

УДК 544.653.23, 544.654.2

Студ. К. А. Чайка; магистрант А.В. Пянко
Науч. рук. доц., канд. хим. наук В.В. Жилинский
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ОСАЖДЕНИЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ НА ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ ОКСИДОВ Sn, Zn, Bi

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 [2]. 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 [3].

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.

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/см². 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°C водном растворе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты, в результате чего поверхность непроанодированного алюминия была структурирована отпечатками оксидных ячеек. На структурированной поверхности алю-

миния формировали упорядоченный слой АОА в электрохимических условиях, аналогичных первой стадии. Схематически этапы формирования АОА показаны на рис. 1.



Рисунок 1 – Формирование матрицы АОА

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

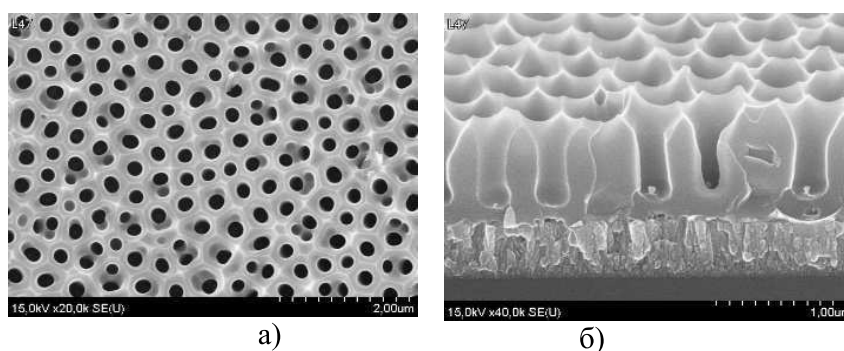


Рисунок 2 – Поверхность (а) и скол (б) АОА матрицы

Химическое наполнение пористой структуры АОА (4 см^2) осуществляли путем послойного осаждения гидроксидов металлов из подщелаченных растворов $0,01 \text{ M ZnSO}_4$ и SnSO_4 при pH 8. Количество слоев гидроксидов олова и цинка, соосаженных на поверхность АОА, не превышало 4. Полученные таким образом слои гидроксидов металлов на поверхности АОА после естественной сушки подвергали отжигу при температуре 750°C до полного перехода Sn^{+2} в Sn^{+4} и формировании смешанного оксида $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$.

В ряде случаев хеморезистивные слои на основе SnO_2 получали электрохимическим окислением ионов Sn^{2+} в водных растворах на поверхности АОА (рис. 3). Электрохимическое наполнение пористой структуры АОА оксидом олова осуществляли путем анодного окисления Sn^{2+} в Sn^{4+} в растворе SnSO_4 . Далее образцы отжигались при 750°C .

Микрофотография шлифа поверхности образца после химического наполнения АОА $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ приведена на рис. 4.

На микрофотографии микрошлифа, наполненного оксидами SnO_2 и ZnO (рис. 4, а) видно преобладание сквозного наполнения пористой структуры АОА. Наименьший диаметр поры после заполнения составлял 40 нм. Степень зарастивания=60,3%.

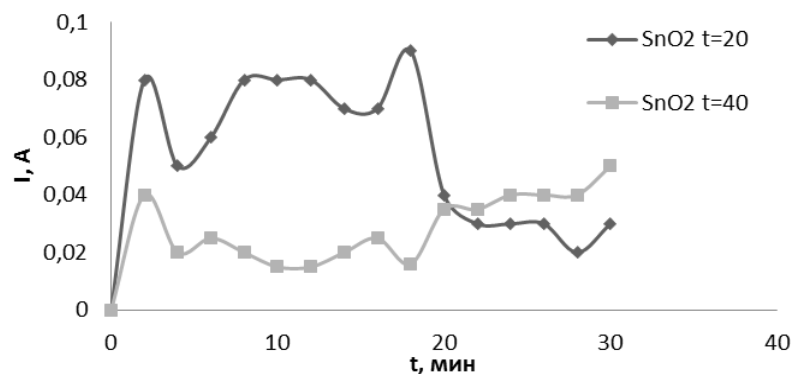


Рисунок 3 – Хроноамперограмма процесса заполнения пористой матрицы АОА оксидом олова(IV) из 0,01 М SnSO₄ (рН 2)

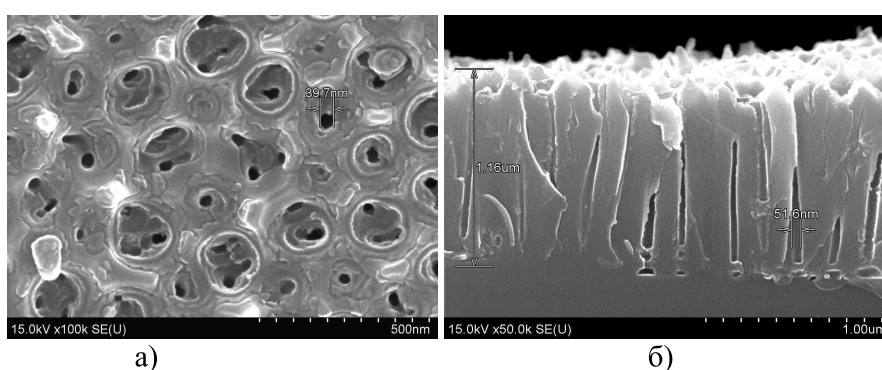


Рис. 4 - Микрофотографии поверхности образца (а) и микрошлифа (б) АОА матрицы, заполненной оксидами SnO₂ и ZnO

Микрофотографии АОА с пленкой Bi₂O₃ представлены на рисунке 5:

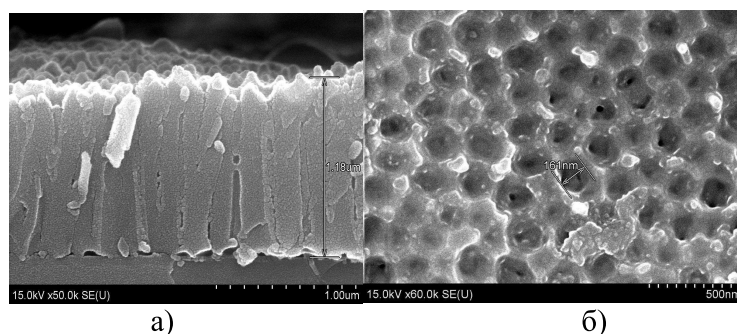


Рис. 5 - Микрофотографии поверхности образца (а) и (б) АОА матрицы, заполненной оксидом Bi₂O₃

Очевидно, что при химическом наполнении АОА пленкой Bi₂O₃ наблюдается сквозное наполнение. Степень зарастивания 88,75%.

Тестирование газового сенсора проводилось с использованием тестовой структуры и путем получения откликов на NO₂ поверхности с наноструктурированным оксидом олова в порах АОА (рис.6).

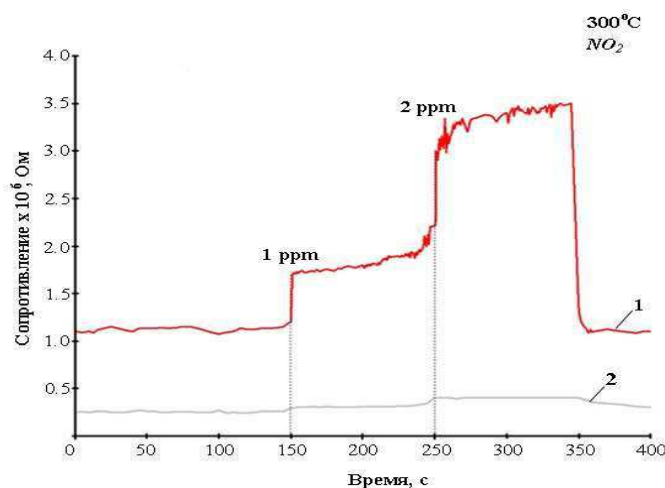


Рис. 6 - Отклики на NO₂ структурированных (1) и гладких (2) пленок SnO₂·ZnO

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 SnO₂·ZnO. Структурированные газочувствительные пленки SnO₂·ZnO, сформированные электрохимическим окислением ионов Sn²⁺ и химическим осаждением ZnO, показали приемлемые отклики на NO₂ с максимальной чувствительностью при температуре 450°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Аверин И. А., Карманов А. А., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Особенности синтеза и исследования нанокompозитных плёнок, полученных методом золь-гель-технологии // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. — 2012. — № 2. — С. 155–163;
3. Пронин И. А. Управляемый синтез газочувствительных пленок диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии // *Молодой ученый*. — 2012. — № 5. — С. 57–60;