

УДК 621.794.4:661.862.22

Студ. Т.В. Галковский

Науч. рук. доц., канд. хим. наук Н.В. Богомазова  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ МАТРИЧНО-ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Al, W, Sn, Ta**

В современном мировом производстве и быту является актуальной задачей как возможность точной дозиметрии технологических газов, так и возможность обнаружения токсичных или опасных газов в промышленных или бытовых помещениях. В связи с этим прогресс в развитии химических сенсоров продолжает оставаться актуальной тематикой для многих научных исследований и публикаций.

Одними из наиболее актуальных и удобных в обращении, а также достаточно простыми в изготовлении, являются полупроводниковые электрические химические датчики на основе оксидов металлов. В основе их работы лежит явление изменения электросопротивления хемочувствительного слоя, при адсорбции частиц газа на поверхности такого слоя, что происходит в результате перераспределения электронов между энергетическими уровнями адсорбированных частиц и поверхности полупроводника. Например, при адсорбции на поверхности хемочувствительного слоя полупроводника n-типа молекул акцепторного газа (в частности кислорода), в приповерхностном слое полупроводника возникает область пространственного заряда обеднённого типа с пониженной концентрацией носителей заряда, что приводит к увеличению электросопротивления функционального слоя

В качестве основных выходных параметров химических сенсоров обычно рассматриваются следующие характеристики:

- чувствительность отражающая электросопротивление в виде процентов либо кратности,  $S$ ;
- минимально детектируемая концентрация активных частиц,  $C_{\min}$ ;
- селективность к определённому газу,  $S_i$ ;
- температура детектирования,  $T_{\text{дет}}$ ;
- температура и продолжительность регенерации хемочувствительного слоя,  $T_{\text{рег}}$  и  $t_{\text{рег}}$ .

В современном мировом производстве применяется широкий спектр различных химических сенсоров различающихся химической природой активного слоя, а так же методами их получения (таблица

1). Из приведенных данных видно, что наиболее чувствительным является оксид олова, однако данный материал имеет так же ряд эксплуатационных трудностей. Так, при окислении его, происходит необратимое увеличение электросопротивления слоя, что затрудняет как детектирование, так и регенерацию функционального слоя. Актуальной остаётся задача получения сенсоров с высокой селективностью и пониженной температурой детектирования.

**Таблица 1 – Выходные параметры актуальных химических сенсоров**

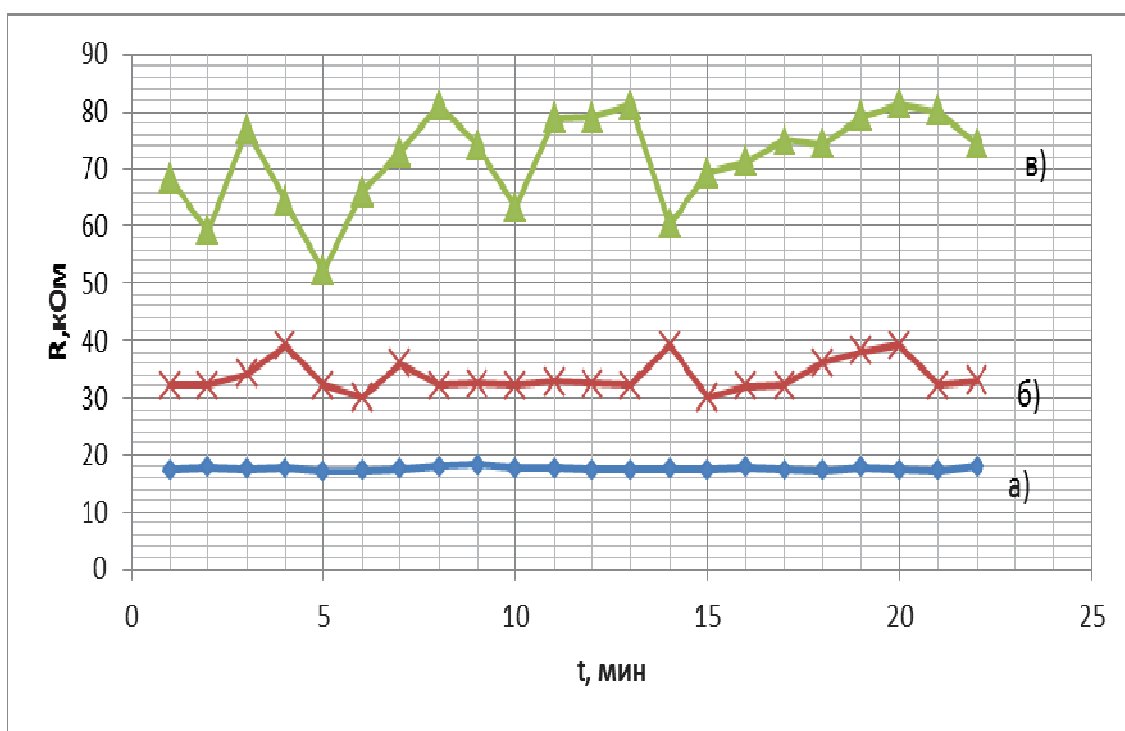
Химическая природа	Способ получения	Рабочая среда, параметры работы	Точность
SnO <sub>2</sub>	Золь-гель метод, окисление	CH <sub>4</sub> ;H <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> S; T <sub>p</sub> ≈30-50 °C	95-97 % [2]
WO <sub>3</sub>	Вакуумное напыление	H <sub>2</sub> ; T <sub>p</sub> ≈70-90°C	60-80 % [2]
TiO <sub>2</sub>	Золь-гель метод	CH <sub>4</sub> ;H <sub>2</sub> ; T <sub>p</sub> ≈100-120 °C	90-95 % [3]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Окисление	CH <sub>4</sub> ;H <sub>2</sub> ; T <sub>p</sub> ≈50-70 °C	70-75 % [2]

В данной работе нами исследовались хемочувствительные слои на основе смешанных оксидов Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, сформированных на профилированной поверхности диэлектрической оксидной матрицы. Для получения матричных структур типа Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, а так же Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub> использовался метод ионного наслаивания. В данном случае анодные оксиды алюминия и тантала соответственно выполняли роль диэлектрика, а так же структурированной матрицы, в которой формировался смешанный хемочувствительный оксид олова-вольфрама.

При нанесении активных оксидных слоев использовались растворы SnCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, с концентрацией соответственно 0,01 моль/л и 0,1 моль/л. Число циклов обработки варьировалось от 5 до 50 монослоев (МС). После нанесения функциональных оксидных слоев, а так же после нанесения электродной пасты проводилась термическая обработка при температуре 200 °C в течении 30 мин. После формирования композиционных структур проводилось измерение температурной зависимости электросопротивления образцов с целью установления стабильности основных электрофизических параметров. Из полученных образцов наиболее стабильным и воспроизводимым был образец Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 30 МС. Для этого образца проводились измерения отклика при напуске газов различной природы и различной концентрации, а так же исследовалось влияние температуры образца

на его детектирующую способность. При этом исследовалась возможность детектирования газов при температурах до 100 °С.

Из полученных хрономических зависимостей (рисунок 1) можно сделать вывод, что наиболее стабильные показатели электросопротивления у образцов  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС наблюдаются при 30 °С, однако в данном случае еще не происходит абсорбционная активация поверхности, поэтому оптимальным выбором будет нагревание подложки до температуры  $\approx 100^\circ\text{C}$  при которой наблюдалась близкая погрешность стабилизации температуры и сопротивления образца (около 3 %).



а)30°С; б)100 °С; в)170 °С

**Рисунок 1 – Хрономическая зависимость электросопротивления образца  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС в воздушной среде**

Из полученных данных по исследованию хемочувствительных свойств указанного образца (таблица 2) следует, что при импульсном введении паров активных газов, например, ацетона, в измерительный объем ячейки происходит скачкообразное увлечение сопротивления образца со структурой  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС в несколько раз, что указывает на достаточно высокую чувствительность пленки к анализируемым газам.

**Таблица 2 – Основные хемочувствительные характеристики для пленки  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС при напуске паров активных газов**

Оценочная концентрация	$R_{\text{нач}}$ кОм	$R_{\text{max}}$ кОм	S	$t_{\text{отк. макс}}$ , МИН	$R_{\text{нач. дес}}$ кОм	$R_{\text{кон. дес}}$ кОм	$t_{\text{десор}}$ , МИН
Пары ацетона							
0,01 моль/л	19,44	136,1	7,018	15	85,15	0,854	16
0,07 моль/л	0,954	10,11	10,601	23	9,824	0,154	25
Пары этанола							
0,002 моль/л	30,08	13,10	2,295	28	25,64	8,211	19
0,04 моль/л	9,801	84,60	8,624	27	77,114	9,824	21
Пары уксусной кислоты							
0,01 моль/л	24,15	20,58	1,172	18	18,21	2,23	15
0,05 моль/л	1,16	2,58	2,24	18	2,20	1,25	10
Пары аммиака							
0,01 моль/л	0,854	0,712	1,199	10	0,71	0,825	11
0,06 моль/л	0,821	0,777	1,056	12	0,821	0,859	16

Как видно из представленных данных при напуске паров этанола преобладает влияние концентрации и температуры напускаемого газа, нежели его химическая природа. При напуске паров уксусной кислоты наблюдается незначительный отклик, связанный с уменьшением электросопротивления матричной структуры. Разнонаправленный характер отклика вероятно обусловлен особенностями процессов генерации и рекомбинации носителей заряда в исследуемых структурах для различных газов при пониженных температурах детектирования.

Анализ данных исследования температурной зависимости отклика на примере паров ацетона показывает, что при температурах, близких к комнатной (около 30°C) поверхность не является термически активированной, в следствии чего не наблюдается хемочувствительного отклика в виде изменения электросопротивления образцов. При 100 °C измерение показало изменение электросопротивления чуть, менее чем на порядок, что говорит о том, что при данной темпе-

ратуре поверхность является наиболее активированной термически. При температуре около 170 °С вероятно устанавливается термическое равновесие между адсорбцией и десорбцией активных частиц, в следствии чего на поверхности матричных структур не наблюдается доминирование абсорбция газа, и как следствие существенно не изменяется электросопротивление образца.

Таким образом, на данном этапе исследования с использованием метода ионного наслаивания получены матрично-пленочные структуры  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  со стабильными электрофизическими характеристиками. Наиболее высокий отклик сформированных хемочувствительных структур, соответствующий изменению электросопротивления в 10 раз, зафиксирован при 100 °С в случае напуска паров ацетона, полученные результаты указывают на перспективность использования полученных структур, для детектирования паров органических газов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Обвинцева, Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде / Л. А. Обвинцева // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 22, № 2. – С.113–121.
2. Гаман, В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография / В. И. Гаман. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2012. – 112 с.
3. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 183–199.
4. Бельшева, Т. В. Применение металлоксидных полупроводниковых гетеросистем для газового анализа / Т. В. Бельшева, Л. П. Боговцева, Э. Е. Гутман // 2004. – № 2. – С. 60–66.