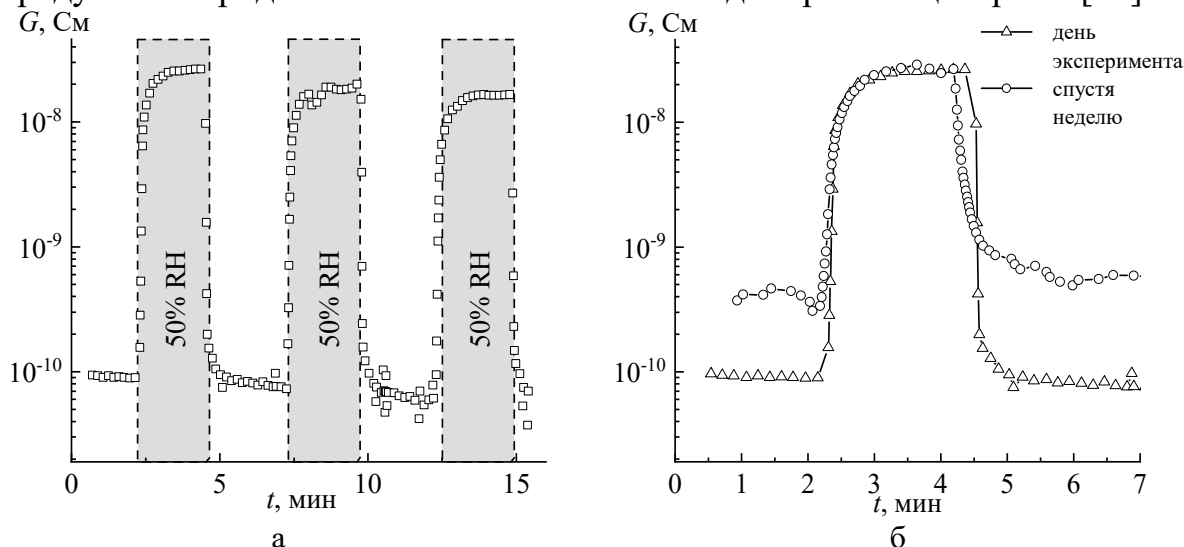


Рис. 2. Динамика изменения проводимости образцов ZnO при последовательном воздействии паров воды с концентрацией 50% от насыщенного пара и сухого воздуха (а) и динамика изменения проводимости при единичном напуске паров воды в день формирования образца и спустя 7 дней (б).

Для проверки предположения о том, что слои оксида цинка могут аккумулировать воду, были произведены серии последовательных напусков газовых проб, содержащих пары воды. Обнаружено, что последовательные напуски паров воды приводят к смещению базовой линии проводимости образцов на воздухе (см. рис. 3 а). На рис. 3 б представлена зависимость отклика образца от числа напусков пробы, содержащей пары воды с $RH = 50\%$. Следует отметить, что после 5 циклов проба/воздух проводимость образцов в атмосфере сухого воздуха перестает изменяться. Кроме того, времена отклика и восстановления образцов на воздействие газовой пробы слабо зависят от числа напусков и составляют, в среднем, 30 с и 40 с соответственно (см. рис. 3 в).

Видно, что после 4 напуска (см. рис. 3 а) значение проводимости в сухом воздухе G_0 резко увеличивается. Эффект можно объяснить достижением порогового значения заполнения поверхности OH -группами при котором образуются дополнительные каналы проводимости.

Предполагается, что в атмосфере паров воды происходит частичное гидроксирование поверхности слоёв оксида цинка, приводящее к увеличению проводимости образцов в сухом воздухе. Расчёты, выполненные в рамках теории функционала плотности, показывают, что гидроксильные группы могут образовываться и накапливаться на поликристаллитах оксида цинка вследствие диссоциативной адсорбции воды [18, 19]. В работе [20] с помощью туннельной электронной микроскопии (ТЭМ) установлено, что молекулы воды на поверхности

оксида цинка, при комнатной температуре, сосуществуют в виде динамически переходящих друг в друга монослоя и диссоциированной формы. Диссоциация при комнатной температуре оказывается возможной, благодаря низкому активационному барьеру процесса ($\sim 0,05$ эВ) [21].

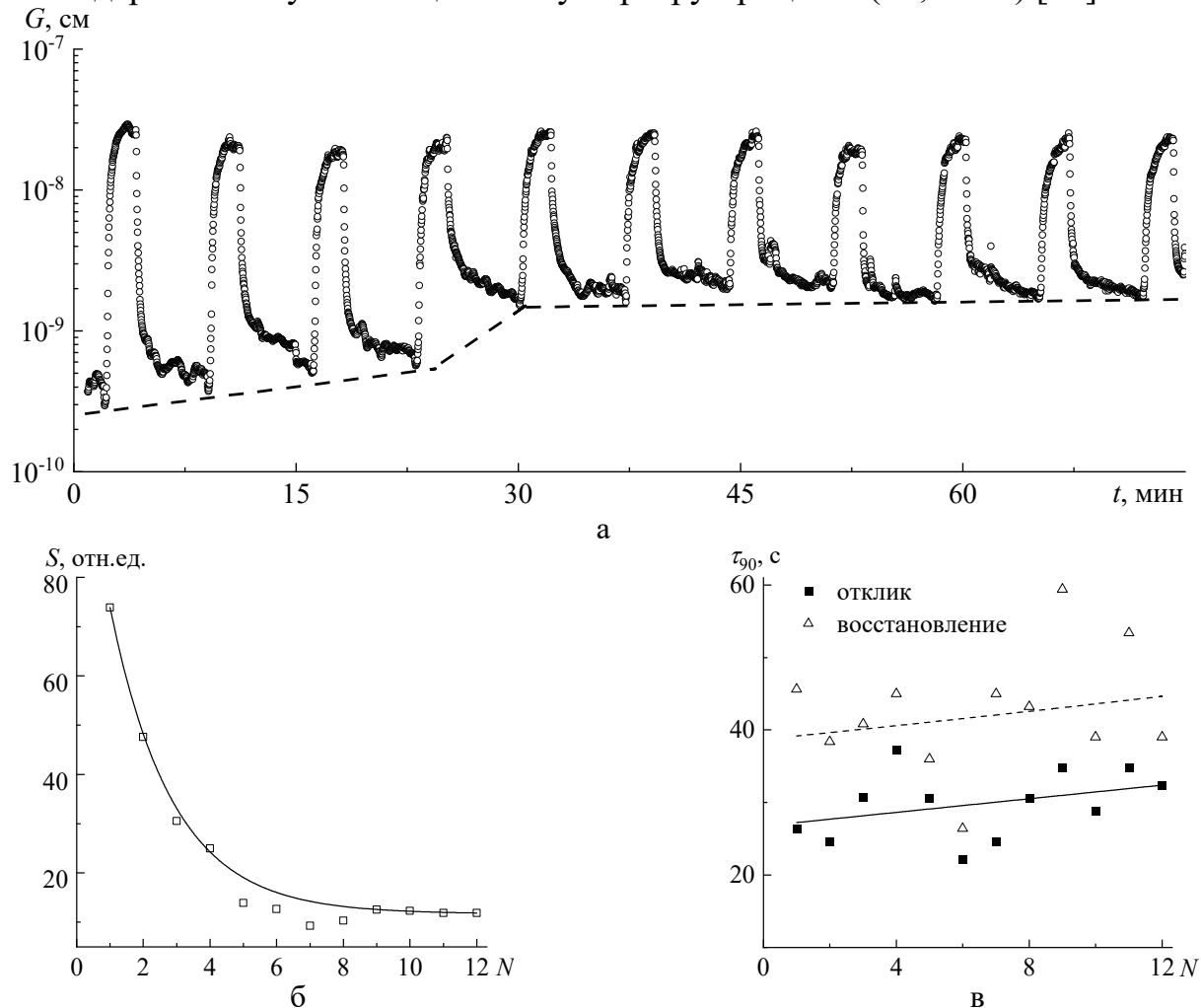


Рис. 3. Динамика изменения проводимости образца при многократном напуске паров воды (50% RH) (а), зависимость величины отклика (б), а также времен отклика и восстановления (в) от количества напусков.

На рис. 4 представлено изменение проводимости образцов при ступенчатом повышении содержания паров воды от 10 до 90% насыщенного пара.

Концентрационная зависимость отклика, представленная на рис. 5 а и 5 б, измерялась в серии последовательных экспериментов путём ступенчатого повышения ($RH \uparrow$), а затем снижения ($RH \downarrow$) концентрации паров воды.

Гидроксильные группы обнаруживаются в металлооксидных плёнках вплоть до 400°C [22], поэтому исходя из предположения о накоплении на поверхности OH -групп, авторами выполнялась

термообработка образцов при 400°C в течение 30 минут, в результате которой проводимость плёнки при комнатной температуре снижалась до $\sim 10^{-11}$ см. При этом, после термообработки образца воспроизводилась концентрационная зависимость его отклика к парам воды (см. рис. 5 б).

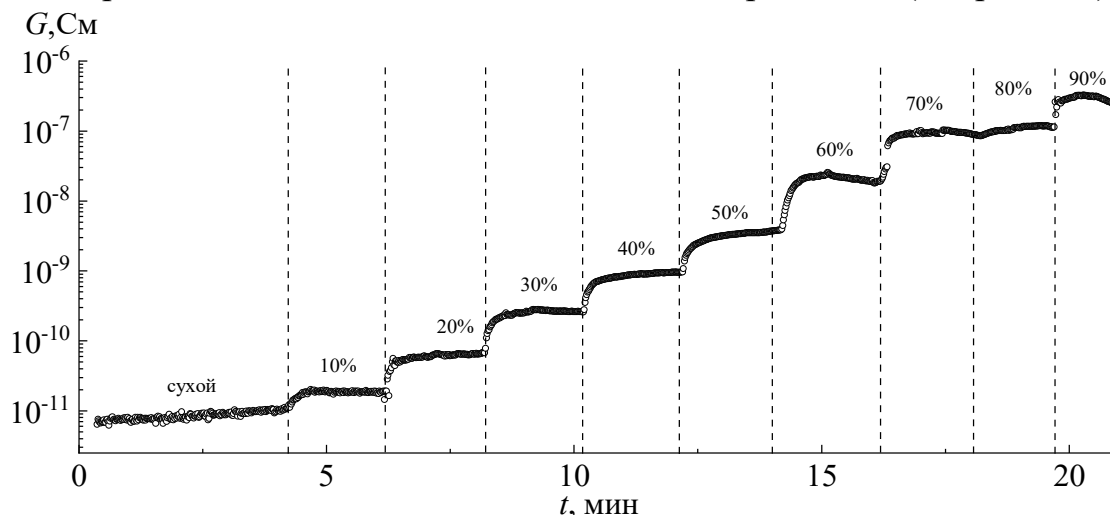


Рис 4. Зависимость проводимости образцов ZnO при ступенчатом повышении концентрации паров воды.

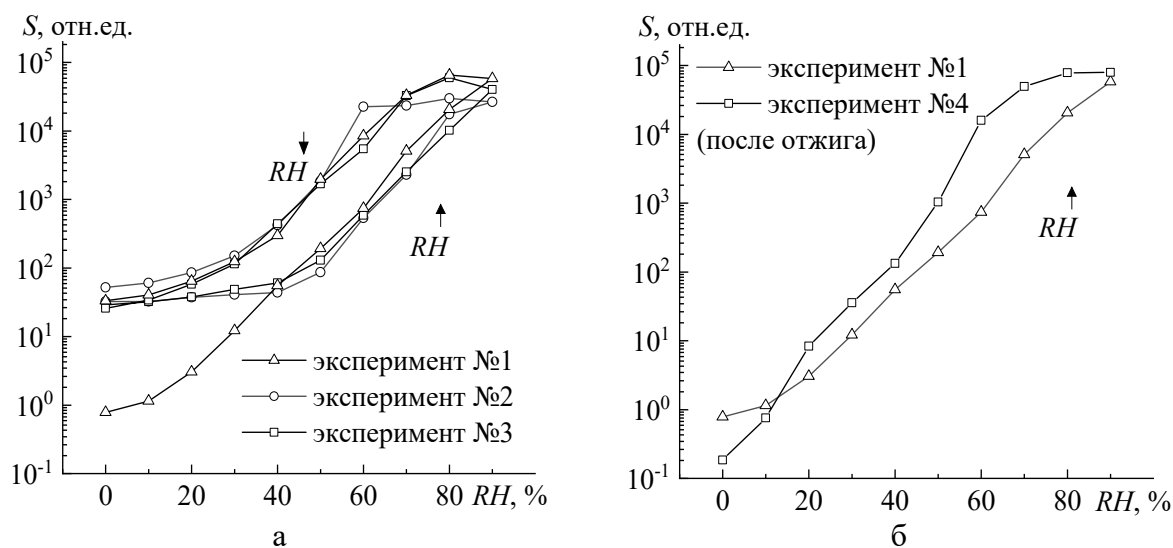


Рис. 5. Концентрационная зависимость отклика к парам воды в серии последовательных экспериментов (а) и вид концентрационной зависимости до и после отжига при 400°C (б).

Вид зависимости на рис. 5 б типичен для изотерм адсорбции при капиллярной конденсации и характерен для мелкодисперсных, мезопористых материалов. Именно такие слои формируются при использовании золь-гель технологии [23, 24]. На рис. 6 представлены СЭМ изображения образцов.

Предполагается, что петля гистерезиса на рис. 5 а может быть следствием капиллярной конденсации паров воды в межзёрненном пространстве поликристаллических слоёв оксида цинка, поскольку десорбция воды может быть затруднена из-за уменьшения давления в порах. Установлено, что 30 минутный отжиг образца при 400°C позволяет воспроизвести первоначальную концентрационную зависимость отклика (см. рис. 5 б), что, вероятно связано с дегидроксилированием поверхности зёрен слоёв оксида цинка и удалением воды из пор.

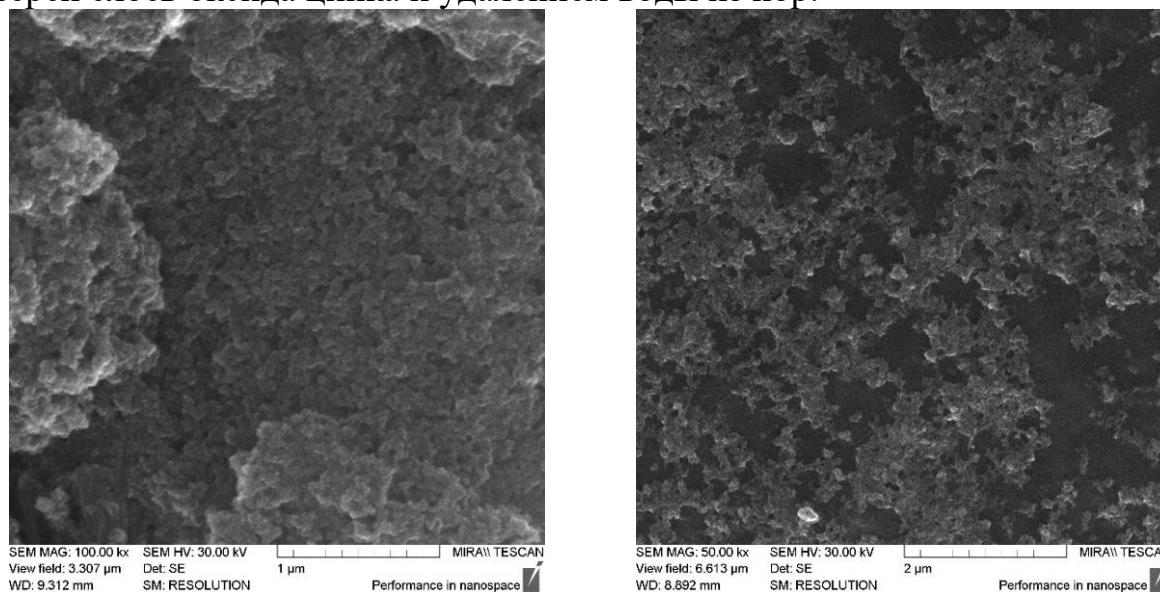


Рис. 6. СЭМ изображения поверхности образцов ZnO , сформированных золь-гель методом.

Экспериментально показано, что сформированные образцы оксида цинка газочувствительны к парам этилового спирта при комнатной температуре (см. рис. 7 а), к тому же, величина отклика зависит от уровня влажности воздуха (см. рис. 7 б). Отметим, что на рис. 7 а и 7 б изображены результаты измерений для разных образцов.

На рис. 7 б видно, что проводимость образца при воздействии паров этанола не зависит от влажности среды, однако, повышение влажности приводит к смещению базовой линии проводимости на воздухе в сторону больших значений.

Предполагается, что чувствительность к этанолу при комнатной температуре связана с его хемосорбцией. На рис. 8 а представлены концентрационные зависимости отклика образцов к парам этанола, измеренные в сухом и влажном воздухе при комнатной температуре. Наибольшие значения отклика к этанолу во всем диапазоне концентраций наблюдались при измерениях в сухом воздухе ($\sim 10^3$). Наличие в газовой пробе паров воды даже с $RH = 5\%$ уменьшает величину отклика к этанолу более чем на порядок во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Снижение отклика к этанолу происходит из-за того, что присутствие паров воды приводит к смещению базовой линии проводимости на воздухе.

На рис. 8 б показано, что повышение уровня влажности в газовой пробе, содержащей этанол, приводит к увеличению энергии активации отклика, а также снижению пороговой чувствительности датчика на основе оксида цинка. Сплошной линией представлена аппроксимация параболических участков зависимостей, в области средних концентраций паров этанола (~20-50%). Пунктирной линией отмечена аппроксимация участков зависимостей, в которых отклик датчика слабо зависит от концентрации ($dS/dC \sim 0$). Предполагается, что наблюдаемый эффект может быть связан с процессом конкурирующей хемосорбции частиц этанола и паров воды.

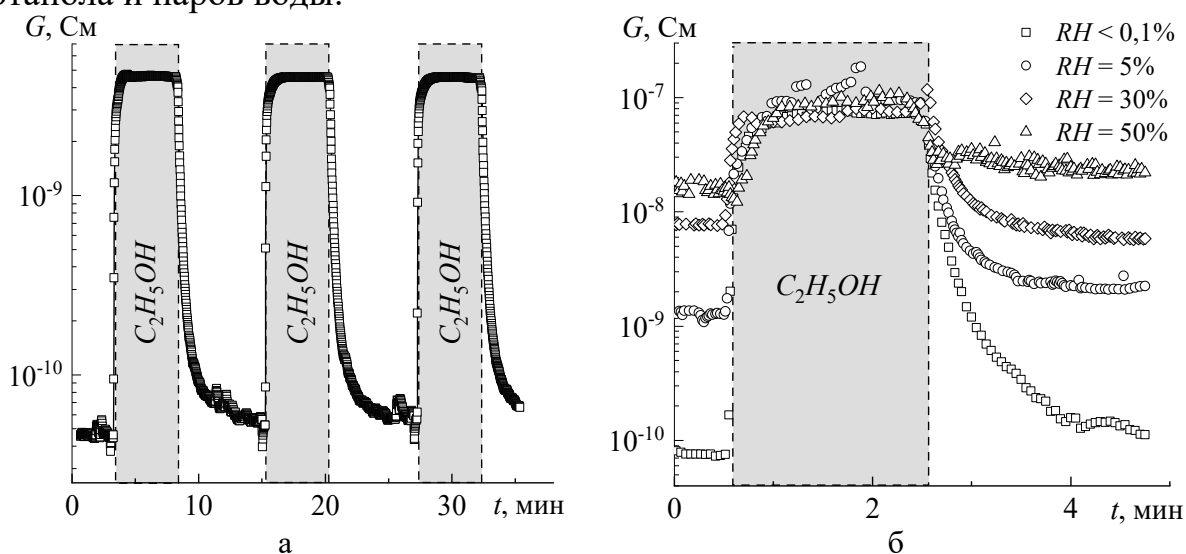
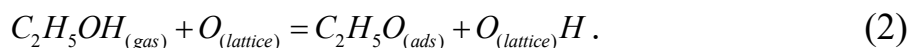


Рис. 7. Динамика изменения проводимости плёнки при воздействии этанола с концентрацией 50% от насыщенного пара в сухом воздухе при комнатной температуре и 5% влажности (а) и динамика изменения проводимости при совместном воздействии паров 50% этанола и паров воды различной концентрации (б).

В работе [25] методом температурно-программируемой десорбции установлено, что при температурах, близких к комнатным, происходит диссоциативная адсорбция этанола на поверхности оксида цинка. Адсорбция происходит с участием кислородной вакансии $V_o^{2+/+}$ или ионным узлом Zn^{2+} :



В работе [26] показано, что центрами адсорбции для молекул воды также, как и для этанола выступают ионы цинка и кислородные вакансии. Учитывая, что при воздействии воды происходит образование OH -групп, а ассоциация с атомом водорода при комнатной температуре вызывает десорбцию этанола в молекулярной форме, возможен процесс вытеснения этанола молекулами воды при их совместной диссоциативной адсорбции.

Также, вполне вероятно, что участие в процессе хемосорбции частиц газов при комнатной температуре принимают мелкие кислородные вакансии с глубиной залегания донорного уровня $\sim 0,14$ эВ, поскольку, глубокое электронное состояние $V_o^{0/+}$ не может ионизироваться без внешнего воздействия и вносить вклад в проводимость при низких температурах.

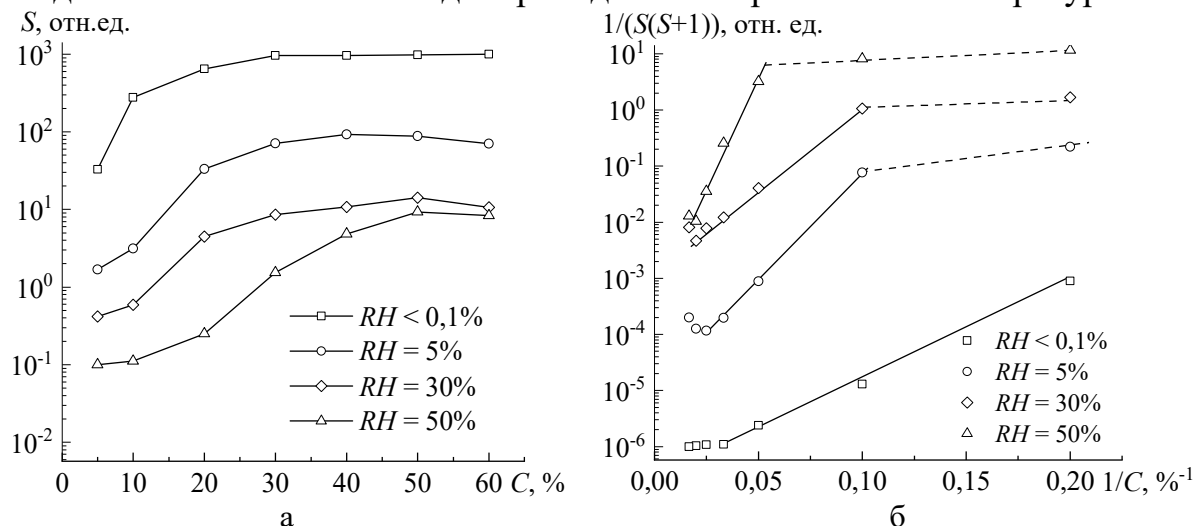


Рис. 8. Концентрационная зависимость отклика плёнки ZnO к этанолу при различном уровне фоновой влажности в прямых координатах (а) и зависимости отклика от обратной концентрации в нормализованных координатах (б).

Произведена статистическая обработка экспериментальных данных с помощью стандартного метода главных компонент – PCA (см. рис. 9). В качестве признаков классификации использовались концентрационные зависимости отклика сенсора к этанолу при разном уровне влажности.

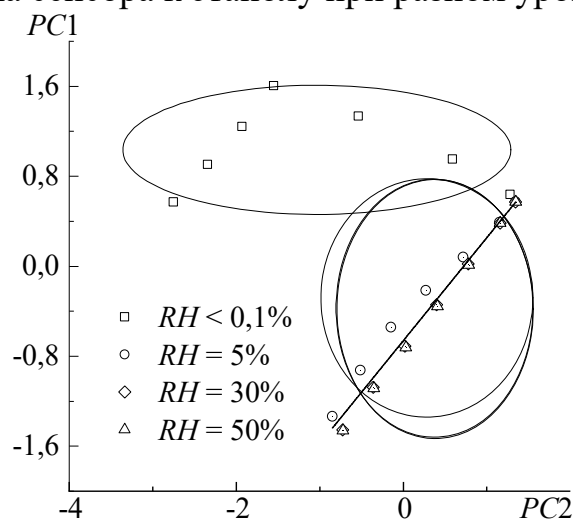


Рис. 9. Проекция сигналов сенсора на воздействие газовых проб этилового спирта различной влажности.

Эллипсы представляют собой доверительные интервалы с внутригрупповым доверительным уровнем 0,95%. Видно, что кластеры,

относящиеся к этанолу при наличии фоновой влажности при данных признаках классификации находятся в непосредственном перекрытии, в отличие от данных, измеренных в сухом воздухе, что указывает на возможность классифицировать сухой и влажный этанол.

Также можно отметить, что проекции концентрационных зависимостей отклика к «влажному» этанолу на пространство главных компонент линейно зависимы (коэффициент взаимной корреляции $R = 0,987$), что может быть связано с адсорбцией частиц этанола и воды на центры адсорбции одного типа.

4. Заключение

Методом золь-гель технологии синтезированы слои на основе оксида цинка чувствительные к парам воды и этанола при комнатной температуре. Обнаружено что предварительная экспозиция газочувствительных образцов оксида цинка в парах воды приводит к снижению величины их отклика к этанолу. Возможно, это является следствием диссоциативной адсорбцией воды и образованием устойчивых *ОН* групп на поверхности оксида цинка. Установлено, что предварительный отжиг газочувствительных образцов обеспечивает воспроизводимое значение их проводимости на воздухе (базовую линию), что, вероятно, связано с дегидроксилированием поверхности и удалением воды из пор.

На основании анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании концентрационной зависимости отклика к парам воды при повышении и понижении её концентрации, показано, что пары воды могут адсорбироваться пористой структурой слоёв оксида цинка по механизму капиллярной конденсации.

Установлено влияние уровня фоновой влажности на характер отклика исследуемых структур к газовым пробам, содержащих пары этанола: присутствие паров воды в пробах этанола приводит к снижению предела обнаружения сенсоров газа, и может указывать на конкурирующий характер процесса адсорбции частиц воды и этанола на поверхности зерен оксида цинка.

Результаты статистической обработки данных с помощью метода главных компонент свидетельствуют о возможности классификации сухого и влажного этанола. Обработка данных методом главных компонент позволяет исключить влияние фоновой влажности на калибровочную зависимость отклика датчика к этанолу при комнатной температуре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00134).

Библиографический список:

1. **Simakov, V.V.** Variation of the conductivity of a thin film of tin dioxide in response to stepwise gas sampling / V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.S. Voroshilov et al. // *Technical Physics Letters*. – 2006. – V. 32. – I. 8. – P. 725-728. DOI: 10.1134/S1063785006080256.
2. **Zhu, L.** Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review / L. Zhu, W. Zeng // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2017. – V. 267. – P. 242-261. DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
3. **Wang, Y.** Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities / Y. Wang, X. Li, N. Wang, et al. // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – V. 62. – I. 3. – P. 727-732. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.035.
4. **Gupta, S.K.** Development of gas sensors using ZnO nanostructures / S.K. Gupta, A. Joshi, M. Kaur // *Journal of Chemical Sciences*. – 2010. – V. 122. – P. 57-62. DOI: 10.1007/s12039-010-0006-y.
5. **Fan, S.W.** Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing / S.W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 144. – I. 1. – P. 159-163. DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.054.
6. **Синёв, И.В.** Влияние освещения на распознавательную способность мультисенсорных микросистем на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова / И.В. Синёв, Н.А. Клычков, Д.А. Тимошенко, В.В. Симаков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 713-721. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713.
7. **Kirkwood, N.** Enhancing quantum dot LED efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer / N. Kirkwood, B. Singh, P. Mulvaney // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – V. 3. – I. 22. – Art. №. 1600868. – 7 p. DOI: 10.1002/admi.201600868.
8. **Hofmann, D.M.** Properties of the oxygen vacancy in ZnO / D.M. Hoffman, D. Pfisterer, J. Sann et al. // *Applied Physics A*. – 2007. – V. 88. – P. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.
9. **Liu, L.** Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO / L. Liu, Z. Mei, A. Tang // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – I. 23. – P. 235305-1-235305-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305.
10. **Клычков, Н.А.** Математическое моделирование проводимости поликристаллических слоёв широкозонных полупроводников при адсорбции на их поверхности газов - восстановителей в присутствии кислорода / Н.А. Клычков, Д.В. Курмашева, В.В. Симаков, И.В. Синев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424.
11. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, N. Kucherenko, O. Yakusheva, V. Kisin, // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
12. **Симаков, В.В.** Влияние паров воды и освещения на проводимость тонких плёнок диоксида олова при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синев, А.В. Смирнов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 449-454. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.449.
13. **Wang, C.** Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang et al. // *Sensors*. – 2010. – V. 10. – I. 3. – P. 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.
14. **Lee, J.** Precise control of surface oxygen vacancies in ZnO nanoparticles for extremely high acetone sensing response / J. Lee, Y. Choi, B.J. Park et al. // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – V. 11. – I. 5. – P. 769-783. DOI: 10.1007/s40145-022-0570-x.
15. **Fang, Z.B.** Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films / Z.B. Fang, Z.J. Yan, Y.S. Tan et al. // *Applied surface science*. – 2005. – V. 241. – I. 3-4. – P. 303-308. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.07.056.
16. **Gurylev, V.** Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies / V. Gurylev, T.P. Perng // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – I. 10. – P. 4977-4996. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031.
17. **Bai, Z.** Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor / Z. Bai, C. Xie, M. Hu et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2008. – V. 149. – I. 1. – P. 12-17. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.11.020.
18. **Raymand, D.** Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation / D. Raymand, A.C.T. van Duin, D. Spångberg et al. // *Surface Science*. – 2010. – V. 604. – I. 9-10. – P. 741-752. DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.012.
19. **Calzolari, A.** Water adsorption on nonpolar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface: a microscopic understanding / A. Calzolari, A. Catellani // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – I. 7. – P. 2896-2902. DOI: 10.1021/jp808704d.

20. **Dulub, O.** Observation of the dynamical change in a water monolayer adsorbed on a ZnO surface / O. Dulub, B. Meyer, U. Diebold // *Physical Review Letter*. – 2005. – V. 95. – I. 13. – P. 136101-1-136101-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.136101.
21. **Yu, S.** Effects of pH on high-performance ZnO resistive humidity sensors using one-step synthesis / S. Yu, H. Zhang, J. Zhang, Z. Li // *Sensors*. – 2019. – V. 19. – I. 23. – Art. №. 5267. – 11 p. DOI: 10.3390/s19235267.
22. **Korotcenkov, G.** Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis / G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – V. 98. – I. 1. – P. 41-45. DOI: 10.1016/j.snb.2003.08.022.
23. **Erol, A.** Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process / A. Erol, S. Okur, B. Comba et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 145. – I. 1. – P. 174-180. DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.051.
24. **Клычков, Н.А.** Динамика отклика сенсора на основе наноструктурированного слоя диоксида олова при воздействии паров изопропанола / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синева, Д.А. Тимошенко // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 708-716. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.708.
25. **Kwak, G.** Adsorption and reaction of ethanol on ZnO nanowires / G. Kwak, K. Yong // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – I. 8. – P. 3036-3041. DOI: 10.1021/jp7103819.
26. **Meyer, B.** Water adsorption on ZnO (10 $\bar{1}$ 0): from single molecules to partially dissociated monolayers / B. Meyer, H. Rabaa, D. Marx // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – V. 8. – I. 13. – P. 1513-1520. DOI: 10.1039/b515604a.

References:

1. Simakov V.V., Yakusheva O.V., Voroshilov A.S. et al. Variation of the conductivity of a thin film of tin dioxide in response to stepwise gas sampling, *Technical Physics Letters*, 2006, vol. 32, issue 8, pp. 725-728. DOI: 10.1134/S1063785006080256.
2. Zhu L., Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, vol. 267, pp. 242-261. DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
3. Wang Y., Li X., Wang N. et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 62, issue 3, pp. 727-732. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.035.
4. Gupta S.K., Joshi A., Kaur M. Development of gas sensors using ZnO nanostructures, *Journal of Chemical Sciences*, 2010, vol. 122, pp. 57-62. DOI: 10.1007/s12039-010-0006-y.
5. Fan S.W., Srivastava A.K., Dravid V.P. Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, vol. 144, issue 1, pp. 159-163. DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.054.
6. Sinev I.V., Klychkov N.A., Timoshenko D.A., Simakov V.V. Vliyanie osveshcheniya na raspoznavatel'nyuyu sposobnost' mul'tisensornykh mikrosistem na osnove nitevidnykh nanokristallov dioksida olova [Illumination effect on recognition ability of multisensor microsystems based on tin oxide nanowhiskers], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 713-721. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713. (In Russian).
7. Kirkwood N., Singh B., Mulvaney P. Enhancing quantum dot LED efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer, *Advanced Materials Interfaces*, 2016, vol. 3, issue 22, art. no. 1600868, 7 p. DOI: 10.1002/admi.201600868.
8. Hoffman D.M., Pfisterer D., Sann J. et al. Properties of the oxygen vacancy in ZnO, *Applied Physics A*, 2007, vol. 88, pp. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.
9. Liu L., Mei Z., Tang A. Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO, *Physical Review B*, 2016, vol. 93, issue 23, pp. 235305-1-235305-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305.
10. Klychkov N.A., Kurmasheva D.V., Simakov V.V., Sinev I.V. Matematicheskoe modelirovanie provodimosti polikristallicheskich sloyov shirokazonnykh poluprovodnikov pri adsorbtsii na ikh poverkhnosti gazov - vosstanovitelej v prisutstvii kisloroda [Mathematical modeling the polycrystalline layers conductivity of wide-bandgap semiconductors during adsorption on their surface of gases-reducers in the presence of oxygen], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424. (In Russian).
11. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue. 2, pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.

12. Simakov V.V., Sinev I.V., Smirnov A.V. et al. Vliyanie parov vody i osveshcheniya na provodimost' tonkikh plenok dioksida olova pri komnatnoj temperature [Influence of water vapor and illumination on conductivity of thin dioxide films at room temperature], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 449-454. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.449.
13. Wang C., Yin L., Zhang L. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors*, 2010, vol. 10, issue 3, pp. 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.
14. Lee J., Choi Y., Park B.J. et al. Precise control of surface oxygen vacancies in ZnO nanoparticles for extremely high acetone sensing response, *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, vol. 11, issue 5, pp. 769-783. DOI: 10.1007/s40145-022-0570-x.
15. Fang Z.B., Yan Z.J., Tan Y.S. et al. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 241, issue 3-4, pp. 303-308. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.07.056.
16. Gurylev V., Perng T.P. Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies, *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, issue 10, pp. 4977-4996. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031.
17. Bai Z., Xie C., Hu M. et al. Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor, *Materials Science and Engineering: B*, 2008, vol. 149, issue 1, pp. 12-17. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.11.020.
18. Raymand, D., van Duin A.C.T., Spångberg D. et al. Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation, *Surface Science*, 2010, vol. 604, issue 9-10, pp. 741-752. DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.012.
19. Calzolari A., Catellani A. Water adsorption on nonpolar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface: a microscopic understanding, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, issue 7, pp. 2896-2902. DOI: 10.1021/jp808704d.
20. Dulub O., Meyer B., Diebold U. Observation of the dynamical change in a water monolayer adsorbed on a ZnO surface, *Physical Review Letter*, 2005, vol. 95, issue. 13, pp. 136101-1-136101-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.136101.
21. Yu S., Zhang H., Zhang J., Li Z. Effects of pH on high-performance ZnO resistive humidity sensors using one-step synthesis, *Sensors*, 2019, vol. 19, issue 23, art. no. 5267, 11 p. DOI: 10.3390/s19235267.
22. Korotcenkov G., Brinzari V., Golovanov V., Blinov Y. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, vol. 98, issue 1, pp. 41-45. DOI: 10.1016/j.snb.2003.08.022.
23. Erol A., Okur S., Comba B. et al. Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, vol. 145, issue 1, pp. 174-180. DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.051.
24. Klychkov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V., Timoshenko D.A. Dinamika otklika sensora na osnove nanostrukturirovannogo sloya dioksida olova pri vozdejstvii parov izopropanola [Dynamics of response of a sensor based on a nanostructured tin dioxide layer exposed to the isopropanol vapors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 708-716. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.708. (In Russian).
25. Kwak G., Yong K. Adsorption and reaction of ethanol on ZnO nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, issue 8, pp. 3036-3041. DOI: 10.1021/jp7103819.
26. Meyer B., Rabaa H., Marx D. Water adsorption on ZnO (10 $\bar{1}$ 0): from single molecules to partially dissociated monolayers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, issue 13, pp. 1513-1520. DOI: 10.1039/b515604a.

Original paper

The effect of water vapor on the conductivity and response of gas-sensitive nanostructured ZnO layers to ethanol vapors at room temperature

N.A. Klychkov¹, V.V. Simakov¹, I.V. Sinev¹, V.V. Efanova², A.M. Zakharevich¹

¹Saratov State University, Saratov, Russia

²Volga State Transport University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.891

Abstract: The paper presents the results of a study on the sensitivity of gas-sensing zinc oxide ZnO film nanostructures at room temperature. The aim of the research was to investigate the effect of ambient humidity on the conductivity of ZnO samples and their response to ethanol vapor in the presence of water vapor. It has been discovered that zinc oxide films are responsive to both water and ethanol vapor at room temperature, across a broad range of concentrations (5% to 50% saturated

vapor). The study found that repeated exposure to water vapor can lead to changes in the conductivity of zinc oxide samples when they are exposed to dry air. Additionally, pre-annealing the samples at 400°C can help to replicate the concentration-dependent response of gas-sensitive structures to water vapor. Hysteresis was observed in the relationship between concentration and response to water vapor, in the range of 5% to 90% of the relative humidity. This can be explained by the capillary condensation of water vapor within the mesopores of zinc oxide layers. As the humidity of a gas sample containing ethanol increased, the response values and detection limit for ethanol decreased in the gas-air mixture for ZnO samples. Statistical analysis using the principal component method showed the potential for classifying dry and humid gas samples with ethanol vapor in air. Data processing was used to eliminate the influence of the background humidity on the calibration curve for gas-sensitive ZnO samples, demonstrating the effectiveness of this method.

Keywords: zinc oxide, sol-gel technology, semiconductor gas sensor, ethanol response, gas sensitivity, room temperatures, humidity effect.

Клычков Никита Александрович – аспирант 3-го года обучения, институт физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Ефанова Вера Васильевна – д.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Приволжский государственный университет путей сообщения»

Захаревич Андрей Михайлович – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – 3rd year postgraduate student, Physics Institute, Saratov State University

Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Ilya V. Sinev – Ph. D., Docent, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Vera V. Efanova – Dr. Sc., Professor, Volga State Transport University

Andrey M. Zakharevich – Ph. D., Head of the Laboratory for Diagnostics of Nanomaterials and Structures, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 04.10.2024; принята/accepted 08.10.2024.