

УДК 538.935:544.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР С УФ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ZnO, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2023 г. Д. С. Пермяков¹, *, М. А. Белых¹, А. В. Строгонов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: Dima.P.S@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Разработана структура на основе тонкопленочного нанокристаллического ZnO, полученного золь-гель методом, на гибкой подложке из каптона. Установлено, что ее электрическое сопротивление существенно возрастает под действием содержащейся в воздухе влаги, а при облучении ультрафиолетовым излучением сопротивление структуры уменьшается почти на два порядка. После прекращения экспонирования наблюдается долговременный процесс восстановления электропроводности, описываемый дробно-экспоненциальной функцией Кольрауша.

DOI: 10.31857/S0367676523702368, EDN: JIMCH

ВВЕДЕНИЕ

Датчики относительной влажности играют важную роль во многих отраслях, и в нынешнее время она становится все более значимой. В последние годы производство датчиков влажности значительно расширилось в таких отраслях как: полупроводниковая промышленность, медицина, сельское хозяйство и др.

Существует большое количество типов датчиков влажности на основе керамических, полимерных и композиционных материалов. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. В связи с этим, продолжают исследования как, новых концепций датчиков так и использования новых материалов, например таких, как оксид цинка.

Пары воды попадают в объем поликристаллической пленки ZnO посредством диффузии преимущественно по границам зерен. Для объяснения изменений электропроводности синтезированных пленок при контакте с парами воды можно воспользоваться электронной теорией поверхностных электронных состояний полупроводников [1]. Молекулы воды, адсорбированные пленкой, действуют как акцепторы, что приводит к созданию локализованных вдоль границ зерен областей, обедненных электронами и вызывает уменьшение электропроводности пленки.

Адсорбированные молекулы воды имеют высокую энергию диссоциации, из-за чего скорость восстановления пленки ZnO очень низкая. Для повышения скорости восстановления пленки ее облучают ультрафиолетом с энергией фотона больше ширины запрещенной зоны (3.3 эВ). УФ излучение взаимодействует с молекулами воды, что приводит к их диссоциации, разрыву водородных связей и десорбции влаги, а также к изменению поляризации поверхности пленки, в итоге, это обуславливает уменьшение сопротивления пленки [2, 3].

В настоящее время существует различные технологии получения влагочувствительных структур на основе ZnO. Как правило, в качестве подложек, на которые наносится чувствительный слой оксида цинка применяют керамику или стекло. Однако в последнее время, из-за таких преимуществ, как легкий вес, гибкость, возможность интеграции с биосистемами, все большее внимание исследователей привлекают подложки на основе гибких материалов. Наиболее широко используемыми гибкими материалами для подложки являются полиэтилентерефталат и каптон.

Целью работы являлось получение и исследование сенсорных свойств влагочувствительной структуры, предназначенной для использования в датчиках относительной влажности воздуха, на основе оксида цинка на подложке из каптона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Существуют различные методы синтеза ZnO, которые можно разделить на физические и химические [4]. Импульсное лазерное напыление [5], магнетронное напыление [6], электронно-лучевое испарение [7], гидротермальный метод [8], сольвотермический метод [9], золь-гель метод, метод химические ванны [10], мокрый химический процесс, спрей-пиролиз [11] и др.

В данной работе, в качестве метода получения пленки ZnO применен золь-гель метод. Он широко используется для изготовления пленок оксидов металлов и, в частности, ZnO, поскольку обладает рядом преимуществ, таких как: низкая токсичность используемых материалов, хорошая воспроизводимость свойств пленок, обеспечение высокой степени их стабильности, а также простота используемого для их изготовления технологического оборудования. Доступность технологии делает золь-гель метод более экономичным по сравнению с другими методами [12–14].

Первым этапом получение пленки оксида цинка является приготовление раствора (золя). Раствор готовили при комнатной температуре из следующих компонентов: цинк уксуснокислый двухводный ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$) (0.01 М), абсолютированный (безводный) 99.7% изопропиловый спирт ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (100 мл) и диэтиламин (ДЭА) ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) (0.01 М) в качестве стабилизатора. Соотношение Zn : ДЭА в растворе составляло 1 : 1. Все реактивы класса ЧДА. Изначально уксуснокислый цинк был растворен в изопропиловом спирте, с помощью магнитной мешалки, до приобретения раствором равномерного белого цвета. Далее добавлялся диэтиламин, после которого, раствор стал полностью прозрачным. Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин и настаивали в течение 24 ч при комнатной температуре, до превращения раствора в гель [15].

Нанесения пленки ZnO осуществляли методом погружения (вытягивания) из раствора геля. Пленку наносили на автоматизированной установке погружения DipMax8 [16]. В качестве подложки использовали каптон (поли-оксидифенилен-пиромеллитимид), который обладает высокой стабильностью в диапазоне температур от -273 до 400°C . Подложка имела толщину 100 мкм и площадь $26 \times 50 \text{ мм}^2$.

Предварительно на поверхности подложки формировали электроды в виде встречно-штыревой структуру (ВШС) из проводящего углерода, образующегося в результате частичной деструкции каптона под действием лазерного излучения. Для этого использовали полупроводниковый лазер LG-40W-A-GOLD мощностью 40 Вт и длинной волны 450 нм. Параметры лазерного пучка необходимые для выжигания углеродной дорож-

ки: мощность 4% от максимальной, скорость перемещения пучка 500 мм/с, диаметр пучка 80 мкм.

Метод лазерного выжигания позволяет быстро получить достаточно прочную дорожку. Недостаток метода – сравнительно высокое сопротивление дорожек ($0.05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) [17].

На каждой подложке формировали 10 встречно-штыревых структур. Геометрические размеры наносимых электродов составляли: ширина – 5 мм; длина – 10 мм; шаг между дорожками – 150 мкм; толщина дорожек – 40 мкм.

После создания электродов ВШС подложки с электродами обезжирили, путем промывки в изопропиловом спирте, и высушили при комнатной температуре в течение 15 мин. На этапе нанесения пленки ZnO, подложку, вытягивали из раствора (геля) со скоростью 3.6 мм/с. После нанесения пленки каждый слой сушили при температуре 120°C в течение 15 мин. Затем пленку охлаждали при комнатной температуре в течение 2 мин и наносили следующий слой. Толщина одного слоя, при вышеописанных параметрах – 30 нм, за один проход. С целью исследования оптимальных параметров чувствительности структуры на подложку нанесли 5, 10, 15, 20 слоев ZnO, толщиной 150, 300, 450, 600 нм соответственно. Толщину наносимого слоя измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Для обеспечения контактов ВШС с пленкой ZnO и для измерения изменения сопротивления под действием влаги, на края подложки нанесли углеродный токопроводящий клей.

Структура пленки ZnO была изучена методом рентгеновской дифрактометрии. Измерения проводились в пределах 2θ от 20° до 70° на дифрактометре Bruker D2 Phaser с медным анодом, длина волны излучения $K\alpha_1$ составила 1.5406 \AA . Полученная дифрактограмма показана на рис. 1а. Размеры области когерентности определяли по формуле Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\Theta)}, \quad (1)$$

где d – средний размер области когерентности, $K \approx 1$ – безразмерный коэффициент формы, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, Θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Анализ результатов рентгенодифракционного эксперимента показал, что осажденная пленка ZnO имеет гексагональную кристаллическую решетку вюрцита, $P63mc$ (186). Средний размер зерна составил около 13 нм. На рис. 1б показан фрагмент структуры, а именно, сама пленка и углеродные дорожки справа и слева, по фотографии можно сделать вывод что пленка получилась прозрачной и равномерной. Исследование оптических свойств пленок проводилось при помощи спектрофотометра СПЕКС ССП-715-М в диапа-

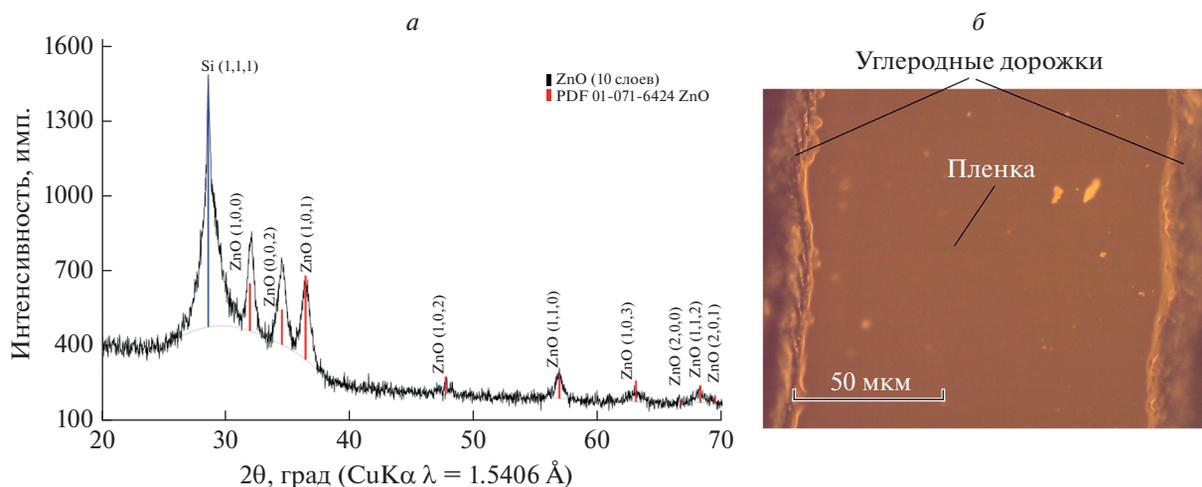


Рис. 1. Рентгенограмма пленочного образца ZnO, на подложке Si (111) (а) и фотография пленки ZnO на подложке из каптона с углеродными контактами (б).

зоне длин волн от 300 до 1100 нм. Прозрачность пленки составила около 90% в диапазоне длин волн от 365 до 1100 нм, что характерно для ZnO.

По результатам измерений оптического пропускания в зависимости от частоты излучения была определена ширина запрещенной зоны $E_g \approx 3.3$ эВ.

Удельное сопротивление пленки ZnO без ВШС было измерено 4-зондовым методом, на установке ВИК-УЭС, и составило величину 3.4 Ом · см.

Обычно чувствительность газовых датчиков, в частности датчиков влажности определяется отношением изменения их сопротивления (Ом) к изменению относительной влажности окружающей среды (%), но в нашем случае чувствительность структуры измеряется отношением скорости изменения сопротивления (Ом/с) к изменению относительной влажности (%).

Все измерения производили при комнатной температуре в герметичном объеме, где относительная влажность изменялась в пределах 30–70% и контролировалась датчиком влажности МуЛатсо с погрешностью не более $\pm 1\%$. Для восстановления проводящих свойств пленки ZnO ее поверхность подвергали засветке УФ-излучением длиной волны $\lambda_{UV} = 365$ нм и энергетической светимостью 0.015 Вт/см². Время экспонирования составляло 30 с.

Измерение электрического сопротивления R структуры осуществляли при помощи мультиметром АКТАКОМ АМ-1109. В ходе эксперимента были исследованы зависимости электрического сопротивления изготовленных структур от времени до и после облучения УФ излучением при заранее известной влажности. Согласно рис. 2, после завершения экспонирования электрическое сопротивление структуры возрастает со временем. Скорость восстановления сопротивления

увеличивается с повышением уровня относительной влажности воздуха. Объясняется это повышением концентрации молекул воды у поверхности пленки, что, очевидно, приводит к увеличению скорости их проникновения в объем пленки.

Анализ временных зависимостей электропроводности $\sigma(t) = 1/R(t)$ показал, что они могут быть удовлетворительно описаны законом Кольрауша [18, 19]

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_0 e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)^p}, \quad (2)$$

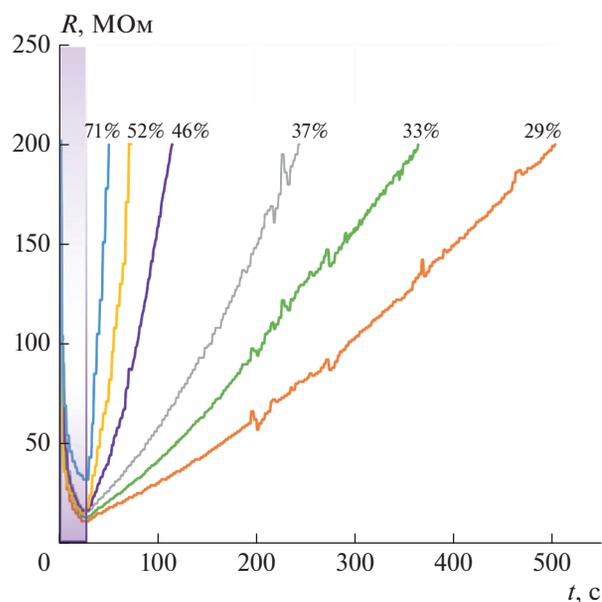


Рис. 2. Зависимость сопротивления структуры от времени в процессе экспонирования (спадающие кривые) и после завершения экспонирования (растущие кривые) при различных значениях влажности воздуха.

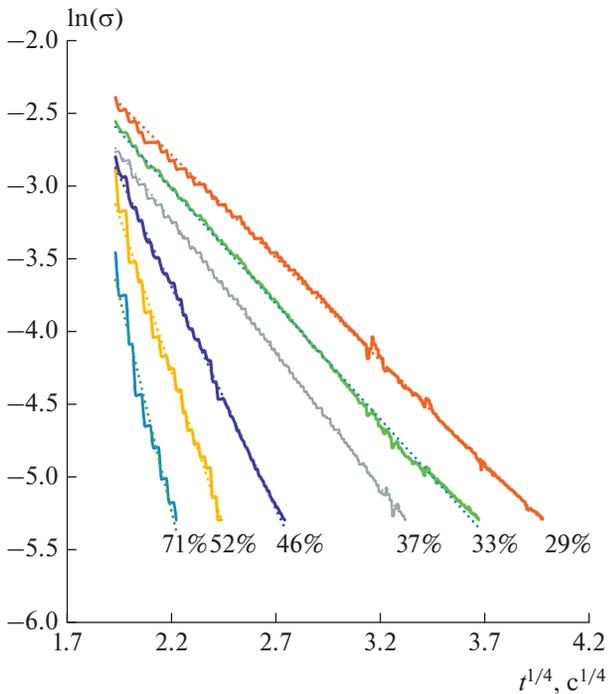


Рис. 3. Зависимости $\ln(\sigma)$ от $t^{1/4}$, полученные, для различных значений относительной влажности воздуха.

где σ_c – независимая от времени составляющая электропроводности, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, τ – время релаксации, p – параметр. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных соотношением (2) была получена при $p = 0.25$, что проиллюстрировано на рис. 3.

Соотношение, аналогичное формуле (2) применяется для описания процессов долговременной релаксации намагниченности, диэлектрической проницаемости и других свойств в разупорядоченных твердотельных структурах, характеризующихся иерархическим строением потенциальных барьеров [18, 19]. Поскольку восстановление сопротивления в исследуемой структуре контролируется диффузией молекул воды вглубь пленки, то можно предположить, что это диффузионное движение осуществляется посредством “прыжков” через барьеры случайной величины. Такой сценарий диффузии представляется вполне реалистичным, если учесть высокую концентрацию дефектов решетки на границах зерен.

Толщина активного слоя пленки оказывает существенное влияние на величину отклика влажочувствительной структуры. Максимум чувствительности наблюдается в случае пленки, содержащей 15 слоев оксида цинка (толщина пленки около 450 нм). Чувствительность этой структуры приблизительно в 9 раз больше по сравнению с пленками другой толщины (рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описана разработанная авторами влажочувствительная структура на основе тонкопленочного нанокристаллического оксида цинка, нанесенного на гибкую подложку из каптона. Установлено существенное возрастание электрического сопротивления пленочной структуры под действием содержащейся в воздухе влаги.

Обнаружено, что ультрафиолетовое излучение ($\lambda_{uv} = 365$ нм) понижает сопротивление структу-

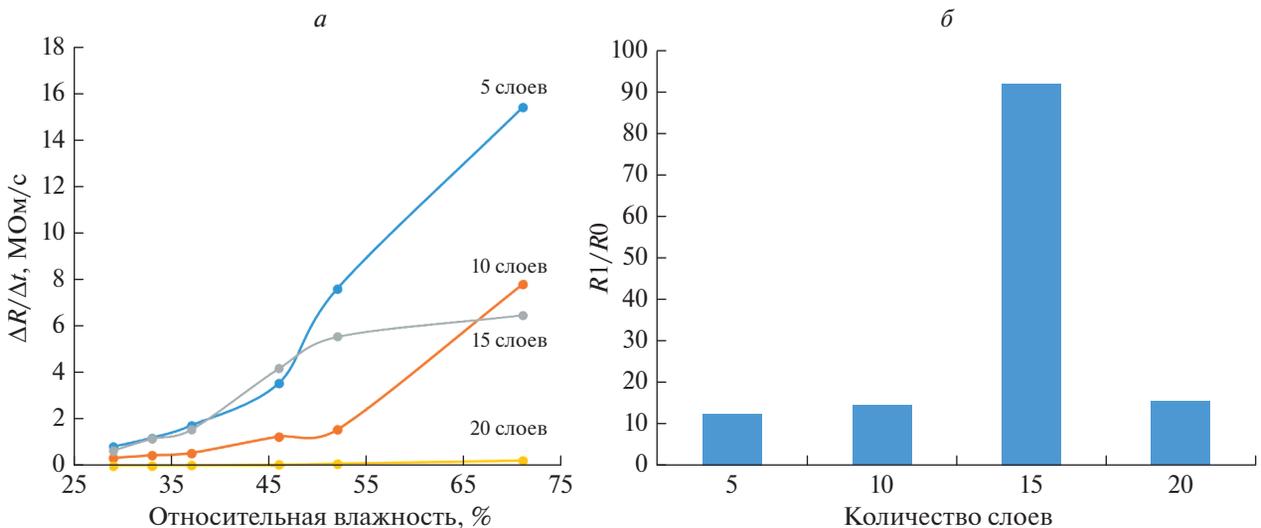


Рис. 4. Зависимости скорости восстановления сопротивления от влажности для структур, различающихся количеством слоев ZnO (а). Значения изменения сопротивления структур с различным количеством слоев ZnO при их облучении ультрафиолетовым излучением (б).

ры приблизительно на два порядка величины. После прекращения УФ воздействия сопротивление структуры восстанавливается

Экспериментально показано, что скорость восстановления сопротивления пленки после УФ воздействия существенно зависит от влажности воздуха и возрастает почти пропорционально с ее ростом. Это позволяет использовать в качестве параметра чувствительного к влаге не сопротивление структуры, а скорость его изменения.

Показано, что процесс установления стационарного значения электропроводности во влажном воздухе является долговременным и может быть удовлетворительно описан эмпирическим законом Кольрауша. Данное обстоятельство говорит в пользу иерархического строения потенциального рельефа зернограничного пространства, вдоль которого преимущественно происходит диффузия молекул воды, контролирующей сопротивление структуры.

Экспериментально определена толщина пленки ZnO (≈ 450 нм) при которой наблюдается максимальная чувствительность структуры к содержанию влаги в воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гасков А.М., Румянцева М.Н.* // Неорг. матер. 2000. Т. 36. № 3. С. 369; *Gas'kov A.M., Romyantseva M.N.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. No. 3. P. 293.
2. *Christopher B.* // Sci. Reports. 2017. V. 7. No. 6053. P. 1.
3. *Singh H., Kumar A., Bansod B.S. et al.* // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 3839.
4. *Droepenu E.K., Wee B.S., Chin S.F. et al* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. No. 3. P. 4261.
5. *Tsoutsouva M., Panagopoulos C.N., Papadimitriou D.* // Mater. Sci. Engin. B. 2011. V. 176. No. 6. P. 480.
6. *Pranav D., Kartik P., Kamlesh C.* // Proc. Technol. 2016. V. 23. P. 328.
7. *Skowronski L., Ciesielski A., Olszewska A.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. No. 16. P. 3510.
8. *Sonima M., Mini V., Arun A.* // Nano Express. 2020. V. 1. No. 3. P. 1.
9. *Zoltan K., Csanad M., Tamas G.* // Catalysis Today. 2022. V. 397. P. 16.
10. *Poornajar M., Marashi P., Fatmehsari D.H.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. No. 1. P. 173.
11. *Heitmann U., Westraadt J., O'Connell J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. No. 36. P. 41149.
12. *Aljameel A.I., Ali M.K.M.* // J. Non-Oxide Glass. 2021. V. 13. No. 2. P. 21.
13. *Kidalov V., Dyadenchuk A., Bacherikov Y. et al* // Turk. J. Phys. 2020. V. 44. No. 1. P. 55.
14. *Wisiz G., Virt I., Sagan P. et al* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. No. 253. P. 1.
15. *Белых М.А.* // Межвуз. сб. науч. тр. "Твердотельная электроника, микроэлектроника и наноэлектроника". Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2020. С. 37.
16. *Пермяков Д.С., Белых М.А., Строгонов А.В.* // Межвуз. сб. науч. тр. "Микроэлектроника и наноэлектроника: актуальные проблемы". Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2021. С. 4.
17. *Jian Lin* // Nature Commun. 2014. V. 5. No. 5714. P. 2.
18. *Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф.* // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 267; *Korenblit I.Ya., Shender E.F.* // Sov. Phys. Usp. 1989. V. 32. No. 2. P. 139.
19. *Hochli U.T., Knorr K., Loidl A.* // Adv. Phys. 1990. V. 39. P. 405.

Study of the sensitivity of moisture-sensitive structures with UV reduction on the basis of ZnO produced by the sol-gel method

D. S. Permyakov^{a, *}, M. A. Belykh^a, A. V. Strogonov^a

^a*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394006 Russia*

**e-mail: Dima.P.S@yandex.ru*

A structure based on a thin-film nanocrystalline zinc oxide obtained by the sol-gel method on a flexible Kapton substrate has been developed. It has been established that its electrical resistance increases significantly under the influence of moisture contained in the air. When irradiated with ultraviolet radiation, the resistance of the structure decreases by almost two orders of magnitude. After the UV exposure finish, a long-term process of restoration of electrical conductivity is observed, which is described by the fractional-exponential Kohlrausch function.