

УДК 544.653.23 +544.654.2

THE CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS WITH CHEMOSENSITIVITY PROPERTIES

PYANKO A.V.¹, ZHYLINSKI V.V.¹, GOROH G.G.²

¹*Belarusian State Technological University*

²*Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics*
a_pyanko@mail.ru

This paper deals with the processes of electrochemical and chemical filling of anodic aluminum oxide with wide-zone metal oxide semiconductors (SnO₂, ZnO) in terms of their use in gas sensors. The method of two-step anodization of aluminum on a silicon substrate was designed. Analysis of the gas sensor was carried out using a test structure.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

ПЯНКО А.В.¹, ЖИЛИНСКИЙ В.В.¹, ГОРОХ Г.Г.²

¹*Белорусский государственный технологический университет*

²*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники; a_pyanko@mail.ru*

В настоящей работе исследованы процессы электрохимического и химического наполнения анодно-оксидного алюминия широкозонными металлооксидными полупроводниками SnO₂, ZnO для использования в газовой сенсорике. Разработана методика двустадийного анодирования алюминия на кремниевой подложке. Выполнен анализ газового сенсора с помощью тестовой структуры.

Решение проблем безопасности и активного мониторинга состояния окружающей среды может быть обеспечено системами контроля на основе сенсорных устройств. Для этих целей используются адсорбционно-полупроводниковые газовые датчики, позволяющие решить широкий круг задач и обладающие существенными достоинствами, к которым относятся высокая чувствительность, низкая стоимость, малые размеры, простота обслуживания [1]. Одним из основных типов химических сенсоров является адсорбционно-резистивный газовый сенсор, чувствительный слой которого формируется на основе полупроводниковых тонких пленок. Перспективным направлением в

разработке химического сенсора является использование высокоупорядоченных нанопористых матриц для получения наноструктурированных металлооксидных слоев на подложках кремния.

Методика эксперимента

Наиболее подходящим материалом для формирования структурированных газочувствительных слоев является пористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий уникальной ячеистой-пористой структурой, хорошей механической прочностью и высокими показателями жесткости, упругости и износостойкости [2, 3].

Объектами исследования в данной работы выступали кремниевая подложка n-типа проводимости с сформированным слоем анодно-оксидного алюминия и хемочувствительной пленкой.

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.

Формирование АОА проводили согласно электрохимической методике [3], обеспечивающей размер и профиль пор, позволяющий равномерно заполнить матрицу газочувствительным материалом. Матрицу АОА получали методом двухстадийного электрохимического анодирования в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности анодного тока 6 мА/см². Схематически этапы формирования АОА показаны на рис. 1.

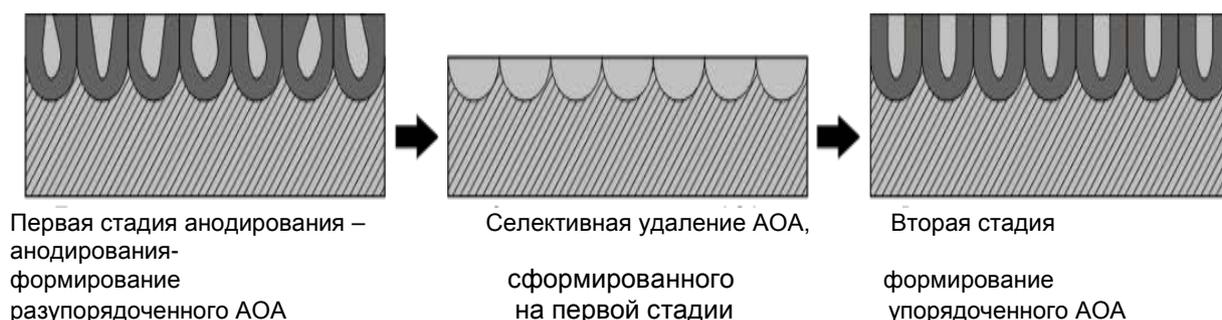


Рис.1. Формирование матрицы АОА

Напряжение роста пористого оксида алюминия составляло 200 В. Сформированный в 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 алюминия была структурирована отпечатками оксидных ячеек. На

структурированной поверхности алюминия формировали упорядоченный слой АОА методом повторного анодирования при условиях, аналогичных первой стадии.

Формирование хеморезистивного слоя на поверхности пористого АОА (видимая поверхность 4 см^2) осуществляли в две стадии. Вначале электрохимически проводили окисление Sn(II) в Sn(IV) в 1% растворе SnSO_4 на поверхности пористой структуры АОА, инициируя осаждение гидроксидов олова(IV) в порах АОА (рис.2). Далее образцы отжигали на воздухе при 750°C в течение 30 мин. Вторая стадия заключалась в химическом осаждении гидроксида цинка на поверхность сформированного оксида олова (IV). Образцы пористого АОА с нанесенным слоем SnO_2 последовательно выдерживали в течении 1 мин в 0,01 М ZnSO_4 и 1% KOH. Полученный таким образом слой гидроксида на поверхности АОА после естественной сушки подвергали отжигу при температуре 750°C в течение 30 мин. Полученные таким образом слои представлены на рис. 2.

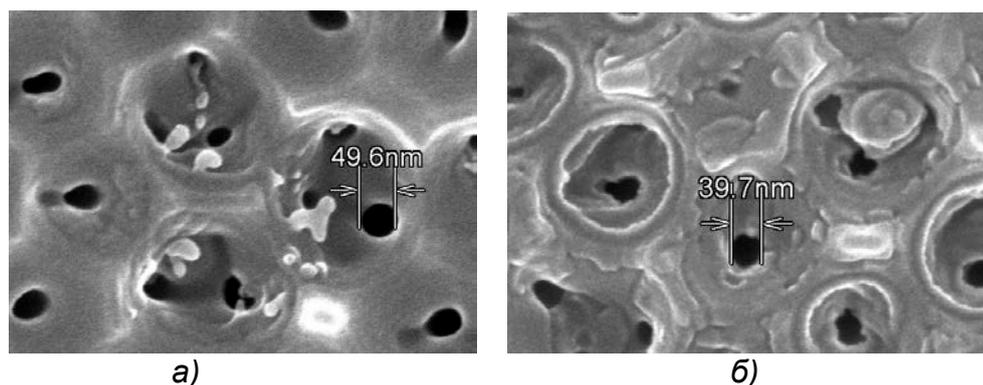


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца АОА матрицы до (а) и после (б) осаждения хеморезистивного слоя $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$

Диаметр пор сформированного упорядоченного слоя АОА составлял 50 нм, а диаметр пор после осаждения хеморезистивного слоя $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ – 40 нм.

Для определения эффективности работы хеморезистивной пленки в качестве пленки для газового сенсора была собрана тестовая сенсорная структура, включающая нагреватель, кремниевую подложку с АОА мембраной и газочувствительным слоем, внешние контакты.

Отклики на чувствительность пленки к NO_2 получали путем нагрева кремниевой подложки до 300°C . Электрическое сопротивление образца измерялось через внешние контакты. Результаты измерения представлены на рисунке 3.

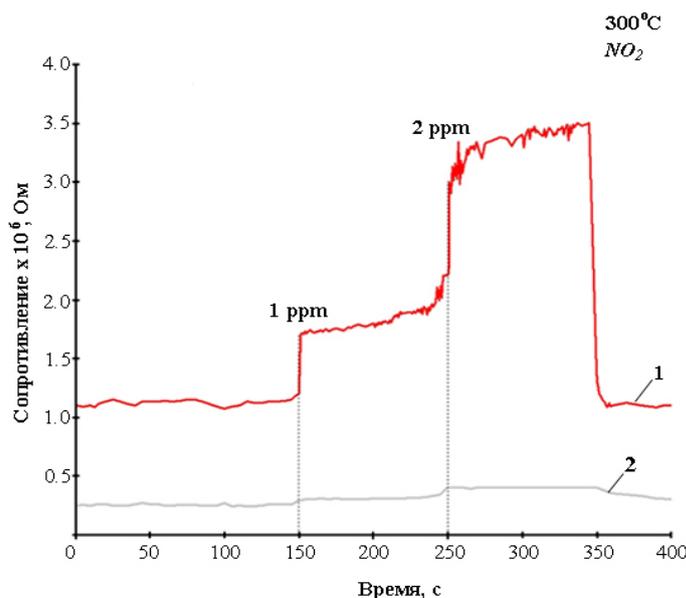


Рис. 3. Отклики на NO_2 структурированных (1) и гладких (2) пленок $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$

Как следует из рис. 3 сопротивление образца восстанавливается через 350 с после подачи NO_2 на поверхность хеморезистивного слоя, что свидетельствует о газочувствительности пленки.

Выводы

Определены оптимальные условия, сочетающие стабильность и достаточно высокую чувствительность полученных сенсоров. Структурированные газочувствительные пленки $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$, сформированные химическим осаждением ZnO и SnO_2 , показали приемлемые отклики на NO_2 с максимальной чувствительностью при температуре 300°C .

Литература

- [1] Основы золь–гель технологии нанокompозитов/ Максимов А.И. [и др.]// Издат. «Элмор», Санкт-Петербург, 2007. – 254 с.
- [2] Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template/ V. Khatko [et al] // Sensor & Actuators; B. Chemical, 2006, Vol.118, P.255-262.
- [3] Evolution of surface morphology, crystallite size, and texture of WO_3 layers sputtered onto Si-supported nanoporous alumina templates /V. Khatko [et al] //Journal of The Electrochemical Society, 155, 7, 2008, P. 116-123.