

Раздел V. Методы оценки пожарной опасности полимеров

УДК 621.373.8.002

О.А. Агеев, Е.Г. Замбург, Д.Е. Вакулов, З.Е. Вакулов

РАЗРАБОТКА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ZnO ДЛЯ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ*

Целью работы является исследование режимов импульсного лазерного осаждения для разработки конструкции и технологии создания газочувствительного сенсора на основе нанокристаллических пленок ZnO для систем обеспечения пожарной безопасности. В результате разработаны экспериментальные образцы газового сенсора на основе наноструктурированных пленок ZnO. Максимальный отклик на газ достигается при измерительном напряжении в 2В. Максимальной чувствительностью (600 %) чувствительный элемент обладал на 10 ppm NO₂.

Нанотехнологии; импульсное лазерное осаждение; оксид цинка; газовый сенсор.

O.A. Ageev, E.G. Zamburg, D.E. Vakulov, Z.E. Vakulov

DEVELOPMENT OF GAS SENSOR BASED ON NANOCRYSTALLINE ZnO FILMS FOR FIRE SAFETY SYSTEMS

The purpose of work is researching modes of pulsed laser deposition for the development design and technology of gas sensor based on nanocrystalline ZnO films for fire safety systems. As a result, experimental models of a gas sensor based on nanostructured films of ZnO were developed. The maximum gas response is achieved in the 2V. Maximum sensitivity (600 %) sensor possessed by 10 ppm NO₂.

Nanotechnologies; pulse laser deposition; zinc oxide; gas sensor.

В настоящее время в устройствах экологического мониторинга, пожарной безопасности и жизнеобеспечения используются газовые сенсоры, обладающие достаточно низкой селективностью и откликом на различные газы, что является причиной ложных срабатываний и подрывает доверие к сигналам подобных устройств. Одним из путей решения этих проблем является использование в качестве чувствительных элементов сенсоров нанокристаллических пленок ZnO, что позволяет понизить рабочую температуру, повысить быстродействие, стабильность и чувствительность сенсора. Кроме того, сенсоры, изготовленные на основе данного материала, при массовом выпуске обладают низкой себестоимостью.

Интерес к ZnO, как сенсорному материалу, обусловлен рядом его электрофизических свойств: высокой температурой плавления и теплопроводностью, фото-чувствительностью, пьезо- и пирозэффектом, широкой запрещенной зоной, большой экситонной энергией, химической стабильностью, биологической совместимостью, что позволяет использовать ZnO в качестве активного слоя сенсорных элементов на его основе [1].

* При финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. в рамках проекта № 14.А18.21.0900.

Задача получения сенсорных элементов с высокой чувствительностью, работающих при комнатной температуре, является актуальной, например, в устройствах пожарной безопасности, экологического мониторинга. Тем не менее, разработанные к настоящему времени сенсоры на основе ZnO не обладают достаточной газочувствительностью, работают эффективно лишь при высоких температурах и не обладают удовлетворительной селективностью.

Целью работы является разработка газового сенсора на основе наноразмерных пленок оксида цинка, полученных методом импульсного лазерного осаждения.

Одним из наиболее перспективных методов получения наноструктурированных пленок оксидов является метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [2]. В ходе ИЛО происходит распыление мишени в вакууме импульсами лазера и осаждение материала мишени на подложку. Достоинствами этого метода является простота реализации, высокая скорость напыления, одинаково хорошее испарение всех химических элементов, содержащихся в мишени. При испарении мишеней при определенных условиях можно получить пленку необходимого стехиометрического состава.

Электрофизические свойства нанокристаллических пленок оксида цинка зависят от многих параметров процесса импульсного лазерного осаждения: расстояния мишень-подложка, температуры подложки, давления, количества и энергии лазерных импульсов [3].

Экспериментальные исследования проводились в модуле импульсного лазерного осаждения многофункционального сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (ЗАО «НТ – МДТ», Россия). Для исследований морфологии поверхности пленок ZnO использовалась Зондовая Нанолaborатория NTEGRA Vita (ЗАО «НТ – МДТ», Россия). Измерения электрических параметров проводились с помощью системы измерений эффекта Холла HMS-3000 (EсорiaСорр., Корея).

Были проведены экспериментальные исследования по влиянию расстояния мишень-подложка на свойства нанокристаллических пленок ZnO. Расстояние мишень-подложка изменялось в диапазоне от 20 до 135 мм.

Удельное сопротивление в полученных пленках изменяется от $(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ Ом·см, диаметр зерна от 55 ± 9 нм до 610 ± 15 нм, как показано на рис. 1.

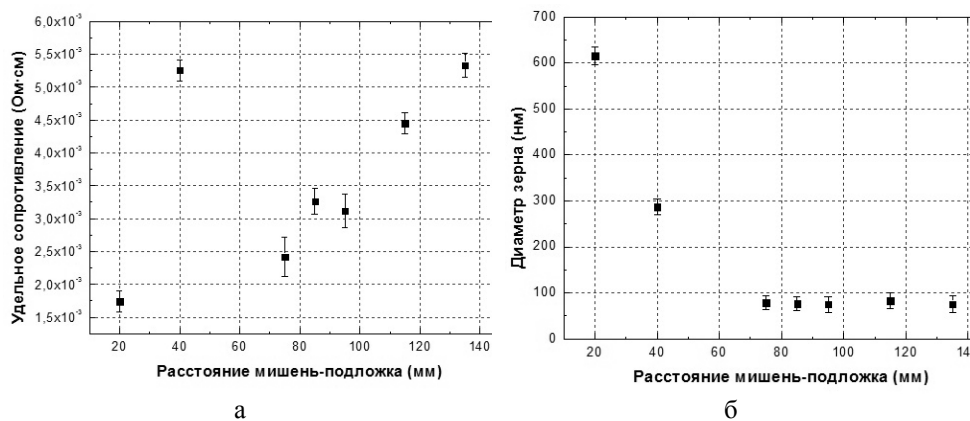


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления (а), диаметра зерна (б) пленок оксида цинка от расстояния мишень-подложка

Полученные наноразмерные пленки ZnO исследовались на газочувствительность к 500 ppm CO₂ (ОСЧ 99,996 %). Установлено, что сопротивление нанокристаллической пленки оксида цинка, под воздействием CO₂ при различных температурах изменялось, как показано на рис. 2.

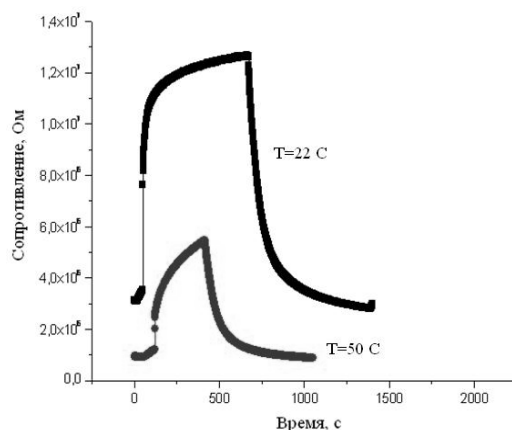


Рис. 2. Зависимость сопротивления нанокристаллической пленки ZnO от времени в среде 500 ppm CO₂

Таким образом, при температуре 22 °C полученная пленка ZnO более чувствительна к газу, но необходимо большее время для восстановления, по сравнению с измерениями проведенными при температуре 50 °C.

В результате проведенных экспериментальных исследований были определены оптимальные режимы формирования наноразмерных пленок ZnO, обладающих наилучшей газочувствительностью и низкой рабочей температурой.

При создании газочувствительного материала была разработана конструкция экспериментальных образцов сенсоров, представленная на рис. 3, изготовлен комплект фотошаблонов, отработаны режимы формирования тонких пленок Ti, Ni, ZnO методами импульсного лазерного осаждения и магнетронного распыления, отработаны режимы литографии по металлам и ZnO с целью обеспечения расчетных параметров топологии резистивного нагревателя, контактно-металлизационной системы и чувствительного элемента сенсора.

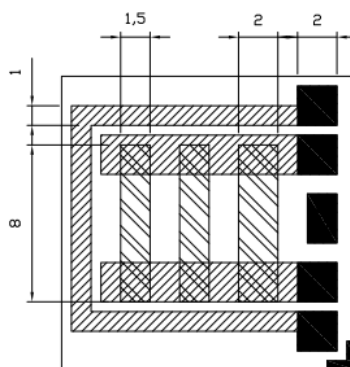


Рис. 3. Топология сенсора

В качестве материала подложки был выбран ситалл, материала нагревательного элемента и контакта к газочувствительному слою – двойная металлизация титан-никель (Ti/Ni). Проведено моделирование распределения температуры в такой структуре сенсора. Исследована зависимость температуры сенсора от напряжения питания нагревательного элемента.

Моделирование процесса нагрева структуры за счет пропускания тока через проводник проводилось методом конечных элементов. При этом учитывались:

- ◆ температурные зависимости теплофизических параметров (плотности, теплоемкости и теплопроводности) используемых материалов и их удельных сопротивлений;
- ◆ потери тепла на излучение;
- ◆ охлаждение структуры воздухом (параметр конвекции $\sim 5 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$).

Установлено, что для обеспечения нагрева структуры сенсора от 200 до 300 °С сопротивление нагревателя должно находиться в пределах от 6 до 10 Ом при питании нагревателя 5 В. С помощью тепловизора экспериментально подтверждено, что распределение температуры по поверхности сенсора хорошо коррелирует с расчетами, как показано на рис. 4.

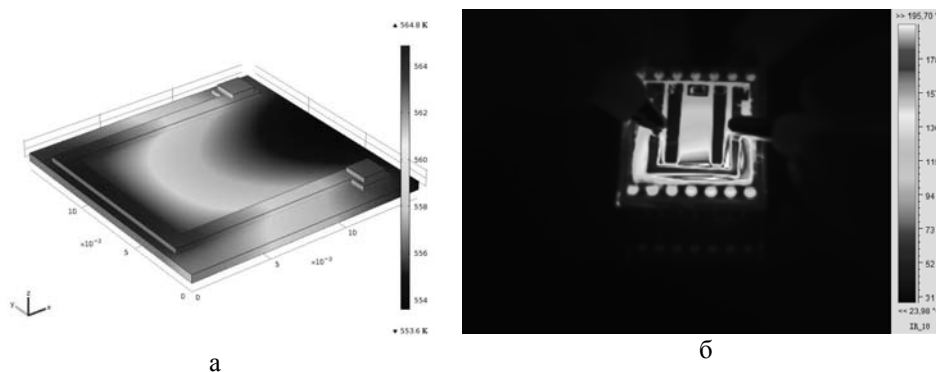


Рис. 4. Распределение температуры в структуре сенсора: расчетное (а) и экспериментальное (б)

Для корпусирования полученных структур сенсоров на основе нанокристаллических тонких пленок ZnO использовался корпус, доработанный при помощи лазерной резки с целью лучшего обеспечения доступа газа к чувствительному элементу.

На основе полученных результатов разработана конструкция и создан макет газового сенсора на основе нанокристаллических пленок оксида цинка, представленный на рис. 5,а.

Для организации измерений была создана электрическая схема, изображенная на рис. 6.

Анализируемым параметром является сопротивление сенсора R_s , рассчитываемое по формуле:

$$R_s = R_n \left(\frac{U_s}{U_n} - 1 \right), \quad (1)$$

где R_s – сопротивление сенсора; R_n – сопротивление нагрузки; U_s – измерительное напряжение; U_n – напряжение на нагрузочном резисторе.

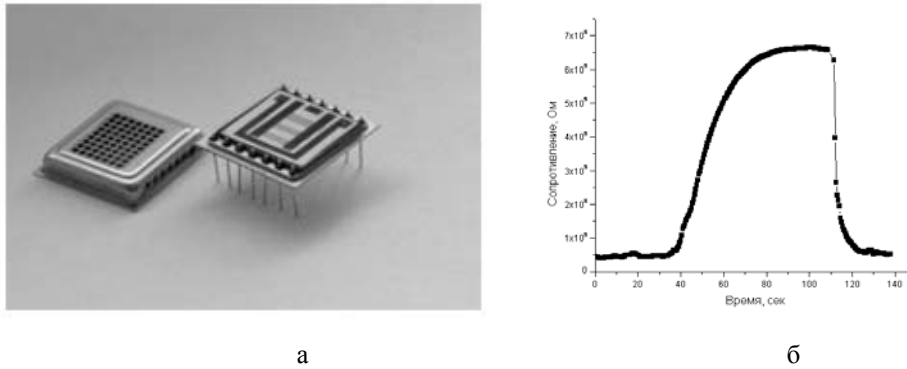


Рис. 5. Газовый сенсор на основе нанокристаллических пленок ZnO (а); отклик сенсора на продукты тления при 200 °С

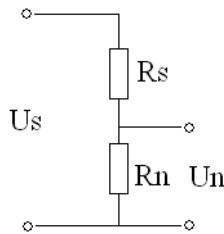


Рис. 6. Измерительная электрическая схема

Разработанный газовый сенсор исследовался на чувствительность к продуктам тления при 200 °С. Зависимость изменения сопротивления под воздействием продуктов тления представлена на рис. 5,б. Установлено, что сопротивление чувствительного слоя изменяется в 6 раз под воздействием продуктов тления.

Исследовался отклик на CO экспериментальных образцов чувствительных элементов детектора газов на основе нанокристаллических тонких пленок ZnO легированных Sn и Al при разных измерительных напряжениях. Результаты представлены на рис. 7, 8.

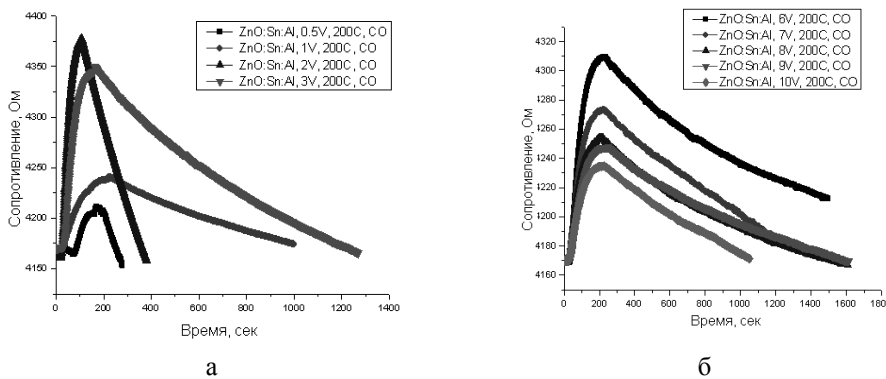


Рис. 7. Отклик нанокристаллической пленки ZnO:Sn:Al на CO при 200 °С при измерительном напряжении (0,5–5) В (а) и (6–10) В (б)

Анализ показывает, что при увеличении измерительного напряжения от 0,5 до 2 В чувствительность возрастает, а при напряжении от 2 до 10 В снижается. Максимальный отклик на газ достигается при измерительном напряжении в 2 В.

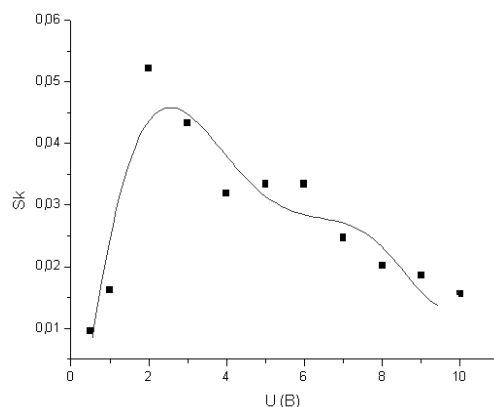


Рис. 8. Зависимость чувствительности нанокристаллической пленки ZnO:Sn:Al на CO при 200 °C от измерительного напряжения

Существенная нелинейность проводимости легированных оловом пленок оксида цинка свидетельствует о наличии большого количества эффективных ловушек для носителей заряда. Например, в случае монокристаллов можно показать, что соотношение между концентрацией свободных носителей заряда в зоне проводимости и количеством носителей на центрах захвата определяется формулой

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{q} \left(\frac{N_c}{n_n} \exp \left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT} \right] \right)}, \quad (2)$$

где n_t – носители на ловушках; N_t – концентрация ловушек; N_c – плотность уровней в зоне проводимости; E_c – энергия нижнего края зоны проводимости; E_t – энергия активации процесса реэмиссии носителей с ловушек (положение в запрещенной зоне).

Концентрация свободных носителей в зоне проводимости

$$n_n = N_c \exp \left[-\frac{(E_c - E_f)}{kT} \right] \quad (3)$$

где E_f – положение уровня Ферми.

При реэмиссии электронов с ловушек изменение проводимости при увеличении напряжения на структуре может быть существенным.

В случае поликристаллов механизм может быть сложнее из-за влияния дополнительных факторов, процессов на границах зерен, на поверхности, в самом зерне. Кроме того, влияние на проводимость могут оказывать реэмиссии электронов с контактов в объем пленки.

Таким образом, проведены исследования по получению нанокристаллических пленок оксида цинка при различном расстоянии мишень-подложка, разработана технология получения газочувствительного материала на основе ZnO, созданы экспериментальные образцы газовых сенсоров, показана перспективность применения нанокристаллических пленок ZnO при формировании чувствительных элементов газовых сенсоров. Полученные результаты могут быть использованы при разработке конструкции и технологии изготовления элементов систем мониторинга окружающей среды, элементах микроэлектромеханических систем и наносенсорике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е., Вакулов З.Е., Ивонин М.Н., Шумов А.В.* Получение прозрачных проводящих нанокристаллических пленок оксида цинка методом импульсного лазерного осаждения // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – С. 373-376.
2. *Ageev O.A., Zamburg E.G., Mikhailichenko A.V., Ptashnik V.V.* Temperature effect on the electrical properties of nanostructured ZnO and VOx films // *Proc. of «Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy» Symposium and Summer School, Moscow – Zelenograd, Russia, September 12–16*. – 2011. – P. 202.
3. *May-Smith T.C.* Pulsed laser deposition of thick multilayer garnet crystal films for waveguide laser devices. University of Southampton press, 2005. – 212 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Е.А. Рындин.

Агеев Олег Алексеевич – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2; тел.: 88634371611; кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; профессор.

Замбург Евгений Геннадьевич – e-mail: zamburg@gmail.com; кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

Вакулов Даниил Евгеньевич – e-mail: daniel.vakulov@gmail.com; кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; студент.

Вакулов Захар Евгеньевич – e-mail: zakhar.vakulov@gmail.com; кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; студент.

Ageev Oleg Alekseevich – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru; 2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371611; the department of micro- and nanoelectronics; professor.

Zamburg Evgeniy Genad'evich – e-mail: zamburg@gmail.com; the department of micro- and nanoelectronics; postgraduate student.

Vakulov Daniel Evgen'evich – e-mail: daniel.vakulov@gmail.com; the department of micro- and nanoelectronics; student.

Vakulov Zakhar Evgen'evich – e-mail: zakhar.vakulov@gmail.com; the department of micro- and nanoelectronics; student.

УДК 621.315.592:539.213:539.217.5:541.64

Т.А. Бедная, Т.В. Семенистая, В.В. Петров

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
С РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ**

Изучена взаимосвязь физико-химических свойств пленок ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН) с модифицирующими добавками в виде солей кобальта (II), серебра (I) и меди (II) с технологическими параметрами процесса формирования композитного полимерного материала методами регрессионного анализа и построения искусственных нейронных сетей. Базу данных составило 200 образцов пленок металлсодержащего ПАН, полученных методом пиролиза под воздействием ИК-излучения в неглубоком вакууме. Построены модели множественной линейной регрессии для прогноза значений сопротивления полученных пленок. Синтезированы нейронные сети для прогнозирования значений коэф-