

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

УДК 504.064.3

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ (ОГЛЯД)

*М. Е. Бугайова, В. М. Коваль, В. Й. Лазоренко,
Г. В. Лашкар'юв, В. А. Карпина, В. Д. Храновський*

Інститут проблем матеріалознавства Національної Академії наук України
ім. І.М. Францевича
Адреса: Україна, 03680, Київ-142, ул. Кржижанівського. 3
Тел: +38(044)424-3228. Факс: +38(044)424-2131. E-MAIL: gv135@ipms.kiev.ua

Анотація

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ (ОГЛЯД)

*М. Е. Бугайова, В. М. Коваль, В. Й. Лазоренко,
Г. В. Лашкар'юв, В. А. Карпина, В. Д. Храновський*

Широкий діапазон використання газових сенсорів, зокрема, в добувній промисловості для знаходження витoku газів, для контролю газових викидів в атмосферу на промислових підприємствах, в житлово-комунальному господарстві, в побутовій техніці робить актуальним огляд. Оскільки раніше не проводився систематизований аналіз газових сенсорів на основі ZnO — ця робота представляє інтерес для розробки хімічних сенсорів газів з високою чутливістю, селективністю, стабільністю на основі оксиду цинку. Найбільш детально розглянуто газовий сенсор резистивного типу на основі тонкоплівкового ZnO, якому притаманний ряд переваг: висока чутливість, низька вартість, малі розміри, проста технологія виготовлення, забезпечення детектування майже всіх газів та парів за низьких концентрацій, концентрація газів, що аналізуються безпосередньо перетворюється в електричний сигнал, що значно спрощує схему вимірювання.

В роботі подається таблиця головних характеристик існуючих тонкоплівкових газових сенсорів на базі ZnO, яка надає змогу оцінювати можливості існуючих газових сенсорів на плівках оксиду цинку.

Ключові слова: газовий сенсор, плівка ZnO, провідність, чутливість, робоча температура, сенсор резистивного типу, підкладка, легуючі домішки.

Annotation

THE GAS SENSORS BASED ON ZINC OXIDE (THE REVIEW)

*M. E. Bugayova, V. M. Koval, G. V. Lashkarev,
V. I. Lazorenko, V. A. Karpina, V. D. Khranovsky*

The wide range of gas sensor application, in particular, in a mining industry for detection of outflow of gases, the control of gas emissions over an atmosphere at the industrial enterprises, in housing and communal services, in home appliances makes actual the review. As the systematized analysis of gas sensor based on ZnO has not being carried out — this work is of interest for development of chemical sensors based on zinc compound with high sensitivity, selectivity and stability. The resistive type of gas sensor based on thin-film ZnO which possesses a number of advantages: high sensibilities, low cost, the small sizes, simple manufacturing techniques, provide definition practically all gases and vapors at low concentration is in detail considered. In additional, the gas concentration to be analyzed directly transformes to an electric signal, that considerably simplifies the circuit of measurement.

In present paper the table of the basic characteristics of existing thin-film ZnO gas sensors is given, which evidently allows to estimate the characteristics of available gas sensor based on oxide zinc film.

Key words: gas sensor, film ZnO, conductivity, sensitivity, work temperature, sensor of resistive type, substrate, doping agent.

Аннотация

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА (ОБЗОР)

*М. Э. Бугаева, В. М. Коваль, В. И. Лазоренко,
Г. В. Лашкарев, В. А. Карпина, В. Д. Храновский*

Широкий диапазон использования газовых сенсоров, в частности, в добывающей промышленности для нахождения утечки газов, на промышленных предприятиях для контроля газовых выбросов в атмосферу, в жилищно-коммунальном хозяйстве, в бытовой технике делает актуальным обзор. Поскольку раньше не проводился систематизированный анализ газовых сенсоров на основе ZnO — эта работа представляет интерес для разработки химических сенсоров газов с высокой чувствительностью, селективностью, стабильностью на основе оксида цинка. Наиболее детально рассмотрен газовый сенсор резистивного типа на основе тонкопленочного цинка, которому присущий ряд преимуществ: высокая чувствительность, низкая стоимость, маленькие размеры, простая технология изготовления, обеспечение детектирования почти всех газов и паров при низких концентрациях. Концентрация газов, которые анализируются, непосредственно превращается в электрический сигнал, который значительно упрощает схему измерения.

В работе приведена таблица главных характеристик существующих тонкопленочных газовых сенсоров на пленках оксида цинка, которая делает возможным оценку существующих газовых сенсоров.

Ключевые слова: газовый сенсор, пленка ZnO, проводимость, чувствительность, рабочая температура, сенсор резистивного типа, подложка, легирующие примеси.

Вступ

Потреба в розробці газових сенсорів обумовлена, в першу чергу, необхідністю контролю екологічного стану оточуючого середовища та забезпечення безпеки діяльності людини. Основними джерелами забруднення атмосфери є різні види транспорту, промислові підприємства, теплові електростанції.

Автомобіль відповідає за 60% всіх шкідливих речовин у міському повітрі. Викидами автотранспорту є токсичні сполуки свинцю, канцерогенні речовини (бензопірен) [1]. Передбачається використовувати сенсори складу вихлопних газів для контролю рівня шкідливих викидів.

На території України функціонує близько 1500 підприємств, які викидають в атмосферу шкідливі речовини. Серед них, в основному, підприємства чорної та кольорової металургії (сірчаний газ, сполуки миш'яку, фосфору, свинцю), нафтодобувної та нафтохімічної промисловості (вуглеводні, сірководні, толуол, ацетон, стирол), хімічної промисловості (CO, NO₂, NH₃, сірководень, хлористі та фтористі сполуки) [2]. Тому газоаналітичні сенсори потрібні для використання практично у всіх галузях промисловості. Очевидно, що задача хімічної діагностики є суспільно потрібною. На сьогодні стоїть питання про розробку, організацію промислового виробництва та впровадження в повсякденне життя технічних систем хімічної діагностики. Конкретними елементами цих систем повинні стати пристрої, що дають неперервну інформацію про стан хімічного складу атмосфери. Наприклад, форматні табло на перехресті вулиць, що сповіщають про склад повітря та наявність в даному місці шкідливих домішок [3].

Великий вклад в забруднення атмосфери вносять теплові електростанції, а також система опалення житлових приміщень (котельні установки). При спалюванні твердого палива (вугілля) в атмосферу потрапляють сірчаний ангідрид, оксиди азоту, фтористі сполуки; при спалюванні рідкого палива — сірчаний ангідрид, оксиди азоту, сполуки солей натрія, ванадія; при спалюванні природного газу — оксид азоту [4]. Тому хімічні газові сенсори набули широкого поширення, що пов'язане з контролем за процесом горіння. Цей контроль, крім того, обумовлений необхідністю економії енерговитрат.

Особливий інтерес представляють сенсори

для контролю вмісту певних газів та парів з метою попередження вибухо- та пожежонебезпечних ситуацій в шахтах, в побутовій техніці і навіть у космічній галузі. Загальновідоме широке та давнє застосування сенсорів у вугільній промисловості для попередження про "метанову небезпеку". В ракетах "Атлантик" для запуску "Шатлів" використовується газоаналітична система на основі хроматографа. Однак, як вважають спеціалісти, такі системи не можна назвати надійними. Тому в даний час розробляється нова система, що базується на широкому використанні напівпровідникових газових сенсорів [3].

Досить специфічною галуззю застосування газових сенсорів є реєстрація запахів. Так, був розроблений сенсор на основі ZnO:Al, який реєстрував гази ТМА (триметиламін) та ДМА (діметиламін), що відповідають за запах морських продуктів [5].

Подальшим розвитком газової сенсорики у цьому напрямі стала розробка так званого електронного носу — лінійки газових сенсорів, кожний з яких окремо є високочутливим до якогось певного газу і високоселективним до газів у суміші. Сигнали від кожного сенсора потім зшиваються і вихідний сигнал порівнюється з аналогами відомих запахів, записаних в пам'яті комп'ютера. Можливі галузі застосування таких сенсорів: контроль якості у харчовому виробництві, аналіз подиху людини, виявлення вибухових та наркотичних речовин. Приведені приклади ілюструють великий простір застосування газових сенсорів і, таким чином, актуальність їх розробки.

Для високоточних вимірювань газового складу використовують спеціальні газоаналізатори, що працюють на основі ЯМР, мас-спектрометри. Однак вони потребують стаціонарних умов роботи, кваліфікованого обслуговування, і крім того, мають високу вартість та складну конструкцію. Сенсори газу, на відміну від аналізаторів, забезпечують можливість вимірювати рівень газу з помірною точністю та селективністю в неперервному режимі, без втручання оператора в кожне вимірювання та без використання складних хімічних реагентів.

Можна виділити такі класи газових сенсорів, що працюють на ефектах зміни наступних показників в залежності від концентрації газу, що аналізується:

– електричного струму або напруги в елект-

рохімічному колі на основі металічних або напівпровідникових іоноселективних електродів (електрохімічні сенсори);

- температури металевої спіралі та відповідно її опору (термокондуктометричні сенсори);
- маси газоабсорбуючих шарів (ПАХ-сенсори);
- провідності (резистивні сенсори);
- ефективного заряду в МДН-структурах (сенсори на основі МДН-транзисторів).

Зупинимося на резистивному типі газового сенсора з огляду на такі його переваги:

1. висока чутливість, подекуди недосяжна іншими методами;
2. низька вартість;
3. малі розміри;
4. проста технологія виготовлення;
5. детектування майже всіх газів та парів при низьких концентраціях;
6. простота схем вимірювання.

Відоме велике різноманіття матеріалів сенсорів — SnO₂, TiO₂, ZnO, WO₃, а також ряд органічних сполук. В даному огляді розглянуті

газові сенсори на тонких плівках ZnO. Оксид цинку є важливим і перспективним матеріалом для безлічі застосувань через свої специфічні електричні, оптичні й акустичні властивості. Так, він використовується як прозорий провідник у фотоелектричних пристроях, як теплове дзеркало, як антистатичне покриття. Його високі п'єзоелектричні властивості забезпечують ефективні використання в пристроях на поверхневих акустичних хвилях, а також в акустооптичних і акустоелектричних пристроях. В даний час досліджуються напівпровідникові властивості Zn на предмет використання як активного матеріалу в джерелах і приймачах УФ випромінювання. Незважаючи на те, що оксид цинку здавна відомий, інтерес вчених невщухає і зараз суттєво посилюється.

В огляді буде зроблено аналіз механізмів чутливості тонкоплівкових газових сенсорів резистивного типу, можливість передбачення типу відгуку сенсора до різних газів, огляд існуючих резистивних газових сенсорів даного типу на основі ZnO (див. Таблицю 1).

Таблиця 1

Огляд газових сенсорів на основі тонких плівок ZnO

Структура сенсора	Технологія нанесення	Товщина плівки, нм	Аналізуємий газ, ppm	Чутливість R _{пов} /R _{газ}	Робоча температура, °C	Час відгуку, хв	Джерело
1	2	3	4	5	6	7	8
ZnO Скло пірекс	Іонне розпилення	5-1000 60-1000	H ₂ (500 – 5000)	10 ³	300	–	[16]
ZnO:Al Скло	Магнетронне розпилення	300	ТМА (200) ДМА (200) Ацетон (200) H ₂ (200)	55 20 10 5	–	10	[5]
ZnO Скло	Хімічне осадження з ванни Na ₂ ZnO ₂	100-7000	H ₂ (200) CH ₄ (50) H ₂ S(15)	500 1,8 2,3	150	30	[8]
ZnO:In Al ₂ O ₃	Термічне випаровування	–	NH ₃ (1-10) NO _x (10) CH ₄ (1000)	0,8* 28** 0,6*	200-500	0,7	[7]
ZnO Сапфір	Магнетронне розпилення	100	PH ₃ (0,02-0,42) AsH ₃ (0,015-0,3)	0,4*** 0,3***	340 440	1-2	[15]
ZnO Скло ZnO:Li Скло	ВЧ-розпилення	760 830	O ₂ (10 ³ -10 ⁵)	1 – 10 ⁻² 10 ⁻² -10 ⁻³	400-550	0,2-0,25	[12]

Структура сенсора	Технологія нанесення	Товщина плівки, нм	Аналізуемий газ, ppm	Чутливість $R_{пов}/R_{газ}$	Робоча температура, °C	Час відгуку, хв	Джерело
1	2	3	4	5	6	7	8
<u>ZnO:Sn</u> Al ₂ O ₃	Піролітичне розпилення	–	Етанол (80)	180	400	1	[6]
<u>ZnO:Al</u> Al ₂ O ₃				160			
<u>ZnO:Fe</u> Al ₂ O ₃				100			
<u>ZnO:In</u> Al ₂ O ₃				70			
<u>ZnO:Cu</u> Al ₂ O ₃				38			
<u>ZnO</u> Al ₂ O ₃				40			
<u>ZnO</u> Скло	1) Піролітичне розпилення 2) магнетронне розпилення	200	Озон	10 ³ 10 ⁴ -10 ⁸ 10 ⁴ -10 ⁸	20	50	[11]
<u>ZnO</u> Сапфір	Магнетронне розпилення	27	NO ₂ (44,8)	0,2	400	–	[9]
<u>ZnO</u> кварц		80		8·10 ⁻³			
<u>ZnO:Ga</u> кварц		50		–			
<u>ZnO</u> сапфір	Магнетронне розпилення	–	CO(500-1000) H ₂ (1000)	*** 4	490 300	2-3 0,5-2	[13]
<u>ZnO</u> сапфір				*** 4	490 300	2-3 0,5-2	[13]
<u>ZnO</u> сапфір	Магнетронне розпилення	–	CO(500-1000) H ₂ (1000)	*** 4	490 300	2-3 0,5-2	[13]

$$* - \frac{I_{газ} - I_{пов}}{I_{газ}} \quad ** - \frac{I_{пов} - I_{газ}}{I_{пов}} \quad *** - \frac{\Delta G}{G_{пов}} \quad **** - \frac{\Delta R}{R_{пов}}$$

1. Механізми чутливості тонкоплівкових газових сенсорів резистивного типу на основі ZnO

Конструктивно такий сенсор складається з чутливої плівки, підкладки і нагрівача у вигляді резистивної плівки, яка наноситься з протилежної сторони підкладки, та електродів.

Тонкоплівкові газові сенсорі резистивного типу можуть працювати на двох принципах:

1. Газочутливий шар змінює свої електричні властивості за рахунок зміни хімічного складу напівпровідника в порівнянні з його стехіометричним складом. Хемосорбовані частинки газу, що аналізується, дифундують всередину плівки. В залежності від типу газу в

об'ємі плівки відбувається відновлення або доокислення цинку.

2. Газочутливий шар змінює свої електричні властивості за рахунок зміни поверхневого заряду плівки. При хемосорбції на поверхні плівки виникає заряд, знак якого визначається типом газу (відновлювальний чи окислювальний). За умови електронейтральності напівпровідника заряд на поверхні компенсується рівним за величиною, але протилежним за знаком зарядом в приповерхневому шарі. Таким чином, утворюється область просторового заряду, що характеризується відмінною від об'ємної концентрацією носіїв, що відбивається на енергетичній діаграмі викривленням зон. Зміна концентрації носіїв, а відповідно і прові-

дність плівки, в приповерхневому шарі залежить від знаку поверхневого заряду, тобто від типу адсорбованого газу.

В сенсорі на основі напівпровідника ZnO вихідний тип провідності — електронний. Тому при адсорбції плівкою ZnO акцепторного газу, її провідність зменшується, а донорного газу — зростає.

Головною перевагою сенсора на основі зміни поверхневого заряду є низькі робочі температури, бо сенсори на об'ємному ефекті потребують підвищених робочих температур для забезпечення дифузії продуктів дисоціації хемосорбованих молекул газу.

2. Особливості виготовлення тонкоплівкових сенсорів на основі ZnO

Для нанесення газочутливих тонких плівок ZnO використовують різні методи: термічне випаровування, магнетронне розпилення на постійному струмі і на радіочастотах, піролітичне хімічне осадження.

Плівки ZnO без легуючих домішок використовуються рідко через низьку чутливість останніх. Для збільшення провідності ZnO, що покращить і чутливість, використовують легування в необхідній кількості елементами III групи — Al, In, Ga, а також Li, Sn, Er. Способи легування плівок, як правило, обумовлювалися технологією їх нанесення. Так, у випадку магнетронного розпилення в якості мішені використовували порошкову суміш ZnO з Al_2O_3 , з метою легування плівки ZnO алюмінієм [5]. Для отримання легованих тонких плівок ZnO за технологією піролітичного розпилення було використано розчин ацетату цинку в суміші етанолу та деіонізованої води з джерелами донорів (Al, In, Cu, Fe, Sn) — хлоридом алюмінію, ацетатом індію, ацетатом міді, хлоридом заліза та тетрахлоридом олова — введення в розчин для отримання плівок легованих цими металами [6]. При нанесенні плівки ZnO термічним випаровуванням легування індієм здійснювалось таким чином. Спочатку на підкладку наносився ультратонкий шар In (10 нм), а далі за тих же умов наносився шар цинку (130 нм), що забезпечило вміст індію у металічній плівці 1,1 ат.%. [7].

Плівки, як правило, наносилися на скляні, сапфірові підкладки та на оксид алюмінію. Перед процесом осадження підкладки підляга-

ли УЗ-очищенню в рівнооб'ємній суміші ацетону та етанолу [8].

Було встановлено, що природа підкладки впливає на структуру плівок, що має визначальний вплив на головний параметр сенсора — чутливість. Так наприклад, коли плівки ZnO наносять на сапфір і кварц, дослідження структури цих плівок методом рентгенівської дифрактометрії показує, що плівка ZnO, нанесена на сапфір, майже монокристалічна, а плівка на кварцевій підкладці — полікристалічна [9].

Плівки ZnO наносяться на розігріті підкладки. Причому температура підкладки обумовлена технологією нанесення плівки. У випадку магнетронного розпилення температуру підкладки змінювали від кімнатної до 730 К, а у випадку плівок, нанесених піролізом, температуру підкладки треба підтримувати в межах 520 — 775 К. Метод PE MOCVD дозволяє суттєво знизити температуру осадження якісної плівки до 470-520 К [10]. Як і природа підкладки, температура підкладки впливає на структуру плівок. Розмір зерен плівок збільшується зі збільшенням температури підкладки. Наприклад, плівки, виготовлені розпиленням при постійному струмі за низької температури підкладки, мали розмір зерна порядку нанометру, а при високій температурі — порядку мікрометра. В свою чергу розмір зерен впливає і на морфологію поверхні плівки. Дрібнозернисті плівки продемонстрували вищу регулярність у розташуванні зерен [11].

Як правило після нанесення плівок проводять їх високотемпературний відпал, який збільшує чутливість плівок. Так у випадку нанесення плівки термічним випаровуванням відпал забезпечує необхідне стехіометричне співвідношення O/Zn у плівці, що призводить до підвищення чутливості сенсора [7]. Крім того, процес відпалу необхідний для стабілізації електричних властивостей тонкої плівки [12].

Контактні площадки найчастіше наносять тими ж методами, що й плівки ZnO. Як матеріали електродів переважно використовують: Au, Pt, Ag, Al, NiCr. Товщина контактних площадок близько 0,5 мкм [13]. Електричні виводи, платинові або золоті, приєднуються до площадок або краплею низькотемпературної Au-пасти, або зварюванням [6], [13]. Діаметр виводів складає 30 мкм.

В переважній більшості випадків матеріалом нагрівача була платина. Товщина плівки нагрівача складає близько 0,2 мкм. Потуж-

ність нагрівача не перевищує 0,3 — 0,4 Вт, що забезпечує робочу температуру сенсора в діапазоні 400 — 500 °С [13].

Звичайно, робота сенсора при підвищених температурах призводить до енергетичних втрат. Щоб подолати цей недолік тонкоплівкових газових сенсорів, в науковій праці [11] було показано, що провідність газочутливої плівки можна змінити на декілька порядків після витримки в УФ-світлі та наступним окисленням, що дозволяє їм працювати як сенсори озону навіть при кімнатних температурах

3. Основні параметри газових сенсорів

До основних параметрів газових сенсорів відносяться наступні характеристики:

- чутливість;
- селективність;
- робоча температура;
- час відгуку;
- час відновлення;
- межа визначення.

Головним параметром сенсора є його **чутливість**. Найчастіше чутливість визначається як відношення опору (провідності) газочутливої плівки у газі до її опору (провідності) на повітрі або навпаки:

$$S = R_g / R_{atm} \text{ або } S = R_{atm} / R_g. [5]$$

Проте інколи чутливість подається як відносна зміна провідності плівки:

$$S = \Delta G / G_{atm} [14]$$

Селективність — це здатність сенсора реагувати в суміші газів лише на даний цільовий газ, а на інші гази не давати відгуку.

Робоча температура сенсора — це температура, при якій сенсор дає відгук на конкретне газове оточення. У випадку сенсора, що працює на поверхневій зміні заряду, ця температура не є високою і необхідна для активації поверхні. Для сенсора другого типу ця температура є більш великою, щоб забезпечити відгук сенсора. Однак для обох типів сенсорів потрібна висока температура для десорбції продуктів реакції, тобто для відновлення робочих функцій сенсора.

Час відгуку ($t_{0,9}$) — це час, що дорівнює 90% часу, який необхідний для виходу характеристики на стаціонарний рівень після подачі на сенсор імпульсу концентрації аналіту (газ, що аналізується).

Час відновлення ($t_{0,1}$) — це час, за який сенсор досягає 10% показів, що відповідають чистому повітрю при імпульсному знятті вмісту аналіту [3].

Межа визначення — це мінімальна концентрація аналіту, за якої в газочутливій плівці спостерігаються зміни електричних властивостей, і яка може бути зареєстрована сенсора є відгук.

3.1. Чутливість газових сенсорів на основі плівок ZnO

Електричні вимірювання, необхідні для визначення чутливості газових сенсорів, проводять у темряві з тим, щоб уникнути впливу фотопровідності тонких плівок ZnO на результати вимірів.

Чутливість газових сенсорів залежить від багатьох факторів. По-перше, від фізичних властивостей газочутливої плівки (структури, морфології поверхні, товщини, вмісту легуючих домішок), по-друге, від концентрації або тиску аналіту, по-третє, від робочої температури і, нарешті, від часу експозиції у газі, що досліджується.

Значний вплив на чутливість сенсора має структура плівки, тобто чутливість є різною у випадку монокристалічних плівок та полікристалічних плівок з великим чи малим розміром зерен. Так, порівнювалася чутливість монокристалічних та полікристалічних плівок ZnO до оксиду азоту NO₂. Було встановлено, що чутливість полікристалічних плівок була в 16 раз більше [9]. Цей факт підтверджує важливу роль поверхні в газочутливих властивостях плівок. Крім того, аналіз залежності відгуку сенсора від розміру зерна показує, що плівки з великими розмірами зерен демонструють найгіршу чутливість. Це обумовлене двома причинами. По-перше, плівки з меншим розміром зерен є більш щільними, ніж плівки з великим розміром зерен, що збільшує поверхневу площу експозиції до газу, а, отже, і відгук сенсора. По-друге, у випадку крупнозернистих плівок морфологія поверхні являє собою нерегулярно розташовані зерна різної форми, що призводить до більшого окислення поверхневих станів та більшої кількості дефектів, що послаблює відгук сенсора [11]. Таким чином, для отримання високочутливих тонкоплівкових газових сенсорів, газочутлива плівка повинна бути полікристалічною з якомога меншим розміром зерна.

Чутливість плівок залежить і від їх товщини. Чим товстіша плівка, тим більш чутливий сенсор на основі цієї плівки. Це обумовлено тим, що з ростом товщини плівки відносно зменшення її питомого опору у газі є більш високим ніж на повітрі [14].

Значно покращуються газочутливі характеристики плівки ZnO і при введенні легуючих домішок. Наприклад, чутливість плівок ZnO до пару етанолу складає 40, а плівок ZnO:Sn — 190, ZnO:Al — 160 [6]. Більший вміст легуючих домішок у плівці підвищує відгук сенсора. Так, при зміні Al у плівці ZnO від 0 до 5 ваг.% відгук сенсора до газу ТМА зріс більше, ніж вдвічі [5]. Причина зростання чутливості з введенням домішок ще до кінця не встановлена.

Робоча температура неоднозначно впливає на характеристики сенсора, оскільки температурна крива чутливості має максимум, тобто спочатку при зростанні температури чутливість плівок зростає, але після деякої температури подальше зростання робочої температури призводить до зменшення чутливості. Таким чином, існує оптимальна температура, що відповідає максимальній чутливості [14].

Поведінка газової чутливості при зростанні концентрації газу, що аналізується, в усіх випадках має зростаючий характер. Причому зростання чутливості зі збільшенням концентрації аналіту відбувається по лінійному закону [14], [15]. Однак при досить високих концентраціях газу в деяких випадках спостерігається насичення відгуку. Наприклад, при реєстрації сенсором на основі ZnO:In аміаку з концентрацією 5 ppm спостерігалось насичення відгуку, тобто при подальшому збільшенні концентрації аналіту чутливість майже не змінювалась. Це може бути пов'язане з розпадом молекули аміаку на поверхні сенсора при їх адсорбції та наступною реакцією з киснем. Тому взаємодія продукту цього розпаду — іонів водню з адсорбованими іонами кисню приховують зміну електричного струму відповідно до адсорбції чистої молекули NH₃ [7].

Чутливість плівок ZnO можна збільшити штучним шляхом, наприклад, відпалом або нанесенням каталітичного покриття. Так, плівки ZnO без відпалу майже не проявляли чутливості до H₂, а після відпалу при 500 °C протягом 50 годин відгук сенсора зріс до 10³ — 10⁴ [14]. Використання каталітичного покриття на шарі ZnO значно збільшує газову чутливість

(більш, ніж вдвічі). Крім того, каталітичне покриття призводить до зміни характеру чутливості як функції концентрації. Якщо для непокритого ZnO-шару сенсора виникає швидке насичення вже при концентрації 700 ppm, то для сенсорів з каталітичним покриттям насичення не спостерігається в межах широкого діапазону концентрацій. В якості каталітичного покриття використовували суміш Zn з сілікагелем, товста пориста плівка ZnO, гель тетраетилсилану. Причому перші два із згаданих покриттів забезпечують найвищу чутливість для концентраційного діапазону до 50 ppm. В межах 500 — 1000 ppm найбільше покращення спостерігалось в зразках з шаром ZnO, покритим гелем тетраетилсилану [13].

3.2. Селективність газових сенсорів на основі плівок ZnO

Низька селективність газових сенсорів резистивного типу є одним з небагатьох їх недоліків. Існує 2 можливих способи підвищення селективності: легування газочутливої плівки і використання захисних покриттів в якості фільтрів.

При введенні легуючих домішок в напівпровідникову плівку збільшується концентрація груп іонів, які більш активно взаємодіють з газом, що аналізується. Роль таких активаторів часто відіграють іони Pt⁺, Ga³⁺, Sn³⁺, Li⁺, Ge⁴⁺ тощо. Наприклад, було встановлено, що у плівках ZnO:Li, які детектують кисень, при введенні CO- або CH₄-газу відносна зміна провідності складає лише 0,3 та 0,1 відповідно, тоді як для нелегованих плівок ZnO — 4 [12]. Легування рідкісноземельними елементами також покращують селективність до CO, H₂ плівки ZnO, що реєструє NO_x-гази [16].

При використанні фільтра компоненти газової суміші, які треба ігнорувати, адсорбуються матеріалом фільтра, який встановлюється перед сенсором. В ролі фільтра використовуються спеціальні захисні покриття чутливого елемента, що пропускають лише молекули вимірюваного газу [17].

3.3. Час відгуку/відновлення газових сенсорів на плівках ZnO

Однією з переваг тонкопліткових газових сенсорів є їх швидкодія, тобто малі часи відгуку. Крім того, сенсор даного типу здатний до відновлення і через деякий час — час віднов-

лення — знову готовий до роботи. Було встановлено, що час відновлення зменшується зі зростанням температури сенсора [14].

Існують способи зменшення часів відгуку та відновлення різними технологічними методами: легуванням газочувливих плівок або нанесенням каталітичного покриття на чутливий елемент. Дійсно, коли плівку ZnO пролегували літєм час відгуку до O₂ зменшився від 70 — 100 с до 10 — 15 с, а час відновлення — з 300 — 400 с до 50 — 70 с [12].

Нанесення каталітичного покриття теж дещо зменшує час відгуку. Газочувливі шари ZnO, вкриті селікагелем, мали час відгуку 2-3 хвилини, тоді як чисті плівки ZnO давали відгук на газ CO через 4 хв. У випадку H₂-чутливості плівки ZnO зменшили час відгуку з 3-4 хв. до 0,5-2 хв. [13].

Висновки

Зростаючі потреби до безпеки проведення робіт в добувній промисловості та контролю шкідливих газів в атмосфері робить актуальним аналіз існуючих газових сенсорів та пошук нових газочувливих матеріалів. Відсутність надійних та економічних сенсорів стримує розробку мобільної апаратури контролю різних газових середовищ. Аналіз газових сенсорів на основі оксиду цинку свідчить про їх дещо високі основні параметри: висока точність визначення вмісту газів в широкому діапазоні парциального тиску, мініатюрні розміри чутливих елементів, низькі робочі температури, низьке енергоспоживання чутливих елементів.

Розглянуто механізми чутливості тонкоплівкових газових сенсорів резистивного типу, можливість передбачення типу відгуку сенсора до різних газів, а також зроблено огляд існуючих газових сенсорів даного типу на основі оксиду цинку.

Список літератури

1. Новиков Ю.В., Охрана окружающей среды. Учебное пособие для учащихся техникумов. — М.: Высшая школа, 1987. — 287 с.
2. Джигирей В.С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища. Навчальний посібник. — К.: Знання, 2000. — 203 с.
3. Дорожкин Л.М., Розанов И.А., Химические га-

4. зовые сенсоры в диагностике окружающей среды // *Sensop.* — 2001. — №2. — 2 с.
4. Поліщук С.В., Екологія енергосистем. — К.: Знання, 1990. — 16 с.
5. Hidehito Nanto, Hideki Sokooshi Takaaki Kawai. Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea food // *Sensors and actuators.* — 1993. — №13. -14. — P.715-717.
6. Paraguay F., Miki-Yoshida M., Morales J., Soils J., Estrada L.W., Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour // *Thin films.* — 2000. — №1-2. — P.137 -140.
7. Sberveglieri G., Gropelli S., Nelli P., Tintinelli A., Giunta G. A novel method for the preparation of NH₃ sensors based on ZnO-In thin films // *Sensors and actuators.* — 1995. — № 24-25. — P. 588 -590.
8. Chatterjee A.P., Mitra P., Mukhopadhyay A.K. Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor // *Journal of materials science.* — 1999. — №34. — P. 4225 — 4231.
9. Shigenori Matsushima, Daisuke Ikeda, Kenkichiro Kobayashi, Genji Okada. NO₂ gas-sensing properties of Ga-doped ZnO thin film // *Sensors and actuators.* — 1993. — №13. — P. 621 -622.
10. Karpina V.A., Lazorenko V.I., L-ashkarev G.V., Dobrowolskiy V.D. et.al. Cryst. Res. Technol. — 2004. — № 39. — P. 980-992.
11. Marcus Bender, Elvira Fortunate, Patricia Nunes, Isabel Ferreira, Antonio Marques. Highly sensitive ZnO ozone detectors at room temperature // *Japan journal of applied physics.* — 2003. — № 42. — P. 435 — 437.
12. Sberveglieri G., Gropelli S., Nelli P. Oxygen gas-sensing characteristics for ZnO(Li) sputtered thin films // *Sensors and actuators.* — 1992. — №7. — P. 747 -750.
13. Malyshev V.V., Vasiliev A.A., Fryshkin A.V. Gas sensitivity of SnO₂ and ZnO thin film resistive sensors to hydrocarbons, carbon monoxide and hydrogen // *Sensors and actuators.* — 1992. — №10. — P. 11 — 14.
10. 14. Varfolomeev A.E., Volkov A.I., Eryshkin A.V. Detection of phosphine and arsine in air by sensors based on SnO₂ and ZnO // *Sensors and actuators.* — 1992. — №7. — P.727 -729.
15. Tsutomu Yamazaki, Satoshi Wada, Tatsuo Noma, Takeyuki Suzuki. Gas-sensing properties of ultrathin zinc oxide films // *Sensors and actuators.* — 1993. — №13. — P.594 - 595.
16. Naoto Koshizaki, Toshie Oyama. Sensing characteristics of ZnO-based NOx sensor // *Sensors and actuators.* — 2000. — №1. — P. 119-121.
17. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. — К.: Техника. — 1991. — 175 с.