

Синтез и исследование газочувствительных свойств тонких пленок оксида меди

А. В. Смирнов, А. И. Васильев, П. С. Платонов, Д. О. Столбов, Е. Р. Царева, Г. М. Сорокин, Е. С. Тюнтеров, Д. В. Петров

В работе показана возможность терморезистивным методом синтезировать полупроводниковые пленки оксида меди и пленки оксида меди с линейно-цепочечным углеродом, обладающие хорошей чувствительностью на пары метанола и этанола. Предложенный механизм газочувствительности, описывающий возрастание сопротивления в парах метанола и этанола, показывает хорошее согласие с полученными экспериментальными результатами.

Ключевые слова: наноматериалы, газовые сенсоры, пленки меди, пленки ЛЦУ.

Ссылка: Смирнов А. В., Васильев А. И., Платонов П. С., Столбов Д. О., Царева Е. Р., Сорокин Г. М., Тюнтеров Е. С., Петров Д. В. // Прикладная физика. 2020. № 1. С. 53.

Reference: A. V. Smirnov, A. I. Vasiliev, P. S. Platonov, D. O. Stolbov, E. R. Tsareva, G. M. Sorokin, E. S. Tynterov, and D. V. Petrov, Applied Physics, No. 1, 53 (2020).

Введение

Недавно были исследованы наноструктурированные оксиды полупроводниковых металлов *p*-типа для определения восстановительных, а также окисляющих опасных, легковоспламеняющихся и ядовитых газов. Соотношение морфологии, отношение поверхности к объему, катионные и анионные дефекты поверхности, пористость, размер частиц, степень агломерации и кристаллографической ориентации этих наноструктурирован-

ных оксидов металлов сильно влияют на различные параметры датчиков – сенсоров зондирования газов [1]. Обычно для получения хороших газочувствительных свойств сенсоров применяют металлооксидные наноматериалы с высоким отношением площади поверхности к объему, что способствует процессам адсорбции/десорбции анализируемого газа [2].

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур *p*-CuO, таких как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновый гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения. Датчики выполнялись как нанопроволоки, наностержни, мезопористые пленки, нанокубы, наноспайки, нанурчины, наноленты, полые сферы и т. д. [3, 4].

Оксиды металлов *p*-типа привлекательны тем, что могут легко обменивать свой кислород решетки с воздухом, чтобы поддерживать их стехиометрию. Это очень полезное свойство для поддержания долговременной стабильности датчика. Благодаря этим свойствам наноструктурированные материалы CuO

Смирнов Александр Вячеславович, инженер.

Васильев Алексей Иванович, инженер.

Платонов Павел Сергеевич, студент.

Столбов Даниил Олегович, студент.

Царева Екатерина Руслановна, студент.

Сорокин Геннадий Михайлович, доцент.

Тюнтеров Евгений Сергеевич, студент.

Петров Дмитрий Владимирович, технолог.

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова.

Россия, 428034, Чувашская Республика, Чебоксары, ул. Университетская, 38.

E-mail: fizteh21@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2019 г.

© Смирнов А. В., Васильев А. И., Платонов П. С., Столбов Д. О., Царева Е. Р., Сорокин Г. М., Тюнтеров Е. С., Петров Д. В., 2020

могут быть использованы для изготовления ряда датчиков, особенно для этанола, которые могут широко использоваться в биомедицинских приложениях, пищевой промышленности, при анализе качества алкоголя [5].

В большинстве исследований газочувствительные свойства плёнок CuO определялись при повышенных температурах. Так, в работе [6] для создания сенсора аммиака цитратным золь-гель-методом изготавливались пленки CuO_x. В результате исследования газочувствительных свойств была обнаружена реакции на аммиак при температуре 180 °С в диапазоне концентраций 25–150 ppm, отличающаяся стабильностью и воспроизводимостью. Из типичной динамики отклика сенсорного элемента установлено, что время отклика и время восстановления составляют 4–6 и 80–120 с соответственно.

В исследовании [7] наноструктурированная пленка оксида меди (II), нанесенная методом реактивного DC-магнетронного распыления, была исследована на статический отклик на метанол и этанол при рабочих температурах от 350 и 400 °С соответственно. Максимальная чувствительность, наблюдаемая для 2500 ppm метанола и этанола, составляет 29 и 15,4 % соответственно. Время отклика на пары метанола и этанола составили 235 и 247 с соответственно.

Целью настоящей работы является исследование *при комнатной температуре* газочувствительных свойств тонкопленочных полупроводниковых структур на основе оксида меди в интересах достижения хороших времен отклика и восстановления.

Эксперимент

На стеклянные подложки методом терморезистивного испарения в вакууме на вакуумной установке «УВР-3М» при давлении порядка 10^{-2} Па осаждались пленки меди, далее в печи МИМП-ВМ образцы отжигались в атмосфере воздуха при температуре 250 °С в течение 20 минут и при температуре 400 °С.

Для другой группы образцов для получения металлоксид-углеродных систем на подложки наносились пленки меди и затем ионно-плазменным синтезом осаждались пленки линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ)

[8] и термически оксидировались в печи при температуре 400 °С. Структура пленок ЛЦУ состоит из множества слоев, каждый из которых состоит из цепочек углеродных атомов в sp¹-гибридизации, ориентированных нормально к поверхности слоя. Цепочки объединены силами Ван-дер-Ваальса в гексагональную структуру с расстоянием между ними около 5 Å. Цепочки изогнутые, на концах изгибов которых происходит присоединение атомов Н. Наличие делокализованных электронов, принадлежащих всей молекуле ЛЦУ, обеспечивает металлическую проводимость вдоль цепочки. Отсутствие связи между цепочками делает пленку в перпендикулярном направлении диэлектриком. Это уникальное электрическое свойство пленки – рекордная анизотропия электрофизических свойств.

Результаты

Исследование РФЭ-спектров

Полученные ранее результаты оптических и электрофизических свойств образцов [9], с нанесенными на них пленками линейно-цепочечного углерода, вызывают вопрос о взаимодействии атомов меди и углерода. Можно попытаться объяснить это явление тем, что пленка линейно-цепочечного углерода вступила во взаимодействие с медью после термообработки. Проведено исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS-3000 (Riber), оснащенном полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом ОРХ-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи $E_{св} = 285$ эВ. Об этом свидетельствует РФЭ-спектр по меди, представленный на рис. 1.

После отжига произошел химический сдвиг энергии связи 933,9 эВ – линия Cu 2p_{3/2} (фаза Cu/CuO (Cu²⁺)) и 954,3 эВ – линия 2p_{1/2} (фаза Cu/CuO (Cu²⁺)) чистых пленок оксида меди соответственно в пики с энергией 932,9 и 954,3 эВ. Предположительно, атомы меди присоединились к углеродной цепочке через

атомы кислорода.

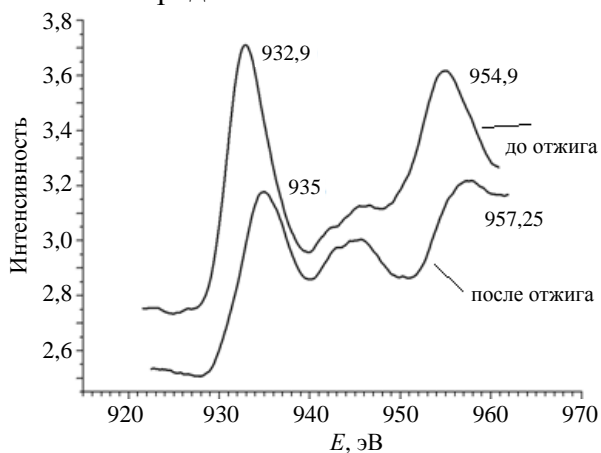


Рис. 1. График РФЭС-анализа пленок Си-ЛЦУ после отжига в атмосфере при 400 °С.

Исследование зависимости сопротивления от температуры

На предметный столик помещался исследуемый образец, который прижимался

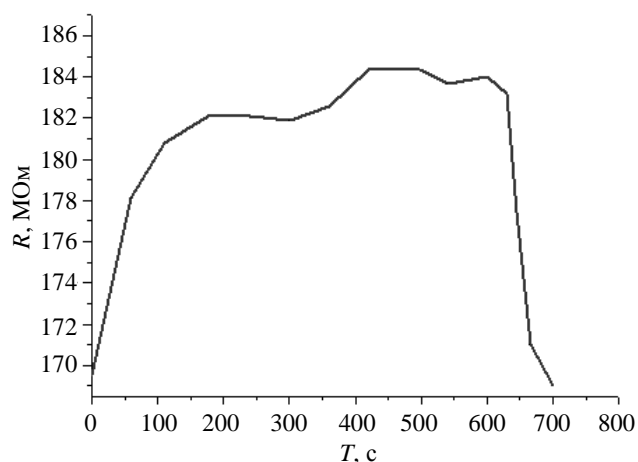


Рис. 2. Зависимость сопротивления R пленки СиО-ЛЦУ от времени T выдержки в парах этанола.

двумя алюминиевыми контактами, подключенными к мультиметру KEITHLEY 2400. Сам мультиметр соединен с персональным компьютером. При помощи программного обеспечения LabTracer задавались параметры напряжения, при которых проводился эксперимент. По температурной зависимости электрического сопротивления определено, что при нагреве образцов сопротивление снижается, что указывает на получение пленок с полупроводниковыми свойствами.

Исследование газочувствительных свойств пленок оксида меди

На предметный столик помещались исследуемые образцы, накрывались под колпак и поочередно насыщались парами этанола и метанола. Соответствующее изменение сопротивления R показано на рис. 2–5.

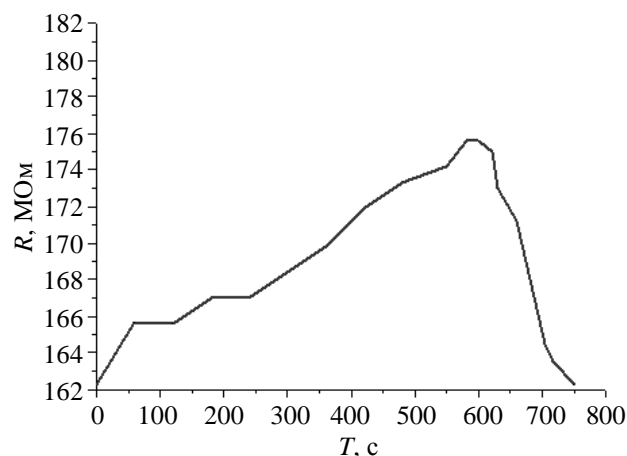


Рис. 3. Зависимость сопротивления R пленки СиО-ЛЦУ от времени T выдержки в парах метанола.

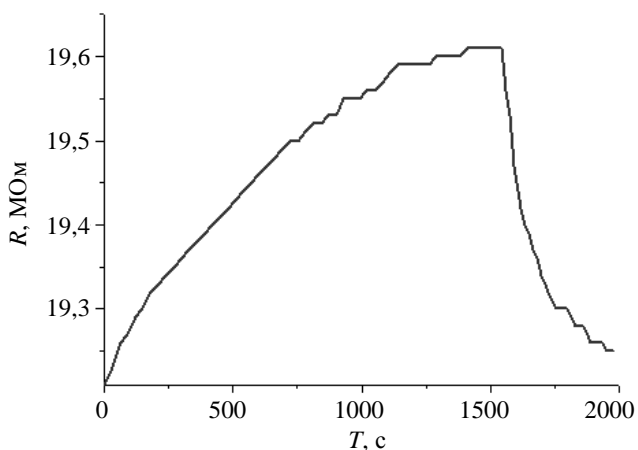


Рис. 4. Зависимость сопротивления R пленки Си₂О

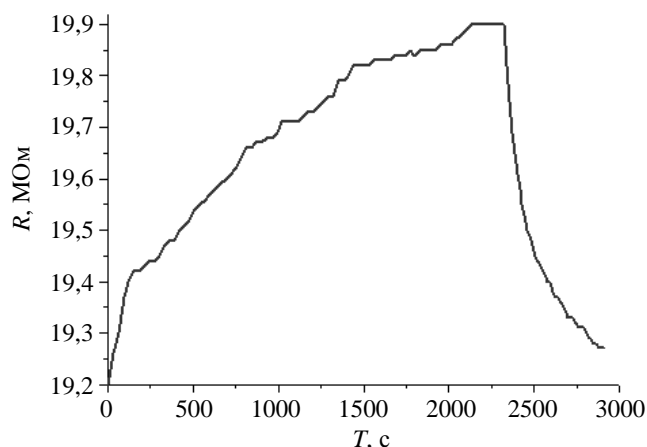


Рис. 5. Зависимость сопротивления R пленки Си₂О

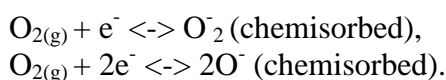
от времени T выдержки в парах этанола.

Время отклика и восстановления определяются как время, необходимое для достижения 90 % максимального уровня сигнала и время возврата к 90 % от начального значения соответственно. Чувствительный слой демонстрирует время реакции, восстановления и чувствительность для образцов Cu_2O на пары метанола 1600 с, 565 с и 2,1 %; на пары этанола 1035 с, 407 с и 2,1 % соответственно; для образцов $\text{CuO} + \text{ЛЦУ}$ на пары метанола 548 с, 117 с и 8,2 % и на пары этанола 169 с, 65 с и 8,8 % соответственно.

Приведенные экспериментальные данные являются вполне приемлемыми для газочувствительных датчиков. Так, для сравнения с нашей работой, датчики на основе CuO , изготовленные зарубежной группой Mitesh et al. [10], имели время отклика и время восстановления соответственно 3,91 и 4,25 мин для паров метанола с концентрацией до 2500 ppm.

Обсуждение

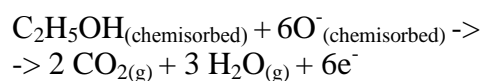
Адсорбция молекул газа O_2 , диссоциация на атом кислорода и ионизация кислорода путем взятия электронов с поверхности наноструктур Cu_2O (или $\text{CuO} + \text{ЛЦУ}$) приводят к образованию отрицательно заряженных поверхностных ионов кислорода:



Адсорбция этого кислорода с отрицательным зарядом на оксидных полупроводниках p -типа, таких как CuO , приводит к образованию дырочного (h^+) слоя накопления вблизи поверхности. Когда в окружающей атмосфере присутствуют восстановительные газы, такие как $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH и др., реакция между восстановительным газом и отрицательно заряженным поверхностным кислородом высвобождает электрон в отверстия (h^+), что, в свою очередь, увеличивает сопротивле-

от времени T выдержки в парах метанола.

ние полупроводника p -типа методом электронно-дырочной рекомбинации в соответствии с уравнением:



Заключение

В работе показано, что возможно синтезировать полупроводниковые пленки оксида меди и оксида меди с линейно-цепочечным углеродом, обладающие хорошей чувствительностью на пары метанола и этанола. Предложенный механизм газочувствительности, описывающий возрастание сопротивления в парах метанола и этанола, показывает хорошее согласие с полученными результатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahn M.-W., Park K.-S., Heo J.-H., Park J.-G., Kim D.-W., Choi K. J., Lee J.-H., Hong S. H. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 263103.
2. Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A. // Nano-Micro Lett. 2015. Vol. 7. No. 2. P. 97.
3. Yang C., Su X., Xiao F., Jian J., Wang J. // Sensors Actuators B Chem. 2011. Vol. 158. P. 299.
4. Singh I., Bedi R. K. // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 7592.
5. Moseley P. T. // Meas. Sci. Technol. 1997. Vol. 8. P. 223.
6. Мусеева Т. А., Мясоедова Т. Н., Петров В. В. и др. // Инженерный вестник Дона. 2014. Вып. 31.
7. Parmar Mitesh, Rajanna K. // International Journal of Smart Sensing and Intelligent Systems. December 2011. Vol. 4. No. 4. P. 710.
8. Smirnov A. V., Vasilyev A. I., Kochakov V. D., Bobyl A. V., Terukov E. I. The patent of the Russian Federation for the invention. The registration number is 2012122906 from 04.06.2012. "A method of obtaining a metal-containing carbon nanomaterial".
9. Petrov I. A., Tsareva E. R., Smirnov A. V., Kokshina A. V. // Special issue of the journal "Physical Education in Universities". 2018. Vol. 25. No. 2C. P. 242.
10. Mitesh Parmar M., Rajanna K. // International Journal Sensing Materials. 2011. P. 710.

PACS: 71.20.Nr

Synthesis and study of gas sensitive properties of thin films of copper oxide

*A. V. Smirnov, A. I. Vasiliev, P. S. Platonov, D. O. Stolbov, E. R. Tsareva,
G. M. Sorokin, E. S. Tynterov, and D. V. Petrov*

Ulyanov Chuvash State University
38 University st., Cheboksary, Chuvash Republic, 428034, Russia
E-mail: fizteh21@yandex.ru

Received November 27, 2019

We showed that it is possible to synthesize semiconductor films of copper oxide and films of copper oxide with linear chain carbon, which have good sensitivity to methanol and ethanol pairs, using a thermoresistive method. The proposed gas sensitivity mechanism describing the increase in resistance in methanol and ethanol vapors shows good agreement with the results.

Keywords: nanomaterials, gas sensor, coppers films, LCC film.

REFERENCES

1. M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K. J. Choi, J.-H. Lee, and S. H. Hong, Appl. Phys. Lett. **93**, 263103 (2008).
2. R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, and A. Umar, Nano-Micro Lett. **7** (2), 97 (2015).
3. C. Yang, X. Su, F. Xiao, J. Jian, and J. Wang, Sensors Actuators B Chem. **158**, 299 (2011).
4. I. Singh and R. K. Bedi, Appl. Surf. Sci. **257**, 7592 (2011).
5. P. T. Moseley, Meas. Sci. Technol. **8**, 223 (1997).
6. T. A. Moiseeva, T. N. Myasoedova, V. V. Petrov, et al., Inzhenernyi Vestnik Dona. No. 31, (2014).
7. Mitesh Parmar and K. Rajanna, International Journal of Smart Sensing and Intelligent Systems **4** (4), 710 (December 2011).
8. A. V. Smirnov, A. I. Vasilyev, V. D. Kochakov, A. V. Bobyl., and E. I. Terukov, The patent of the Russian Federation for the invention. The registration number is 2012122906 from 04.06.2012. "A method of obtaining a metal-containing carbon nanomaterial".
9. I. A. Petrov, E. R. Tsareva, A. V. Smirnov, and A. V. Kokshina, Fizich. Obrazovanie Vuzakh **25** (2C), 242 (2018).
10. Mitesh Parmar M. and K. Rajanna, International Journal Sensing Materials, 710 (2011).