

УДК 504.064.3

ТОНКОПЛІВКОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ ZnO (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*В. Й. Лазоренко, М. Е. Бугайова, Г. В. Лашкар'юв,
А. В. Борисов*, В. М. Коваль*, О. М. Шмир'юва**

Інститут проблем матеріалознавства Національної Академії наук України ім. І.М. Францевича
Україна, 03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3,

тел: +38(044)424-3228, факс: +38(044)424-2131, E-MAIL: lashk@ipms.kiev.ua

*Національний технічний університет України "КПІ"

Україна, 03056, Київ, вул. Політехнічна, 16,

тел.: +38(044)236-96-76, факс: +38(044)236-96-76

Анотація

ТОНКОПЛІВКОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ ZnO

*В. Й. Лазоренко, М. Е. Бугайова, Г. В. Лашкар'юв,
А. В. Борисов, В. М. Коваль, О. М. Шмир'юва*

Газова сенсорика є однією з тих галузей електроніки, що останнім часом найбільш динамічно розвивається. Потреба в розробці газових сенсорів обумовлена необхідністю контролю екологічного стану оточуючого середовища та забезпечення безпеки життєдіяльності людини.

Напівпровідникові сенсори є найбільш перспективними газовими сенсорами, оскільки вони мають малі розміри, просту конструкцію, мале споживання електроенергії, виготовляються за груповою технологією мікроелектроніки, що забезпечує їх порівняно низьку вартість та сумісність з електронними приладами для подальшої обробки сигналів.

Область використання газових сенсорів, що реагують на пари спирту, залежить від вимірюваних концентрацій. Так, в області низьких концентрацій (порядку кількох ppm) такі сенсори застосовуються для аналізу вмісту алкоголю у подиху людини. Тоді як сенсори, які працюють в області високих концентрацій, потрібні для контролю біотехнологічних процесів при виготовленні спиртних напоїв у харчовій промисловості.

В роботі досліджено чутливість тонкоплівкових газових сенсорів резистивного типу на основі оксиду цинку до парів етилового спирту.

Вивчено зміну опору газочутливої плівки при дії газу. Якщо сенсор, газочутливим елементом якого є напівпровідникова плівка n-типу (ZnO), підлягає впливу пару етилового спирту, опір чутливого елемента зменшується.

Встановлено вплив легування на величину чутливості газового сенсора. Домішки Al та In покращують чутливість тонкоплівкового сенсора на основі ZnO.

Обговорюються механізми чутливості сенсора на основі плівки ZnO до парів етанолу та впливу домішок на його чутливість.

Ключові слова: газовий сенсор, плівка ZnO, провідність, чутливість, пари етанолу

Annotation

THIN-FILM SENSOR ON BASIS ZnO

*V. I. Lazorenko, M. E. Bugayova, G. V. Lashkarev,
A. V. Borisov, V. M. Koval, A. N. Shmyreva*

Gas sensor electronic is one of those areas who recently most dynamically develops.

The need for development of gas sensor controls is caused by necessity of the control over an ecological condition of an environment and a safety for live of the person.

Semiconductor sensor controls — the most perspective gas sensor controls as they have the small sizes, a simple design, a small current consumption, are produced on group technology of microelectronics that provides their rather low cost and compatibility with electronic devices for the further processing signals.

The scope of gas sensor controls which react to pairs spirit, depends from measurable concentration. So, in the field of low concentration (a little ppm), sensor controls are used for the analysis of the contents of alcohol in air which is exhaled by the person. Whereas sensor controls which work in the field of high concentration, are necessary for the control of biotechnological processes over manufacturing alcoholic drinks in the industry.

In work it is investigated sensitivity of thin-film gas sensor controls of resistive type a basis oxyde zinc to ethyl alcohol vapor.

Change of resistance a gassensitivity film is investigated at action of gas. If the sensor control has semiconductor film of n-type (ZnO) as gassensitivity element then resistance decreases in the presence of ethyl vapor.

Doping influence on size of a gas sensor sensitivity. Impurity Al and In considerably improve sensitivity of a thin-film sensor control basis ZnO.

Mechanisms of influence of impurity on sensor sensitivity to ethanol vapor is discussed.

Key words: gas sensor, film ZnO, conductivity, sensitivity, ethanol vapor

Аннотация

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ZnO

*В. И. Лазоренко, М. Э. Бугаева, Г. В. Лашкарев,
А. В. Борисов, В. М. Коваль, О. М. Шмирева*

Газовая сенсорика является одной из тех областей электроники, которая в последнее время наиболее динамично развивается. Потребность в разработке газовых сенсоров обусловлена необходимостью контроля экологического состояния окружающей среды и обеспечения безопасности жизнедеятельности человека.

Полупроводниковые сенсоры являются наиболее перспективными газовыми сенсорами, поскольку они имеют малые размеры, простую конструкцию, малое потребление электроэнергии, изготавливаются по групповой технологии микроэлектроники, которая обеспечивает их сравнительно низкую стоимость и совместимость с электронными приборами для дальнейшей обработки сигналов.

Область использования газовых сенсоров, которые реагируют на пары спирта, зависит от измеренных концентраций. Так, в области низких концентраций (порядка нескольких ppm) такие сенсоры применяются для анализа содержания алкоголя в дыхании человека. Тогда как сенсоры, которые работают в области высоких концентраций, нужны для контроля биотехнологических процессов при изготовлении спиртных напитков в пищевой промышленности.

В работе исследована чувствительность тонкопленочных газовых сенсоров резистивного типа на основе оксида цинка к парам этилового спирта.

Изучено изменение сопротивления газочувствительной пленки при действии газа. Если сенсор, газочувствительным элементом которого является полупроводниковая пленка n-типа (ZnO), подвержен влиянию пара этилового спирта, сопротивление чувствительного элемента уменьшается.

Установлено влияние легирования на величину чувствительности газового сенсора. Примеси Al и In улучшают чувствительность тонкопленочного сенсора на основе ZnO.

Обсуждаются механизмы чувствительности сенсора на основе пленки ZnO к парам этанола и влияния примесей на его чувствительность.

Ключевые слова: газовый сенсор, пленка ZnO, проводимость, чувствительность, пары этанола

Вступ

Газова сенсорика є однією з тих галузей електроніки, що останнім часом найбільш динамічно розвивається. Потреба в розробці газових сенсорів обумовлена необхідністю контролю екологічного стану оточуючого середовища та забезпечення безпеки життєдіяльності людини.

Напівпровідникові сенсори є найбільш перспективними газовими сенсорами, оскільки вони мають мінімальні розміри, просту конструкцію, мале споживання електроенергії, виготовляються за груповою мікроелектронною технологією, що забезпечує їх порівняно низьку вартість та сумісність з електронними приладами для подальшої обробки сигналів [1].

Область використання газових сенсорів, що реагують на пари спирту, залежить від вимірюваних концентрацій. Так, в області низьких концентрацій (порядку кількох ppm) такі сенсори застосовуються для аналізу вмісту алкоголю у подиху людини. Тоді як сенсори, які працюють в області високих концентрацій, потрібні для контролю біотехнологічних процесів при виготовленні спиртних напоїв у харчовій промисловості [2].

Метою даної роботи є дослідження чутливості тонкоплівкових газових сенсорів на основі оксиду цинку до парів етилового спирту. При цьому необхідно розв'язати такі задачі:

- вивчити зміну опору газочутливої плівки під дією парів етанолу;
- дослідити вплив легування на величину чутливості газового сенсора.

1. Вирощування та дослідження параметрів плівок ZnO

Тонкі плівки ZnO вирощувались на підкладках: скло, кварц, сітал, лейкосапфір та окислений кремній методом реакційного термічного випаровування цинку при його резистивному нагріві на установці ВУП-5. Частина зразків легувалася Al або In (матеріали домішок завантажувалися у додаткові випаровувачі), а частина являла собою нелеговані плівки ZnO.

Після осадження плівки відпалювалися у печі в повітряній атмосфері. Процес відпалу був необхідний для того, щоб відбулося доокислення Zn та покращилася кристалічна структура плівок. Як правило, плівки відпалювалися при температурі 700 °C на протязі години.

Рентгенофазовий аналіз плівок проводився на установці ДРОН-2 в мідному випромінюванні з Ni-фільтром в діапазоні кутів $2\theta = 6^\circ - 90^\circ$ для зразків з кожної партії плівок, вирощених на однаковій підкладці. Результати представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Розшифрування рентгенограм

$2\theta_{\text{еталон}}, \text{ градуси}$	31,77	34,42	36,25	47,54	56,60	62,86	67,96	69,1
Кристаліграфічна орієнтації кристалітів	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(201)
$2\theta_{\text{скло}}, \text{ }^\circ$	31,4	34,5	36,4	—	—	—	67,5	—
$2\theta_{\text{сапфір}}, \text{ }^\circ$	32,0	34,25	36,2	47,55	56,6	63,0	68	—
$2\theta_{\text{сітал}}, \text{ }^\circ$	31,4	34,5	36,3	47,8	56,8	63,0	—	—
$2\theta_{\text{кварц}}, \text{ }^\circ$	31,8	34,5	36,2	47,6	56,8	63,0	—	69,0
$2\theta_{\text{оксид кремнія}}, \text{ }^\circ$	32,0	34,5	36,4	47,7	56,8	63,2	—	69,2

З табл.1 видно, що вирощені плівки є плівками оксиду цинку. На рентгенограмах відсутні сторонні рефлекси, що свідчить про відсутність сторонніх фаз.

Переважною орієнтацією кристалітів є напрямком (002), тобто вздовж осі с, перпендикулярної поверхні плівки, оскільки цей рефлекс найбільш інтенсивний порівняно з еталонною рентгенограмою.

Товщина плівок оцінювалась за допомогою профілометра і лежить у межах 0,4 — 0,8 мкм.

2. Структура модельного тонкоплівкового сенсора на основі ZnO

Модельна структура сенсора складається з чутливої плівки ZnO, нанесеної на підкладку (скло, кварц, сітал, лейкосапфір та окислений кремній), контактних майданчиків та електродів (див. Рис.1). Контактні майданчики до чутливої плівки наносилися методом електронно-променевого випаровування. Електроди мали двошарову структуру Ti — Ni. Плівка Ti використовувалася у якості адгезійного шару, а плівка Ni як електрод. Товщина плівок Ti — 30нм, плівок Ni — 300нм.

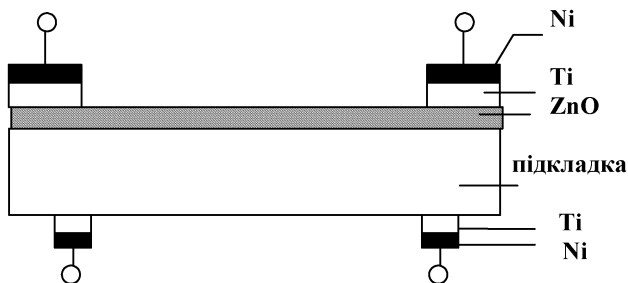


Рис.1 Структура модельного сенсора

3. Методика дослідження газочувливих властивостей плівок ZnO

Дослідження газочувливих властивостей плівок ZnO проводились на спеціально сконструйованій установці (рис.2).

Вимірювальна схема сенсору показана на рис.3.

Порядок роботи газовимірювальної установки полягає в наступному:

Спочатку повітря з кварцевої трубки відкачується форвакуумним насосом до залишкового тиску 10^{-1} Па. Потім здійснюється нагрівання кварцевої трубки до 200°C для того, щоб

забезпечити необхідну робочу температуру сенсора, а також випаровування етилового спирту (етанолу). На вимірювальній схемі фіксуємо величину опору сенсора до подачі етанолу. Через капіляр подаємо етиловий спирт та на вимірювальній схемі відмічаємо опір датчика після подачі спирту. Взнявши відношення опору у форвакуумі при відсутності аналіту (газ, що аналізується) до опору сенсора у атмосфері парів спирту, отримуємо значення чутливості сенсора до етилового спирту.

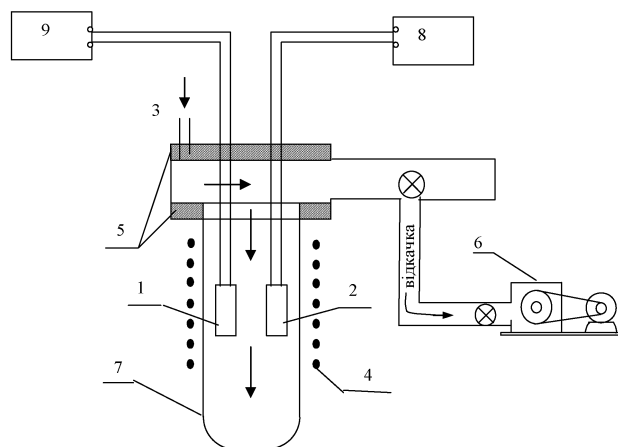


Рис. 2. Установа для газочувливих вимірювань: 1 — досліджуваний сенсор; 2 — термопара (Pt — PtRh); 3 — капіляр для подачі етилового спирту; 4 — нагрівач; 5 — вакуумне ущільнення; 6 — форвакуумний насос; 7 — кварцева труба; 8 — вимірювач ЕРС термопари; 9 — вимірювальна схема сенсору

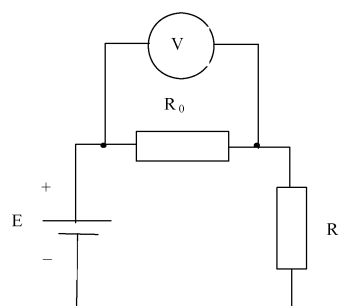


Рис. 3. Вимірювальна схема: R_0 — зразковий резистор; R_s — опір газочувливої плівки; E — джерело живлення; V — вольтметр

4. Результати дослідження та їх обговорення

Результати вимірювання наведені у Табл.2, де чутливість визначається як відношення опору газочувливої плівки на повітрі до її опору у газі:

$$S = R_{\text{atm}} / R_g$$

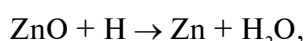
Параметри газочутливості плівок ZnO (при $T_{\text{сенсора}} = 200^{\circ}\text{C}$)

Склад плівки	$R_{\text{атм}} (200^{\circ}\text{C}), \text{кОм}$	$R_{\text{г}} (200^{\circ}\text{C}), \text{кОм}$	Чутливість S	t відгуку, с	t відн., хв.
ZnO	8,5	0,85	10	30	4
ZnO:Al	9,4	0,52	18	20	5
ZnO:Al	9,2	0,187	49	5	2
ZnO:Al	2,3	0,1	23	20	4,5
ZnO:Al	0,7	0,024	29	15	4,5
ZnO:In	10	0,66	15	25	4
ZnO:In	3,8	0,14	27	15	3
ZnO:In	1,7	0,09	17	25	5

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.

Час відновлення ($t_{0,1}$) — це час, за який сенсор досягає 10% показів, що відповідають чистому повітрю при раптовому знятті вмісту аналіту [2].

Згідно отриманих даних можна зробити висновок, що при дії на сенсор, газочутливим елементом якого є напівпровідникова плівка ZnO n-типу, парами етилового спирту опір чутливого елемента зменшується ($S > 1$). Це пояснюється тим, що при адсорбції газу на поверхні плівки молекули газу, що аналізується дифундують всередину плівки. Ми припускаємо, що при хемосорбції етанолу під дією температури та каталітичних властивостей оксиду цинку на поверхні плівки C_2H_5 групи молекул спирту частково руйнуються з утворенням вільних іонів водню. Наявність водню призводить до часткового відновлення оксиду цинку по реакції



що супроводжується виникненням в плівці надлишкового цинку, який відіграє роль некомпенсованих донорних центрів. При повній іонізації кожного такого центру в зону провідності напівпровідника ZnO попадає два вільних електронів. Таким чином, під дією парів етанолу концентрація носіїв струму може різко збільшитися, що і проявляється в зростанні провідності сенсора.

Крім того, було підтверджено, що домішки (Al, In) значно покращують чутливість сенсора (див. Табл.2). Оскільки легування збільшує кількість адсорбційних центрів (збільшується величина адсорбції даного газу) [3-6].

Було встановлено, що різні домішки в неод-

наковій мірі збільшують чутливість сенсора. Це може бути пов'язане з неоднаковим впливом домішок на морфологію поверхні плівки. Так, з приведеної діаграми (рис.4) видно, що найбільшу чутливість продемонстрував сенсор на основі плівки ZnO, легованої Al, трохи гіршою вона була у сенсора на основі плівки ZnO:In, а найменшою — у сенсора з нелегованою плівкою ZnO.

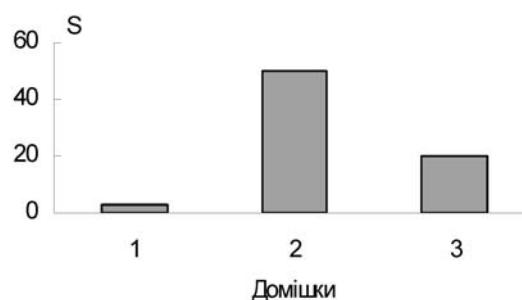


Рис. 4. Діаграма чутливості сенсорів на основі ZnO з різними домішками (1 — без домішок, 2 — домішки Al, 3 — домішки In)

Під час проведення вимірювань газочутливості був визначений час відгуку сенсора та час відновлення (табл.2).

Час відгуку сенсорів лежить у діапазоні 5...30 с, а час відновлення — 2...5 хв. Причому час відгуку є найкращим для сенсорів на основі ZnO:Al, а найгірший — для сенсорів на основі плівки ZnO.

Висновки

В роботі досліджено чутливість тонкоплівкових газових сенсорів резистивного типу на основі оксиду цинку до парів етилового спирту.

Вивчено зміну опору газочутливої плівки при дії газу. Якщо сенсор, газочутливим елементом якого є напівпровідникова плівка n-типу

(ZnO), підлягає впливу пару етилового спирту, опір чутливого елемента зменшується.

Встановлено вплив легування на величину чутливості газового сенсора. Домішки Al та In покращують чутливість тонкоплівкового сенсора на основі ZnO.

Отримані придатні часи відгуку від 5 до 30с. Крім того сенсор даного типу здатний до відновлення, тобто через деякий час прилад знову готовий до роботи.

Список літератури

1. Nanto H., Sokooshi H., Kawai T. Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods // *Sensors and actuators, B.* — 1993. — 12, № 13-14. — P.715–717.
2. Koshizaki N., Oyama T. Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor // *Sensors and actuators, B.* — 2000. — 5, № 1–3. — P.119–121
3. Paraguay F., Miki-Yoshida M., Morales J., Solis 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.
4. 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, B.* — 1995. — № 24-25. — P.588–590.
5. Sberveglieri G., Gropelli S., Nelli P. Oxygen gas-sensing characteristics for ZnO(Li) sputtered thin films // *Sensors and actuators, B.* — 1992. — № 7. — P.747–751
6. NO₂ gas-sensing properties of Ga-doped ZnO thin film/S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi, G. Okada // *Sensors and actuators, B.* — 1993. — № 13-14. — C.621–622.