

# OXIDE SEMICONDUCTORS - AS MATERIALS FOR DETECTING OZONE CONCENTRATION IN THE ATMOSPHERE

DMITROGLO LILIANA<sup>\*1</sup>, UNTILA DUMITRU<sup>1,2</sup>, SPRINCEAN VEACESLAV<sup>1</sup>, VATAVU ELMIRA<sup>1</sup>, EVTODIEV SILVIA<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Moldova State University, Mateevici Street 60, Chisinau, 2009, Republic of Moldova

<sup>2</sup>"D.Ghițu" Institute of Electronic Engineering and Nanotechnology, Academy of Sciences of Moldova, Academiei, 3/3, Chisinau, 2028, Moldova

<sup>3</sup>"Constantin Stere" University of European Political Science and Economics, Stefan cel Mare si Sfânt, 200, Chișinău, 2004, Moldova

**Abstract:** The photoresist receptors were obtained based on oxide  $Ga_2O_3 - Ga_2S_3$  and nanocomposites  $\beta - Ga_2O_3 - Ga_2S_3$ . The oxide-based photoresistor  $Ga_2O_3$  has a sensitivity in the UV region ( $\lambda < 260$  nm), while the photosensitivity band of the receiver with the sensitive nanocomposite  $Ga_2O_3 - Ga_2S_3$ , covering the spectral range of the edge of the absorption band of ozone ( $250 \div 280$ ) nm..

**Key words:** ozone, dissociation, solar radiation, ozone generator.

**Abstract:** Les récepteurs photorésistants ont été obtenus à base d'oxyde  $Ga_2O_3 - Ga_2S_3$  et de nanocomposites  $\beta - Ga_2O_3 - Ga_2S_3$ . Le photoresistor à base d'oxyde  $Ga_2O_3$  a une sensibilité dans la région UV ( $\lambda < 260$  nm), tandis que la bande de photosensibilité du récepteur avec la couche sensible de nanocomposite  $Ga_2O_3 - Ga_2S_3$ , couvrant le domaine spectral du bord de la bande d'absorption de l'ozone ( $250 \div 280$ ) nm.

**Keywords:** ozone, dissociation, rayonnement solaire, générateur d'ozone.

## 1. INTRODUCTION

L'analyse des changements environnementaux ainsi que la pollution multiple de l'atmosphère et du bassin aquatique dans son ensemble et dans des espaces étroits tels que les industries chimiques, médicinales, végétales et agroalimentaires nécessitent l'utilisation d'une large gamme de dispositifs de surveillance pour cette activité. La stabilité de l'équilibre compositionnel de l'atmosphère est déterminée par le degré de génération d'oxygène et par les processus déterminés par l'intensité et la composition spectrale du rayonnement solaire, en particulier dans la région ultraviolette du spectre. Le flux de rayonnement UV provenant du spectre d'émission du soleil dépend de l'épaisseur de la couche d'ozone dans l'atmosphère. L'ozone en petites quantités est un bon désinfectant, tandis que les doses de  $\sim 1\%$  et plus, c'est un gaz toxique. Dans le même temps, la réaction de dissociation de la molécule d'ozone en oxygène moléculaire et un atome d'oxygène se produit avec l'émission supplémentaire de 1,1 eV [1]. Ainsi, l'ozone dans divers états d'aggrégation est un gaz explosif, ce qui implique la nécessité de détecter la concentration de ce gaz dans l'atmosphère ainsi que dans les processus technologiques respectifs. Le mécanisme de génération d'ozone (molécules  $O_3$ ) consiste à la formation de liaison chimique des molécules  $O_2$  avec l'oxygène ionisé  $O^+$ . Comme les sources de génération d'ozone, servent des décharges électriques dans l'atmosphère normale ou des radiations d'énergie plus grande que l'énergie de dissociation (radiations UV, röntgen,  $\gamma$ ). En même temps, les molécules d' $O_2$  peuvent être dissociées en ions et en atomes

---

\* Corresponding author, email [dmitrogloliliana@yahoo.com](mailto:dmitrogloliliana@yahoo.com)

neutres avec l'aide de courants de haute fréquence. Prise en compte de la toxicité de ce gaz, l'intérêt spécial est accordé pour obtenir des capteurs  $O_3$  et des récepteurs de ce gaz. Avec des récepteurs à base de semi-conducteurs oxydiques ( $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ) [2-7], la surveillance de la concentration d'ozone est réalisée par des mesures de transmittance optique dans la région du bord de la bande d'absorption électronique [8-10].

Dans l'article est présentée la dépendance spectrale du coefficient d'absorption à partir de laquelle il est clair que la bande d'absorption fondamentale des molécules  $O_3$ .

Dans l'article, est étudiée la structure du spectre d'absorption de l'atmosphère enrichie en ozone ( $O_3$ ), les bandes et les haut-parleurs à haute sensibilité pour la détermination du coefficient d'absorption de l'ozone. Est présenté aussi la technologie de production de rayons UV ( $\lambda < 320$  nm), les récepteurs dits solaires, nécessaires au contrôle optique de la concentration d'ozone dans l'atmosphère à partir de semi-conducteurs à large bande, en particulier  $Ga_2O_3$  et  $GaS$ , et déterminent leurs caractéristiques physiques.

## 2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

L'oxygène a été généré avec un courant à haute fréquence dans un tube en verre de quartz du laser LG-105 de type *He-Ne*, avec une longueur de 20 cm. En tant que source de courant à haute fréquence, a été utilisé le générateur UVC-30. Initialement, a été introduit dans le tube un mélange oxygène-argon dans un rapport de 3:1. Le spectre de transmission a été enregistré en utilisant le spectrophotomètre SF-18 dont la chambre d'échantillon était allongée de 10 cm. Pour étudier la présence d'ozone dans le tube, et pour établir une concentration équilibrée en ozone-oxygène, a été prise une longueur d'onde de 310 nm. En tant que semi-conducteur à large bande, sur la base duquel le récepteur de rayonnement a été produit dans la région UV du spectre, a été utilisé le composé *GaS*. Des plaques de *GaS* d'une épaisseur de  $80 \pm 120$   $\mu m$  ont été soumises à un traitement thermique dans des conditions normales, à la température 1120 K pendant 1 heure à 12 heures. En conséquence du traitement thermique, la surface des plaques est recouverte d'une couche microdispersée blanche. La composition de la couche obtenue a été déterminée à partir de l'analyse des diagrammes XRD et des spectres de diffusion micro-Raman. Les diagrammes XRD ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre de longueur d'onde  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060$  Å. Les spectres de diffusion Raman ont été excités avec un rayonnement de faisceau laser  $Nd^{3+}$  ( $\lambda = 352$  nm,  $W = 500$  mW). Les spectres de photosensibilité et de photoconductivité ont été obtenus dans une installation assemblée basée sur le réseau de diffraction monochrome MDR-2 avec une résolution d'énergie d'environ 2 meV.

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La molécule d'ozone est constituée de trois atomes d'oxygène disposés aux extrémités d'un triangle équilatéral. L'angle à l'extrémité du triangle. L'angle à l'extrémité du triangle est  $116^\circ 47'$  [11]. L'énergie de décomposition de cette molécule en  $O_2$  et O est de  $\sim 1,1$  eV. Par conséquent, pour la formation de molécules d'ozone, est nécessaire l'oxygène atomique. La molécule  $O_2$  absorbant un photon d'énergie  $\sim 5.11$  eV ( $\lambda < 242$  nm) suite à la triple  $O_2 + O + A \rightarrow O_3 + A$ , où A est une particule (généralement les molécules d'ozone qui peuvent absorber l'excès de 1, 1 eV d'énergie) la molécule d'ozone se décompose également en entrant en collision avec un atome d'oxygène avec OH, NO présent dans l'atmosphère ou avec Cl atomique. Dans la Fig. 1 (insert) est présenté, la transparence du rayonnement UV avec une longueur d'onde de 310 nm est tracée, en fonction de la durée de génération d'ozone en utilisant un courant à haute fréquence avec une puissance moyenne de 15 W.

Comme le montre la figure, dans les 8 premières secondes, la transmission diminue lentement, puis pendant 4 s, elle diminue jusqu'à saturation. Comme mentionné, le taux de génération d'ozone dans l'atmosphère dépend de la concentration d'oxygène atomique, qui est obtenue par la dissociation des molécules d' $O_2$ . Ainsi, dans les 8 premières secondes, la production d'oxygène atomique se produit parallèlement à la formation de molécules d'ozone. La diminution abrupte de la transmittance de 8 s à 12 s, indique la présence d'une concentration optimale d'oxygène atomique dans la cavité. Dans la Fig. 1 montre le spectre d'absorption de l'ozone dans la colonne de 20 cm. Comme on peut le voir à partir de cette présentation, le bord de la bande d'absorption  $O_3$  est trouvé à  $\sim 350$  nm. Dans la gamme de longueurs d'onde  $350 \div 920$  nm, le coefficient d'absorption augmente de  $0,01$   $cm^{-1}$  à  $0,4$   $cm^{-1}$ , alors que dans la gamme spectrale  $290 \div 320$  nm, le coefficient d'absorption augmente de  $\sim 2,5$  fois. Ainsi, pour la détection par absorption optique de la concentration d'ozone dans l'atmosphère, sont

nécessaires des capteurs de photons avec une bande de sensibilité dans la gamme spectrale de  $300 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$ . Pour cette raison, a été choisi un semi-conducteur avec large bande largement qui par oxydation, forme la structure oxyde  $Ga_2O_3$  -semiconducteur. Les monocristaux  $GaS$  ont été cultivés par la méthode Bridgman-Stockbarger en utilisant comme matériau primaire le composé synthétisé des composants élémentaires  $Ga$  (5N) et  $S$  (5N) pris en quantités stoechiométriques. Des monocristaux massifs, ont été préparées des plaques parallèles planes avec des surfaces lisses avec l'épaisseur de  $100 \div 200 \text{ }\mu\text{m}$ , qui par traitement thermique ont été recouvertes d'une couche blanche.

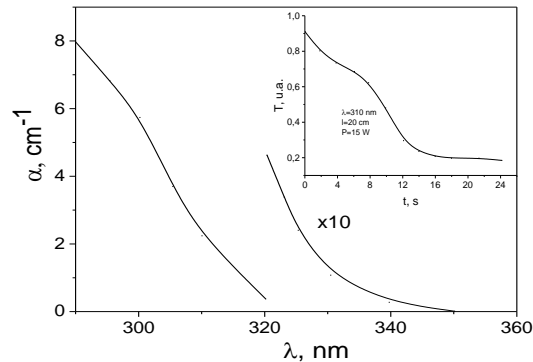


Fig.1. Transmission de rayonnement à la longueur d'onde  $\lambda = 310 \text{ nm}$  en fonction de la durée du processus de génération d'ozone;  
Insert: Le spectre d'absorption de l'ozone de la longueur de 20 cm.

Dans la Fig.2a montre le diagramme XRD de la couche développée sur la surface de la plaque  $GaS$ . A titre de comparaison, dans la Fig. 2b montre le diagramme XRD de la plaque primaire  $GaS$ . L'identification des raies XRD selon les diagrammes PDF N 491362 ( $GaS$ ) et ICSD: 033644 ( $Ga_2O_3$ ) des Fig. 2a et 2b correspond au composé  $Ga_2O_3$ -romboédrique avec la constante de réseau  $a = 5.410 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 55,6^\circ$  et le cristal  $\beta$ - $GaS$  hexagonal avec des paramètres de réseau cristallin  $a = 3.601 \text{ Å}$  et  $c = 23.38 \text{ Å}$ .

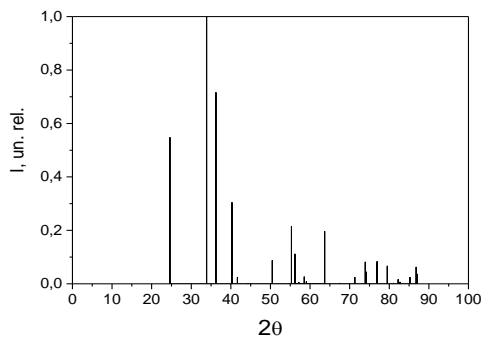


Fig.2a. Diagramme XRD de la couche d'oxyde augmenté par traitement thermique dans l'atmosphère des cristaux de  $GaS$ .

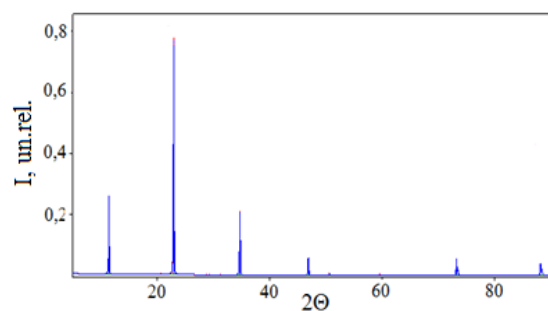


Fig.2b. Diagramme XRD des monocristaux  $\beta$ - $GaS$ .

Les raies XRD intenses aux angles  $2\theta - 24,611^\circ, 33,890^\circ, 36,244^\circ, 40,282^\circ$ , sont identifiées comme diffraction des rayons X avec une longueur d'onde  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060 \text{ Å}$  à l'ensemble du plan avec indice de Miller (hkl) (110), (121), (110), (222) dans les cristaux de  $Ga_2O_3$  romboédric et les lignes situées aux angles  $2\theta - 11,456^\circ, 22,958^\circ, 34,239^\circ, 46,900^\circ$  et  $73,814^\circ$  correspondent à la diffraction des rayons X des plans (003), (006), (009), (1011) dans des monocristaux  $GaS$ -hexagonaux.

Tableau 1. Paramètres du réseau cristallin de la couche d'oxyde augmenté par traitement thermique dans l'atmosphère des cristaux de *GaS*.

2 $\Theta$	Int-f	h	k	l	2 $\Theta$	Int-f	h	k	l
24,611	547	1	1	0	67,428	2	2	3	0
33,890	999	1	2	1	71,310	24	2	4	2
36,244	715	1	1	0	73,929	81	3	4	3
40,282	304	2	2	2	74,158	44	2	4	3
41,650	24	1	2	0	76,937	82	2	2	0
44,303	1	0	2	0	76,937	82	2	4	1
50,460	87	2	2	0	79,491	66	1	4	1
55,293	214	2	3	1	81,087	2	2	2	1
57,185	5	1	2	0	82,231	16	1	3	0
58,522	26	1	2	1	82,706	6	3	4	1
59,073	8	2	3	3	85,220	24	2	4	4
63,697	196	1	3	0	86,782	62	3	2	1
56,196	111	2	1	1	87,048	36	4	4	4

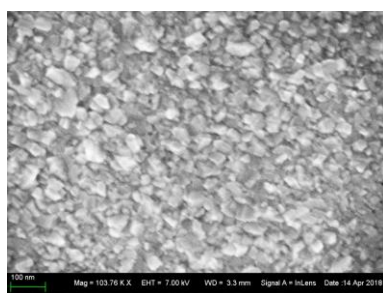


Fig.3. Image SEM de la surface de la plaque *GaS* soumise à un traitement thermique à  $T = 1023\text{ K}$  pendant 6h dans l'atmosphère.

Comme le montre dans l'image SEM (Fig. 3) de la surface des plaques de *GaS* soumises à un traitement thermique à 1023 K dans l'atmosphère, est recouvert de manière homogène de formations granulaires de dimensions d'unités à  $50 \div 60\text{ nm}$ , qui se développent sous forme de a été acheminé dans une direction perpendiculaire à la surface (0001). La forme non ordonnée des formations d'oxyde de  $Ga_2O_3$  est probablement déterminée par la non-coïncidence de la structure cristalline du substrat (*GaS*-hexagonal) et des nouvelles cristallites formées par  $Ga_2O_3$ -romboedric. Nous mentionnons que les nanostructures  $Ga_2O_3$  ont été obtenues par traitement thermique à 1073 K sous atmosphère  $Ar-O_2$ . Les dimensions de formation de  $Ga_2O_3$  vont de 200 nm à 1  $\mu\text{m}$ . En transportant la vapeur de *Ga* dans l'atmosphère  $O_2$  d'intervalle de température de 1150÷1270 K dans [12] ont été obtenus sous la forme d'une verge et une microplaque de dimensions  $1 \div 1,5\text{ }\mu\text{m}$ . Les raies de diffraction XRD de la Fig. 2a coïncident étroitement avec les réflexes XRD des couches de  $Ga_2O_3$  sous forme de nanofils [13], nanofils mis en croissance à la surface des plaques de *GaS* [14].

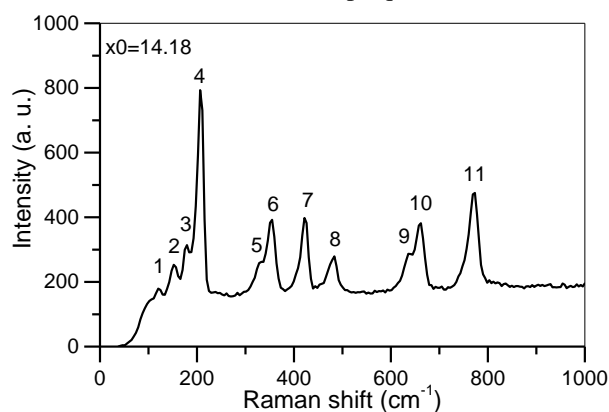


Fig.4. Spectre de diffusion Raman.

La structure composite de la couche de surface  $GaS$  a été analysée par des spectres de diffusion Raman (Fig. 4). Les nombres d'onde et l'intensité relative des lignes de diffusion Raman sont montrés dans le tableau 2. Le spectre de vibration du réseau cristallin hexagonal des cristaux de  $\beta-GaS$  est utilisé comme base dans ce travail pour les photodétecteurs de lumière UV, bien connus dans [15, 16] et contient les lignes de diffusion avec les longueurs d'onde de  $185,4 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}^1$ ),  $291,8 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{1g}^2$ ),  $295,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{1g}^1$ ) și  $360,6 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}^2$ ).

Tableau 2. Nombre d'ondes des modes de vibration Raman de la structure  $\beta-Ga_2O_3-GaS$ .

Nr. d/o	Les nombres d'onde des lignes Raman		Sources bibliographiques		
			[7]	[8]	[9]
Nr.	$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	$I$ , u. a.	$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$
1.	120.1	179.1	114	114	-
2.	152.1	253.1	147	144	-
3.	179.4	313.9	169	171	-
4.	206.7	793.3	199	201	201
5.	328.3	258.2	318	321	-
6.	355.1	392.0	353	347	347
7.	421.7	397.8	415	417	412
8.	483.5	279.1	475	475	426
9.	636.0	286.8	628	631	630
10.	661.9	381.5	657	654	653
11.	773.2	475.2	763	767	766

Comme ces raies manquent dans le spectre Raman, on peut supposer que la surface des plaques de  $GaS$  est revêtue de façon homogène d'une couche d'oxyde. Les modes de vibration présentés dans le tableau 2 sont en bonne corrélation avec les spectres Raman de nanoformats de  $\beta-Ga_2O_3$  bien étudiés dans les articles récents [17-19]. Dans cet article, nous étudions la structure cristalline des nanoformations obtenues par diverses méthodes - de l'oxygène au flux d'oxygène, l'oxydation dans le plasma  $O_2^+$ , etc. Comme on peut le voir dans le tableau 2, les types de modes de vibration des nanoformes sont conservés, mais il existe un écart par rapport aux valeurs moyennes des nombres d'ondes des modes de vibration, déterminés par la spécificité des types de formations.

Dans la Fig. 5 montre la distribution spectrale de la photoconductivité des structures  $Ga_2O_3-GaS$  à 293 K. Le spectre de photoconductivité est composé d'une bande avec un maximum de 3,85 eV.

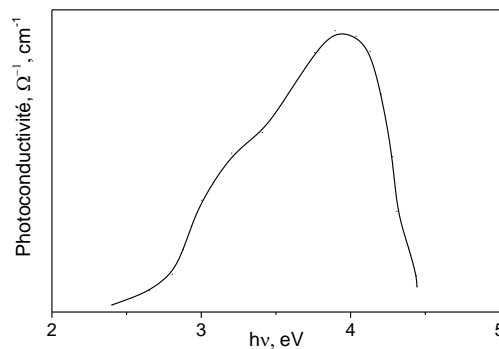


Fig.5. Dépendance spectrale de la photoconduction de la structure  $\beta-Ga_2O_3-GaS$  a la  $T=293K$ .

L'augmentation de la photoconductivité dans la gamme d'énergies  $2,4 \div 3,2 \text{ eV}$  est déterminée par le processus de photogénération des porteurs de charge déséquilibrés dans les cristaux de  $GaS$ . Dans l'intervalle d'énergies de  $3,4 \div 4,5 \text{ eV}$ , une contribution considérable à la conductivité de la structure  $Ga_2O_3-GaS$  peut avoir des porteurs de charge déséquilibrés dans les cristaux de  $Ga_2O_3$ .

#### 4. CONCLUSIONS

Une atmosphère enrichie en ozone a été obtenue en excitant des molécules d' $O_2$  avec des courants de jonction élevés. A été établie la durée de 8 s requise pour obtenir une atmosphère d'ozone  $O_3$  équilibrée;

A partir des spectres d'absorption de la colonne d'atmosphère d'ozone de 20 cm, on a déterminé le bord de la bande d'absorption électronique de la molécule  $O_3$  correspondant à 3,4 eV;

Par traitement thermique à 1120 K de plaques  $GaS$ -hexagonales dans l'atmosphère, ont été obtenues des structures planaires oxyd- $GaS$ . La structure de  $GaS$  a été analysée en utilisant des images SEM, la diffraction XRD et la spectroscopie Raman. Il a été établi que les dimensions moyennes des nanoparticules sont dans l'intervalle jusqu'à 50 nm. Par traitement thermique, la surface des plaques de  $GaS$  est recouverte d'une couche d'oxyde de  $\beta-Ga_2O_3$ ;

Les nanostructures obtenues sont des dispositifs photoconducteurs dans la région UV du spectre avec une sensibilité maximale qui correspond bien à la dépendance spectrale du coefficient d'absorption de la colonne  $O_3$ -atmosphère.

#### RÉFÉRENCES

- [1] Е. И. Интезарова, В. Н. Кондратьев. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм), Изв. АН СССР, серия хим., 1967, с.2440.
- [2] Grossmann K., Weimar U., Barsan N. Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors. Elsevier, no.88, 2013, p.261.
- [3] Akiyama M., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly to NO and NO<sub>2</sub>, Chemistry Letters, 1991, p.1611-1614.
- [4] Hubner M., Simion C.E., Haensch A., Barsan N., Weimar U. CO sensing mechanism with WO<sub>3</sub> based gas sensors, Sensors and Actuators B, no.151, 2010, p. 103–106.
- [5] Tahir M.N., Jugal Kishore Sahoo J.K., Hoshyargar F., Tremel W. Growth Mechanism and Surface Functionalization of Metal Chalcogenides Nanostructures, Metal Chalcogenide Nanostructures for Renewable Energy Applications, 2015, p. 83–122.
- [6] Anand K., Kaur J., Singh R. Ch., Thangaraj R. Effect of terbium doping on structural, optical and gas sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, Materials Science in Semiconductor Processing, no.39, 2015, p.476-483.
- [7] Jeong Y.K. and Choi G.M. Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO, Journal of Physical Chemistry Solids, vol. 57, no. 1, 1996, p. 81-84.
- [8] Vasil'tsiv I. and Zakarko Ya. M. Effects of electron capture by impurity centers on the luminescent parameters of  $\beta-Ga_2O_3:Cr$  crystals, 1983. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, vol. 39, no. 3, p. 423-428.
- [9] Oshima T. et al. Vertical solar-blind deep-ultraviolet Schottky photodetectors based on- $Ga_2O_3$  substrates, Applied Physics Express, no.1, 2008, p. 011202.
- [10] Liu J. and Smalley R. E. Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K, Journal of the American Chemical Society, no.122, 2000, p. 2383-2384.
- [11] Bayam Y et al. Synthesis and Field Emission Characteristics of  $Ga_2O_3$  Nanorods with Ultra-Sharp Tips, IEEE, 2008, p.373-575.
- [12] Chen Z et al. The impact of growth temperature on the structural and optical properties of catalyst-free  $\beta-Ga_2O_3$  nanostructures, Materials Research Express, no. 3, 2016, p. 025003.
- [13] Chun H.J. and Choi Y.S. Controlled Structure of Gallium Oxide Nanowires, Journal of Physical Chemistry B 2003, 107, p.9042-9046.
- [14] Filippo E. et al. Synthesis of  $\beta-Ga_2O_3$  microstructures with efficient photocatalytic activity by annealing of GaSe single crystal, Applied Surface Science, 2015, p.1-5.
- [15] Hamaguchi G., Wasa K. and Yamawaki M. Brillouin and Raman scattering in layer semiconductors GaS and GaSe, Phonon Scattering in Condensed Matter, 1980, p.441-443.
- [16] Irwin J.C., Hoff R.M., Clayman B.P. and Bromley R.A. Long wavelength lattice vibrations in GaS and GaSe, Solid State Communications, vol. 13, 1963, p. 1531-1536.
- [17] Dohy D. and Lucazeau G. Raman Spectra and Valence Force Field of Single-Crystalline  $\beta-Ga_2O_3$ , Journal of Solid State Chemistry, no. 45, 1982, p.180-192.
- [18] Filippo E. et al. Single crystalline  $\beta-Ga_2O_3$  nanowires synthesized by thermal oxidation of GaSe layer, Materials Research Bulletin, no.48, 2013, p. 1741-1744.
- [19] Park Gy-Su et al. Structural investigation of gallium oxide ( $\beta-Ga_2O_3$ ) nanowires grown by arc-discharge, Journal of Crystal Growth, no. 220, 2000, p. 494-500.