

## XIMICHNI SENSORI

---

## CHEMICAL SENSORS

---

УДК 538.975, 53.089.52  
PACS 73.61.Ga

### ІНЖЕНЕРІЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРІВ ПАРИ ЕТАНОЛУ, АМІАКУ ТА АЦЕТОНУ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO:Cu

*В.Б. Капустяник<sup>1,2</sup>, Б.І. Турко<sup>1</sup>, М.Р. Панасюк<sup>1</sup>, М.В. Партика<sup>2</sup>, Б.Я. Кулик<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50, тел.: +38 (032) 2394772

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50, тел.: +38 (032) 2394032

*e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk*

*e-mail: tyrko\_borys@ukr.net*

*e-mail: panasujkm@yahoo.com*

*e-mail: maryan.partyka@gmail.com*

*e-mail: bohdan\_kulyk@yahoo.com*

### ІНЖЕНЕРІЯ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРІВ ПАРИ ЕТАНОЛУ, АМІАКУ ТА АЦЕТОНУ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnO:Cu

*В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, М.Р. Панасюк, М.В. Партика, Б.Я. Кулик*

**Анотація.** Методом ВЧ-магнетронного розпилення створено тонкі плівки ZnO:Cu з різною концентрацією міді. Досліджено вплив концентрації домішки міді на сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку, такі як чутливість та час відгуку, для аналізу пари етилового спирту, аміаку та ацетону.

**Ключові слова:** сенсор, ZnO:Cu, тонкі плівки, етанол, аміак, ацетон

### ENGINEERING OF THE SENSITIVE ELEMENTS FOR THE SENSORS OF ETHANOL VAPOR, AMMONIA AND ACETONE BASED ON ZnO:Cu THIN FILMS

*V.B. Kapustianyk, B.I. Turko, M.R. Panasyuk, M.V. Partyka, B.J. Kulyk*

**Abstract.** The ZnO:Cu thin films with different concentrations of copper were obtained by RF-magnetron sputtering technique. Influence of copper concentration on the sensors properties of zinc oxide thin films, such as sensitivity and response time, has been examined for analysis of ethyl alcohol vapor, ammonia and acetone.

**Keywords:** sensor, ZnO:Cu, thin films, ethanol, ammonia, acetone

## ИНЖЕНЕРИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЕНСОРОВ ПАРОВ ЭТАНОЛА, АММИАКА И АЦЕТОНА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO:Cu

*В.Б. Капустяник, Б.И. Турко, М.Р. Панасюк, М.В. Партика, Б.Я. Кулик*

**Аннотация.** Методом ВЧ-магнетронного распыления получены тонкие пленки ZnO:Cu с различной концентрацией меди. Исследовано влияние концентрации примеси меди на сенсорные свойства тонких пленок оксида цинка, такие как чувствительность и время отклика, при анализе паров этилового спирта, аммиака и ацетона.

**Ключевые слова:** сенсор, ZnO:Cu, тонкие пленки, этанол, аммиак, ацетон

### Вступ

Оксид цинку – один з перших оксидів металів, котрий було використано як тонкоплівковий матеріал для газових сенсорів завдяки зміні його провідності в середовищі водне- і кисневмісних газів. Вперше явище зміни провідності ZnO в газовому середовищі було помічено в 1959 році, але йому не надали уваги [1]. Тому перші газові сенсори на основі оксидних матеріалів з'явилися у 1961-1962 роках. Газові сенсори на основі ZnO привертають до себе значну увагу через їхню високу чутливість, хімічну стійкість, нетоксичність та низьку собівартість. Значно покращуються газочутливі характеристики плівки оксиду цинку при введенні легуючих домішок, оскільки легування збільшує кількість адсорбційних центрів [2]. Широко досліджувалися сенсорні характеристики плівок ZnO, легованих такими металами як Pd, Al, Sn, In, Mo, Sb, Co [3-9]. Натомість, використанню у тонкоплівкових ZnO сенсорах міді як домішки приділено значно менше уваги.

У цій роботі досліджено вплив домішки міді на сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку, такі як чутливість та час відгуку, при їхньому використанні для аналізу пари етилового спирту і, чи не вперше - пари аміаку та ацетону.

### Методика експерименту

Тонкі плівки ZnO:Cu (1, 2, 3, 5 та 10 ат. %) отримували методом височастотного (ВЧ) магнетронного розпилення на сітлових підкладках в атмосфері аргону при тисковій робочого газу  $10^{-3}$  мм. рт. ст., потужності генератора ВЧ коливачів 100 Вт, без підігрівання підкладки, відстані між мішенню і підкладкою 60 мм та індукції магнітного поля 0,1 Тл. Використовувалися мішені виготовлені зі спресованої суміші порошків ZnO та CuO марки ЧДА, взятих у відповідній пропорції.

Нікель-хромовий нагрівач і алюмінієві контактні майданчики на чутливій плівці наносились методом термічного випаровування з резистивним нагріванням при залишковому тиску близько  $10^{-6}$  мм. рт. ст.

Морфологія поверхні плівок досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа Solver P47-PRO (НТ-МДТ, Росія) в контактному режимі з частотою розгортки 1 Гц.

Для дослідження структури отриманих плівок застосовувався рентгено-дифракційний аналіз (дифрактометр STOE STADI P,  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, Німеччина) в інтервалі кутів  $2\theta$ :  $4^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ .

Еліпсометричні дослідження для визначення товщини плівок здійснювались на еліпсометрії ЛЕФ-3М. Джерелом світла слугував He-Ne-лазер (632,8 нм).

Дослідження сенсорних властивостей плівок оксиду цинку легованих міддю за зміною їхнього опору під дією пари етанолу, аміаку, ацетону проводилися на спеціально змонтованій установці (рис.1).

### Результати та обговорення

Згідно з даними еліпсометричних досліджень товщина отриманих плівок ZnO:Cu складала близько 200 нм. З використанням атомно-силової мікроскопії встановлено, що отримані плівки були полікристалічними зі середнім розміром зерен від 10 нм до 17 нм і середньоквадратичною шорсткістю поверхні 3-5 нм.

Омічний характер алюмінієвих контактів до плівок ZnO, легованих міддю, підтверджується відповідними вольт-амперними характеристиками, які мали лінійний характер і не виявляли випрямляючих властивостей, притаманних p-n переходу.

Як відомо, перехідні метали I-ї групи є до-

мішками, які швидко дифундують у напівпровідникових матеріалах [10]. Легуюча домішка Cu у ZnO виявляє поведінку, подібну до інших одновалентних йонних домішок, що можуть займати як вузлові, так і міжвузлові (амфотерні) положення за такою схемою [11]:



Центри Cu в ZnO можуть знаходитись у різних зарядових станах:  $Cu^0$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  відповідно [12]. Коли йон  $Cu^+$  заміщує йон  $Zn^{2+}$  у вузлах ґратки, він перетворюється на акцептора в ZnO, в той час як міжвузловий  $Cu^{2+}$  є донором. Крім цього, йони  $Cu^0$  та  $Cu^{2+}$  можуть легко втратити чи захопити електрон, приводячи до утворення  $Cu^+$  – акцепторних центрів [13].

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу у плівках ZnO:Cu зберігається переважний напрям кристалічної орієнтації (002) при збільшенні атомарного вмісту Cu від 1 до 10 %. Крім цього, зі збільшенням вмісту міді в плівці оксиду цинку

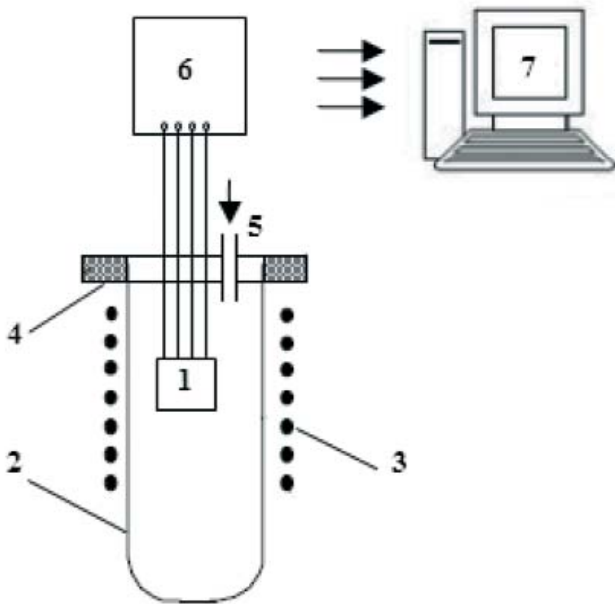


Рис.1 Експериментальна установка для дослідження сенсорних властивостей плівок оксиду цинку, легованих міддю, щодо виявлення пари етилового спирту, аміаку та ацетону: 1 – сенсор; 2 - кварцова трубка; 3 – нагрівач; 4 – ущільнювач; 5 - капіляр для подачі аналізованих речовин; 6 - мультиметр BM 859CFa (BRYMEN, Тайвань) з хромель-алюмелівою термопарою та програмним забезпеченням; 7 - комп'ютер.

спостерігається зміщення піка (002) у бік вищих значень  $2\theta$ , що є характерним для випадку ізоморфного заміщення йонів  $Zn^{2+}$  (0,057 нм) йонами  $Cu^{2+}$  (0,06 нм) [14].

Чутливість сенсора розраховувалась за формулою:

$$S = \frac{R_0}{R} \quad (2)$$

де  $R_0$  – опір плівки при відсутності газу;  $R$  – опір плівки за наявності парів аналізованої речовини.

Виміряні та розраховані дані наведені у табл. 1 і на рис. 2.

На основі проведених досліджень сенсорних характеристик у діапазоні температур від кімнатної до 400 °C (табл. 1) встановлено, що оптимальною робочою температурою датчиків є 400 °C. За цієї температури час відклику сенсорів був найменшим, а чутливість мала найвищу величину. Дана температура є співставною з робочими температурами промислових метал-оксидних сенсорів 350-500 °C [15].

За наявності парів етилового спирту, аміаку чи ацетону відбувалося пониження опору плівок оксиду цинку, легованих міддю. Особливо значним (в декілька десятків разів) цей ефект був при детектуванні пари етанолу.

Отримані експериментальні дані та розраховані характеристики засвідчують, що найкращими сенсорними властивостями (найменший час відклику, найбільше значення чутливості) володіють плівки ZnO з 1 ат.% міді (рис. 2).

Згідно з даними робіт [16, 17], при введенні до-

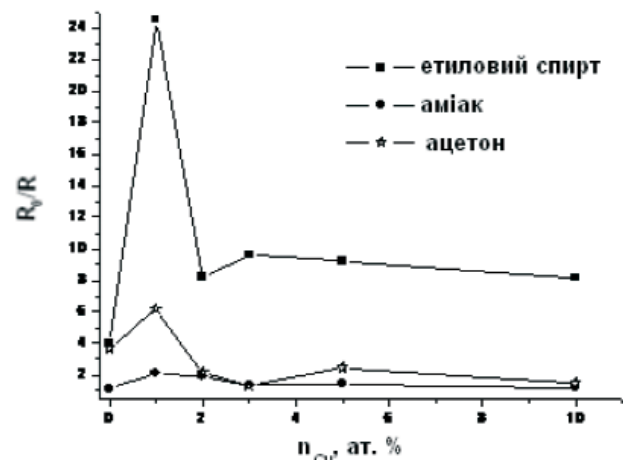


Рис. 2 Залежність чутливості плівок ZnO:Cu від концентрації домішки міді при напуску 1000 ppm аналізованої речовини і робочій температурі  $T=400$  °C.

мішки міді у плівку оксиду цинку до 1,5 ат.%, йони  $\text{Cu}^+$  заміщають йони  $\text{Zn}^{2+}$  у вузлах ґратки  $\text{ZnO}$ . У цьому випадку мідь відіграє роль домішки акцепторного типу. Натомість, при введенні домішки у плівку понад 1,5 ат.%, подальше заміщення йонів  $\text{Zn}^{2+}$  у вузлах ґратки вже є неможливим через насичення. Подальше зростання концентрації міді приводить до того, що має місце сегрегація міді у формі оксиду на границях кристалітів чи у міжвузлях. У цьому випадку мідь буде вже домішкою донорного типу -  $\text{Cu}_i$ . Таким чином, при великій концентрації домішки міді вона починає ком-

пенсувати саму себе, утворюючи точкові дефекти донорного і акцепторного типу. Це викликає зростання електроопору тонкопівкового зразка [18].

### Висновок

Досліджено вплив домішки міді на електропровідність та відповідні сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку, отриманих ВЧ магнетронним розпиленням, при використанні для аналізу пари етилового спирту, аміаку та ацетону. Експериментально встановлено, що оптимальними

| Матеріал сенсора | Чутливість, ( $R_0/R$ ) | Час відгуку, (сек.) | Кон-ція, (ppm.) | Роб. темп., ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Аналіз. речовина |       |
|------------------|-------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------------|------------------|-------|
| ZnO              | 4                       | 100                 | 1000            | 400                                | Етиловий спирт   |       |
| ZnO:Cu (1 ат.%)  | 2                       | 60                  | 1000            | 275                                |                  |       |
|                  | 7                       | 18                  | 1000            | 320                                |                  |       |
|                  | 24,7                    | 8                   | 1000            | 400                                |                  |       |
|                  | 8                       | 40                  | 100             | 400                                |                  |       |
|                  | 1,7                     | 40                  | 30              | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (2 ат.%)  | 2,1                     | 55                  | 1000            | 245                                |                  |       |
|                  | 8,2                     | 22                  | 1000            | 400                                |                  |       |
|                  | 5,2                     | 26                  | 100             | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (3 ат.%)  | 1,1                     | 35                  | 1000            | 220                                |                  |       |
|                  | 9,6                     | 24                  | 1000            | 400                                |                  |       |
|                  | 7                       | 20                  | 100             | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (5 ат.%)  | 2                       | 70                  | 1000            | 260                                |                  |       |
|                  | 9,2                     | 10                  | 1000            | 400                                |                  |       |
|                  | 3,8                     | 26                  | 100             | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (10 ат.%) | 2                       | 90                  | 1000            | 250                                |                  |       |
|                  | 8,2                     | 20                  | 1000            | 400                                |                  |       |
|                  | 6,8                     | 47                  | 100             | 400                                |                  |       |
| ZnO              | 1,1                     | 100                 | 1000            | 400                                |                  | Аміак |
| ZnO:Cu (1 ат.%)  | 2,1                     | 90                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (2 ат.%)  | 1,9                     | 50                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (3 ат.%)  | 1,4                     | 78                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (5 ат.%)  | 1,4                     | 80                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (10 ат.%) | 1,2                     | 14                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO              | 3,7                     | 70                  | 1000            | 400                                | Ацетон           |       |
| ZnO:Cu (1 ат.%)  | 6,2                     | 65                  | 10000           | 400                                |                  |       |
|                  | 3,8                     | 90                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (2 ат.%)  | 2,2                     | 50                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (3 ат.%)  | 1,3                     | 57                  | 1000            | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (5 ат.%)  | 2,46                    | 60                  | 10000           | 400                                |                  |       |
| ZnO:Cu (10 ат.%) | 1,46                    | 100                 | 10000           | 400                                |                  |       |

Табл. 1. Характеристики сенсорів на основі оксиду цинку легованого міддю.

сенсорними характеристиками володіють плівки ZnO:Cu з 1 ат. % міді. Найефективнішими плівки виявились для детектування етилового спирту.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (договір № Ф38/358-2011).

### Література

1. Heiland G., Homogeneous semiconducting gas sensors // *Sensors and Actuators*.- 1982.- №2.- P. 343-361.
2. Paraguay F., Miki-Yoshida M., Morales J. et al., 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.
3. Rao G.S.T and Rao D.T., Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH<sub>3</sub> at room temperature // *Sensors and Actuators B*.- 1999.- №55.- P. 166-169.
4. Nanto H., Sokooshi H. and Kawai T., Aluminium-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting of seafoods // *Sensors and Actuators B*.- 1993.- №13.- P. 715-717.
5. Nanto H., Morita T., Habara H. et al., Doping effect of SnO<sub>2</sub> on gas sensing characteristics of sputtered ZnO thin film chemical sensor // *Sensors and Actuators B*.- 1996.- №35.- P. 384-387.
6. Чохань М.І., Ціж Б.Р., Лазоренко В.Й., Технологічні властивості напівпровідникових сенсорів для визначення вмісту етанолу у харчових продуктах // *Східно-Європейський журнал передових технологій*.- 2007.- №6.- С. 49-51.
7. Dayan N.J., Sailnkar S.R., Karekar R.N. et al., A thick film hydrogen sensor based on ZnO:MoO<sub>3</sub> formulation // *Materials Science and Technology*.- 1998.- №9.- P. 360-364.
8. Dayan N.J., Sailnkar S.R., Karekar R.N. et al., Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors // *Thin Solid Films*.- 1998.- №325.- P. 254-258.
9. Nichev H., Angelov O., Pivin J. et al., Sensitivity of Co doped ZnO films to NH<sub>3</sub> at room temperature - influence of the deposition temperature // *Journal of Physics: Conference Series*.- 2008.- №113.- P. 012035-1-012035-4.
10. Öztas M., Bedir M., Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films // *Thin Solid Films*.- 2008.- №516.- P. 1703-1709.
11. Kuo S.T., Tuan W.H., Shieh J. et al., Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO // *J. Europ. Ceramic Soc*.- 2007.- №7.- P. 4521-4527.
12. Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е., Фотоэлектрические свойства пленок ZnO, легированных акцепторными примесями Cu и Ag // *Физика и техника полупроводников*.- 2003.- №37.- С. 275-278.
13. Deng R., Zou Y., Tang H., Correlation between electrical, optical properties and Ag<sup>2+</sup> centers of ZnO:Ag thin films // *Physica B*.- 2008.- №403.- P. 2004-2007.
14. Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A*.- 1976.- №A32.- P. 751-767.
15. Вуйцік В.Ч., Готра З.Ю., Григор'єв В.В. та ін., Мікроелектронні сенсори фізичних величин.- Л.: Ліра-Прес, 2004.- 1686 с.
16. Bedir M., Öztas M., Yazici A.N. et al., Characterization of undoped and Cu-doped ZnO thin films deposited on glass substrates by spray pyrolysis // *Chin. Phys. Lett*.- 2006.- №4.- P. 939-942.
17. Ramakrishna R.K., Reddy B.S., Forbes I. et al., Highly oriented and conducting ZnO:Ga layers grown by chemical spray pyrolysis // *Surface and Coatings Technology*.- 2002.- №51.- P. 110-113.
18. Ramakrishna R.K., Gopalaswamy H., Reddy P.J., Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis // *Journal of Crystal Growth*.- 2000.- №210.- P. 516-520.