

УДК 544.653.23, 544.654.2

В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук, [zhilinski@yandex.ru](mailto:zhilinski@yandex.ru)

А.В. Пянко, магистрант; Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

Г.Г. Горох, канд. техн. наук, зав. НИЛ «Нанотехнологии» [gorokh@bsuir.by](mailto:gorokh@bsuir.by)

А.И. Захлебаева, науч. сотр. НИЛ «Нанотехнологии»  
(БГУИР, г. Минск)

## **ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И ЦИНКА В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ**

Хеморезистивные полупроводниковые сенсоры широко используются для обнаружения токсичных и горючих газов, представляющих опасность для человека и окружающей среды. Благодаря технологичности, стабильности характеристик и высокой чувствительности к малым концентрациям газов, широкое распространение, получили сенсоры с газочувствительными слоями на основе тонких металлооксидных пленок. Принцип работы таких сенсоров заключается в изменении электропроводности металлооксидов в результате реакций адсорбции-десорбции, протекающих на их поверхности при взаимодействии с газовой средой.

Наиболее распространенным газочувствительным материалом является диоксид олова, обладающий высокой адсорбционной способностью, термической и химической устойчивостью [1]. Ввиду недостаточной чувствительности диоксида олова и отсутствия у него селективности к газам различной химической природы, в его состав дополнительно вводят различные модификаторы, оказывающие положительное влияние на адсорбционно-каталитические и электронные свойства и выступающие как активаторы сорбционных процессов [1]. Повысить чувствительность хеморезистивных сенсоров также можно за счет увеличения площади взаимодействия молекул адсорбируемых газов с газочувствительным материалом. Одним из наиболее перспективных подходов является увеличение эффективной площади газочувствительных слоев при формировании тонких пленок на поверхности диэлектрических структурированных матриц [1].

Наиболее подходящим материалом для формирования структурированных газочувствительных слоев является пористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий уникальной ячеисто-пористой структурой, хорошей механической прочностью и высокими показателями жесткости, упругости и износостойкости.

В настоящей работе представлены результаты формирования структурированных пленок  $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$  в пористых матрицах АОА и

исследования их структурных параметров и газочувствительных характеристик.

Формирование АОА проводили в электрохимических условиях, обеспечивающих размер и профиль пор, позволяющий равномерно заполнить матрицу газочувствительным материалом. В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки n-типа проводимости (4,5 Ом·см) с кристаллической ориентацией (111), на которые методом магнетронного напыления в вакууме был нанесен слой Al толщиной 1,2 мкм. Матрицу АОА формировали методом двухстадийного электрохимического анодирования в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности анодного тока 6 мА/см<sup>2</sup>. Напряжение стационарного роста пористого оксида составляло 200 В. Сформированный на первой стадии анодирования слой пористого оксида толщиной 0,5 мкм селективно удаляли в нагретом до 80°С водном растворе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты, в результате чего поверхность непроанодированного алюминия была структурирована отпечатками оксидных ячеек. На структурированной поверхности алюминия формировали упорядоченный слой АОА в электрохимических условиях, аналогичных первой стадии. Схематически этапы формирования АОА показаны на рисунке 1.



Рисунок 1 – Формирование матрицы АОА

Фотографии поверхности и скола сформированных АОА матриц приведены на рисунке 2.

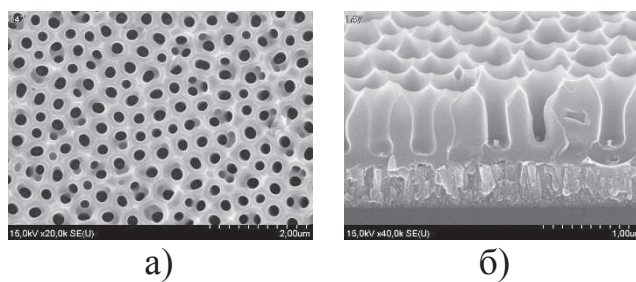


Рисунок 2 – Поверхность (а) и скол (б) АОА матрицы

Химическое наполнение пористой структуры АОА (4 см<sup>2</sup>) осуществляли путем послойного осаждения гидроксидов металлов из подщелаченных растворов 0,01 М ZnSO<sub>4</sub> и SnSO<sub>4</sub> при pH 8. Количество слоев гидроксидов олова и цинка, соосажденных на поверхность АОА, не превышало 4. Полученные таким образом слои гидроксидов

металлов на поверхности АОА после естественной сушке подвергали отжигу при температуре  $750^{\circ}\text{C}$  до полного перехода  $\text{Sn}^{+2}$  в  $\text{Sn}^{+4}$  и формировании смешанного оксида  $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ .

В ряде случаев хеморезистивные слои на основе  $\text{SnO}_2$  получали электрохимическим окислением ионов  $\text{Sn}^{2+}$  в водных растворах на поверхности АОА (рисунок 3).

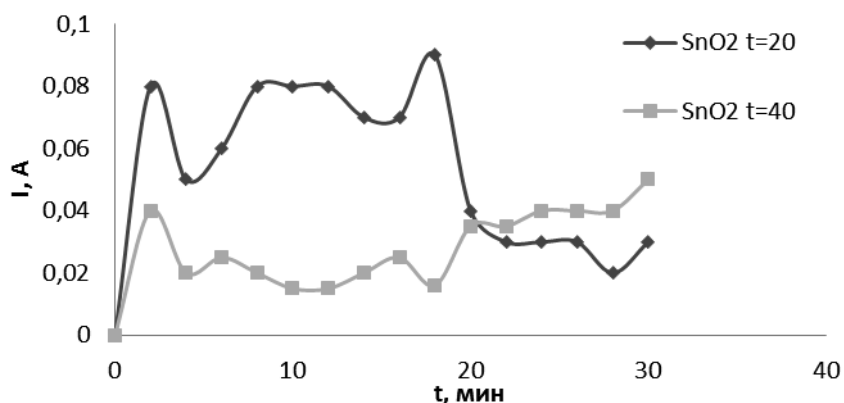


Рисунок 3 – Хроноамперограмма процесса заполнения пористой матрицы АОА оксидом олова(IV) из 0,01 М  $\text{SnSO}_4$  (рН 2)

Следует отметить, что электрохимический процесс окисления  $\text{Sn}^{2+}$  наиболее интенсивно протекает при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  до начала процесса гидролиза соли. Далее на полученную пленку  $\text{SnO}_2$  химически осаждали слой гидроксида цинка и отжигали при  $600^{\circ}\text{C}$  до формирования кристаллической фазы  $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ .

В ходе экспериментов определены оптимальные условия, сочетающие стабильность и достаточно высокой чувствительностью полученных сенсоров. Изучено кинетика процесса сорбции и десорбции газов на поверхности тонких пленок  $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ . Структурированные газочувствительные пленки  $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ , сформированные электрохимическим окислением ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и химическим осаждением  $\text{ZnO}$ , показали приемлемые отклики на  $\text{NO}_2$  с максимальной чувствительностью при температуре  $450^{\circ}\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Gorokh, G. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52. – P. 1771–1780.