

РАЗРАБОТКА СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА НА БАЗЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА SiO_2CuO_x ДЛЯ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ ГАЗОВЫХ СРЕД

Заблуда О.В. – магистрантка, Назарова Т.Н. – к.т.н., доцент
Технологический институт Южного федерального университета (г.Таганрог)

Перспективным современным направлением развития приборов для анализа концентрации газов является использование сенсоров на основе полупроводниковых тонкопленочных нанокompозитных материалов. Это обусловлено как развитыми технологиями изготовления оксидных слоев, совместимыми с изготовлением других изделий микроэлектроники, так и функциональными характеристиками оксидных материалов: высокой газочувствительностью к множеству газов и достаточной устойчивостью при долговременной работе. Современные микроэлектронные технологии позволяют изготавливать тонкие пленки с хорошо сформированной поликристаллической структурой и контролируемым содержанием собственных дефектов. Соответственно, имеются все возможности для контролируемой модификации функциональных свойств тонкопленочных газочувствительных элементов. Использование нанокompозитных материалов в качестве чувствительного слоя в сенсорах газов и паров позволяет решить ряд важных задач: 1) понизить предел обнаружения, 2) увеличить коэффициент газовой чувствительности, 3) понизить рабочую температуру сенсора, 4) создавать сенсоры с воспроизводимыми и стабильными характеристиками.

В связи с этим целью работы является: создание нанокompозитного материала состава SiO_2CuO_x , обладающего газочувствительными свойствами и разработка сенсорного элемента на его основе.

В настоящее время существует множество приборов для анализа газов и паров. Используемые в настоящее время современные отечественные газоанализаторы (например, ЭЛАН (ООО НПО ЭКО-ИНТЕХ г. Москва); ПГА 100, ПГА 200 (ОАО РНИИ «Электронстандарт» г. Санкт-Петербург)), обеспечивают наилучшие по чувствительности измерения в диапазоне от 0 до 3 ppm с погрешностью $\pm 0,75$ ppm. При этом используются, как правило, электрохимические сенсоры, которые обладают ограниченным (в большинстве случаев 1 год) сроком службы. Зарубежные аналоги, внесенные в реестр

средств измерений, например, такие как газоанализаторы GasAlert (Honeywell, Канада) обеспечивают измерения токсичных и горючих газов в диапазоне 0-100 ppm с приведенной погрешностью $\pm 2\%$. В этом приборе используются электрохимические и термokatалитические сенсоры газов.

Таким образом, приборы на основе сенсоров из полупроводниковых оксидных нанокompозитных материалов таких как SiO_2CuO_x , позволят улучшить качество диагностики техногенных сред, оперативность проведения измерений, повышения их точности и снижения предела обнаружения.

В данной работе золь-гель методом получен нанокompозитный материал на основе оксида меди. Преимуществами оксида меди перед другими оксидами является его химическая стойкость, быстродействие, стабильность во времени, широкий диапазон чувствительности, высокая селективность.

В результате работы получен сенсор на основе нанокompозитного тонкопленочного материала состава SiO_2CuO_x .

Технология изготовления сенсорного элемента на основе газочувствительного нанокompозитного материала состава SiO_2CuO_x включает в себя 6 этапов.

Первый этап изготовления газочувствительного элемента на основе тонкопленочного нанокompозитного материала состава SiO_2CuO_x заключался в приготовлении кремниевой подложки. Прежде всего, кремниевую подложку окисляли до образования оксида SiO_2 , а непосредственно перед нанесением газочувствительного слоя подложку обезжиривали кипячением в изопропиловом спирте в течение 3-5 минут.

Второй этап состоял в формировании газочувствительного слоя, для формирования которого приготовили прекурсор на основе этилового эфира ортокремневой кислоты (ТЭОС), также компонентами прекурсора являются вода, изобутиловый спирт, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Все компоненты добавлялись в раствор одновременно. Далее приготовленные растворы созревали в течение 12 часов для приобретения пленкообразующих свойств в кислой

РАЗРАБОТКА СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА НА БАЗЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА SiO_2CuO_x ДЛЯ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ ГАЗОВЫХ СРЕД

среде (pH=1...3). Преимуществами получения наноразмерных материалов из гомогенных растворов является их однородность и равномерное распределение компонентов в прекурсор, что в дальнейшем позволяет сохранять форму и объём конечного материала.

На третьем этапе рабочие растворы наносились центрифугированием на окисленные кремниевые подложки, со скоростью вращения центрифуги 2000 об/мин.

На четвертом этапе, образцы подвергались термической обработке в диапазоне температур 150 – 500°C.

На пятом этапе наносились контакты методом вакуумного напыления при температуре 300°C, толщина контактов при этом составила 300 нм.

Шестой этап – изготовлен газочувствительный элемент на основе тонкопленочного нанокompозитного материала состава SiO_2CuO_x , габаритные размеры составили 13×11 мм. (рис. 1).

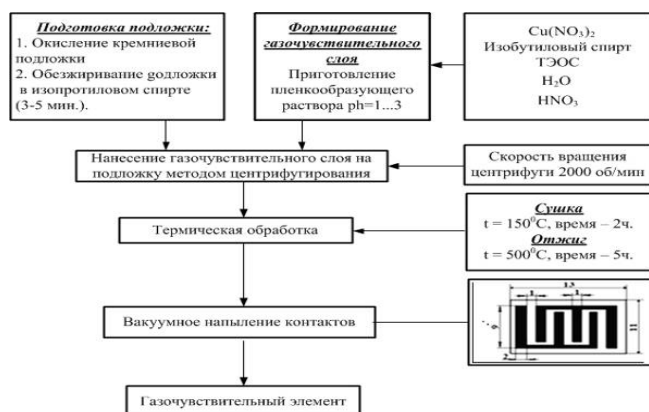


Рисунок 1 - Схема технологического процесса изготовления сенсорного элемента на основе

С помощью метода РФЭС установлено, что полученные образцы пленок, состоят из оксидов меди CuO с примесью Cu_2O .

Для определения элементного состава и размеров кристаллитов также использовался метод рентгенофазового анализа (РФА). Результаты исследования также показали наличие в отожженных пленках кристаллических модификаций оксидов меди CuO и Cu_2O .

По результатам расчетов по формуле Шерера выявлено, что средний размер кристаллитов CuO и Cu_2O в пленке составляет 35 нм.

Результаты РФЭС и РФА взаимно дополняют друг друга и подтверждают наличие меди в виде CuO и Cu_2O .

газочувствительного материала состава SiO_2CuO_x

Для получения высокочувствительных сенсоров необходим контроль параметров различными методами.

Для контроля элементного состава тонкопленочных материалов использовали методики рентгенофазовой электронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА). Экспериментальные спектры фотоэлектронной спектроскопии для медьсодержащих пленок были получены на Российско-Германском канале синхротронного излучения (RBL) электронного накопителя Бэси II (Берлин). Спектры были зарегистрированы при энергии фотона 1030эВ, в диапазоне энергий фотоэлектронов $\Delta E_k=100\text{-}1030\text{эВ}$, с шагом 0.5 эВ. (рис. 2)

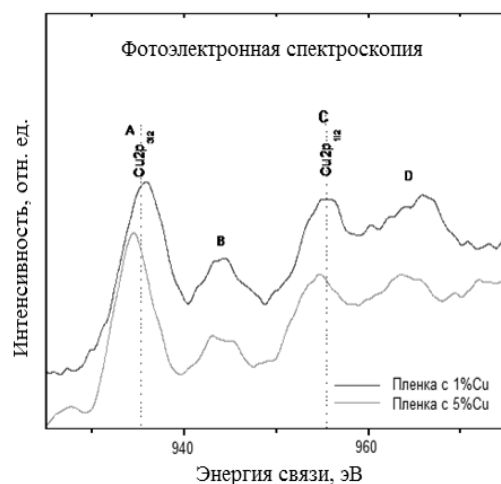


Рисунок 2 - Фотоэлектронные спектры пленок SiO_2CuO_x

Исследования структуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 3).

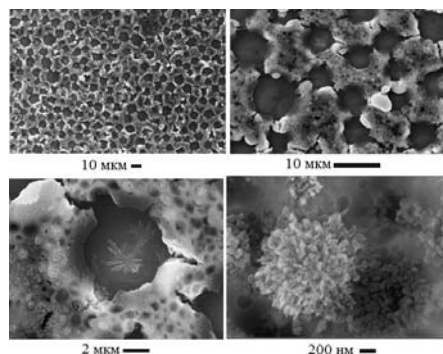


Рисунок 3 - РЭМ изображения поверхности пленок материала состава SiO_2CuO_x

Исследования показали, что структура образцов пленок, имеют пористую структуру. Также, с помощью метода РЭМ определили размер кристаллитов меди, средний размер которых составляет 30-40 нм.

Для исследования электрофизических и газочувствительных характеристик нанокompозитных материалов был сформирован лабораторный образец сенсора. Сенсор состоит из кремниевой подложки, диэлектрического слоя SiO_2 , газочувствительной пленки состава SiO_2CuO_x , и напыленных контактов.

При исследовании электрофизических свойств полученного материала проведены исследования температурной зависимости сопротивления полученных образцов. При нагреве исследуемых образцов сенсоров на основе оксида меди в диапазоне температур от 20°C до 250°C наблюдалось уменьшение значения сопротивления по экспоненциальному закону $R=R_0\exp(-\Delta E/2kT)$, что говорит о полупроводниковой природе полученных материалов.

Рассчитаны энергия активации равная 0,1 эВ, ширина запрещенной зоны 0,35эВ, концентрация свободных носителей зарядов при температуре 25°C равная $3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и при температуре 200°C равная $3,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Из расчетов видно, что при увеличении температуры повышается подвижность носителей зарядов.

Исследование газочувствительных свойств пленок проводилось на лабораторном стенде, состоящем из измерительной камеры, источника постоянного тока, вольтметра, системы подачи газа заданной концентрации и воздуха и персонального компьютера.

В измерительную камеру, оснащенную нагревателем помещается исследуемый образец. Подогрев осуществляется источником постоянного тока. Для исследования газочувствительных свойств в камеру подается газ заданной концентрации, при воздействии газа на исследуемый образец происходит изменение поверхностного сопротивления пленки, после максимального изменения сопротивления, осуществляется продувка воздухом, результаты измерения заносятся в память персонального компьютера и хранятся до последующей их обработки.

Пленка состава SiO_2CuO_x является газочувствительным материалом. Исследование газочувствительных свойств проводились по отношению к диоксиду азота, при различных температурах. Наиболее эффективная рабо-

чая температура сенсора на основе нанокompозитного тонкопленочного материала 150°C.

Для пленки состава SiO_2CuO_x , при рабочей температуре 150°C исследовались газочувствительные свойства по отношению к диоксиду азота 1-100ppm. На основе полученных данных были определены следующие параметры – коэффициент газовой чувствительности (S), время отклика и время восстановления. Величина коэффициента газовой чувствительности рассчитана как разность, между электрической проводимостью сенсора при воздействии газа и электрической проводимости в воздухе, разделенную на электрическую проводимость в воздухе.

Основные газочувствительные характеристики

Концентрация NO_2 , ppm	Коэффициент чувствительности, S, отн. ед.	Время отклика а, с	Время восстановления, с
1	0,55	20-60	180-240
5	1,34		
10	1,97		
20	2,36		
50	3,15		
100	4,29		

Чувствительность сенсор на основе SiO_2CuO_x исследовалась при рабочей температуре сенсора 150°C. Сенсоры сохраняют стабильность при периодическом воздействии NO_2 в течение времени эксплуатации 4 месяца.

Нанокompозитный металло-оксидный материал состава SiO_2CuO_x используемый в качестве чувствительного материала сенсора может быть конкурентноспособен в части предела обнаружения, рабочей температуры, времени отклика с нановолокнами CuO выращенными термическим окислением меди при температуре 400°C, из которых были сформированы газовые сенсоры осаждением из растворов (растворы диспергированной меди в этиловом спирте), содержащих оксид меди. Газовая чувствительность к диоксиду азота в диапазоне концентраций (5-100ppm), при рабочей температуре 300 - 370°C [Yoon-SungKim, In-Sung Hwang, Sun-Jung Kim, Choong-Yong Lee, Jong-Heun Lee. CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive Sensors and Actuators B: Chemical. 2008].

Реализация проекта позволит с высокой эффективностью использовать интеллектуальный и научно-технический потенциал в интересах развития науки, производства, экологии, образования и обеспечения нацио-

РАЗРАБОТКА СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА НА БАЗЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА SiO_2CuO_x ДЛЯ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ ГАЗОВЫХ СРЕД

нальной безопасности России. Использование приборов на основе сенсорного материала состава SiO_2CuO_x позволит снизить высокое энергопотребление и уменьшить массогабаритные размеры по сравнению со стационарными приборами для анализа газовых сред.

Состав газочувствительного материала	Технология получения	Рабочая температура, °C	Детектируемые газы (предел обнаружения)
SnO_2CuO	Золь-гель метод	100 - 350	NO_2 (1-100 ppm)
Нановолок на CuO	Методом термического окисления	300 - 370	NO_2 (5-100ppm)

Разрабатываемый сенсор на основе тонкопленочного наноразмерного материала найдет широкое применение в научно-исследовательских организациях, занимающихся созданием сенсоров газов и паров, для проведения лабораторных испытаний. Применение и использование сенсоров на основе металло-оксидных неорганических полупроводниковых тонкопленочных наноразмерных материалов является перспективным для патентования и дальнейшей коммерциализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Петров, Т.Н. Назарова, Н.Ф. Копылова, О.В. Заблуда, И. Киселев, М. Брунс. Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокompозитных пленок состава $\text{SiO}_2\text{-SnO}_x\text{-CuO}_y$ //Нано- и микросистемная техника, №8, 2010, с.15-21
2. Г.Э. Яловега, В.А. Шматко, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, О.В. Заблуда. Исследование фазового состава нанокompозитных материалов SiO_2CuO_x методами рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэлектронной спектроскопии// Материалы электронной техники, №4, 2010, с.32-36
3. Т.Н. Назарова, В.В. Петров, О.В. Заблуда, Г.Э. Яловега, В.А. Шматко, В.А. Смирнов, Н.И. Сербу. Исследование физико-химических и электрофизических свойств материалов состава SiO_2CuO_x // Известия ЮФУ. Технические науки. №1, 2011, с.103-107
4. G.E.Yalovega, V.A.Shmatko, T.N.Nazarova, V.V.Petrov, O.V. Zabluda G.Y.Smolentsev. Phase composition and oxidation states of gas-sensitive materials: analysis by X-ray absorption spectroscopy and photoelectron spectroscopy// Book of abstracts, 37th International Conference on Vacuum UltraViolet and X-ray Physics, p 217 (Vancouver, Canada, 2010). 5P139

5. Т.Н. Назарова, О.В. Заблуда. Исследование свойств газочувствительного материала состава $\text{SiO}_2\text{-CuO}_x$ //X Всероссийская научная конференция студентов и аспирантов «Техническая кибернетика, радиоэлектроника и системы управления» Сборник материалов, т.2, с.132

6. Г.Э. Яловега, В.А. Шматко, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, О.В. Заблуда. Исследование фазового состава многокомпонентных материалов состава $\text{SiO}_2\text{-CuO}_x$ методом рентгеновской спектроскопии поглощения// Нанотехнологии – 2010. Труды международной научно-технической конференции и молодежной школы семинара, часть1, с.263-265

7. О.В. Заблуда, Т.Н. Назарова, В.В.Петров, А.Н. Королев, В.А.Шматко. Исследование свойств наноразмерных материалов состава $\text{SiO}_2\text{-CuO}_x$ //Нанотехнологии – 2010. Труды международной научно-технической конференции и молодежной школы семинара, часть1, с.33-35

8. В.В.Петров, Т.Н. Назарова, Н.Ф. Копылова, О.В. Заблуда, И.Киселев М.Брунс. Исследование свойств нанокompозитных пленок состава $\text{SiO}_2\text{-SnO}_x\text{-CuO}_y$, полученных золь-гель методом// Первая Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» с.34-35

9. Способ получения квазиоднородных наноразмерных структур оксидных полупроводниковых материалов/Отчет о НИР «Создание теоретических основ формирования новых нанокompозитных и наноразмерных материалов для высокочувствительных сенсоров физических величин» № г.р 01200957971. - с.160-210

10. Разработка способов формирования новых нанокompозитных и наноразмерных материалов для высокочувствительных сенсоров химических и физических величин/ Отчет о НИР «Разработка способов формирования новых нанокompозитных и наноразмерных материалов для высокочувствительных сенсоров химических и физических величин» № г.р 01200957971, 2010 - с.12-49

11. Методики построения и оптимизации сенсоров химических величин для мониторинга экологических сред на основе унифицированных микросистемных модулей/ Отчет о НИР «Разработка конструктивно-технологических принципов построения унифицированных микросистемных модулей для многофункциональных мультисенсорных устройств» № г.р 01200957971, 2010 - с.66-67

12. Изготовление экспериментальных образцов сенсоров химических и физических величин для мониторинга экологических и технологических сред на основе унифицированных микросистемных модулей/Отчет о НИР «Разработка и исследование микросистемных мультисенсорных устройств для мониторинга экологических и технологических сред» № г.р 01200957971, 2011 - с.11-100.