

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И. СТЕПАНОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«ОПТИКА, ОПТОЭЛЕКТРОНИКА И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА»

УДК 681.586.72; 621.382.2/.3

ДЕНИСЮК
Сергей Валентинович

**ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С НИЗКИМ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЕМ
НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ
ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Минск 2022

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси» и Государственном научно-производственном объединении «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»

Научный руководитель	Мухуров Николай Иванович , доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией микро- и наносенсорики Государственного научно-производственного объединения «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»
Официальные оппоненты:	Смирнов Александр Георгиевич , доктор технических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией 4.7 «Устройства обработки и отображения информации» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» Пантелеев Константин Владимирович , кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Информационно-измерительная техника и технологии» Белорусского национального технического университета
Оппонирующая организация	Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится 10 февраля 2022 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail: dissovet@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «10» января 2022 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций Д 02.15.03
кандидат технических наук, доцент



Г. А. Пискун

ВВЕДЕНИЕ

Анализ состава воздуха является одним из основных направлений в области обеспечения безопасности людей, а также важным способом исследования окружающей среды. Для оперативного детектирования токсичных и взрывоопасных газов требуются компактные, быстродействующие и простые в эксплуатации приборы-газоанализаторы. Разработка химических газовых сенсоров началась в середине XX-го века и сегодня их производством занимаются десятки компаний по всему миру. В подавляющем большинстве в портативных устройствах по детектированию газов используются адсорбционно-резистивные сенсоры на основе газочувствительных пленок полупроводниковых оксидов, в том числе металлов переходных групп, или органических полупроводников. Однако для существующих промышленных образцов остаются актуальными проблемы сравнительно низкой селективности и высокого энергопотребления.

В настоящее время совершенствование газовых сенсоров направлено на минимизацию потребления энергии, достижение высоких чувствительности и селективности при анализе многокомпонентных сред, возможности массового производства и сохранения стабильности характеристик при длительной эксплуатации. При этом чувствительность и селективность определяются свойствами газочувствительного материала и режимами работы, а энергопотребление зависит в первую очередь от конструкции и технологии изготовления нагревателей. Снижение потерь энергии требует также миниатюризации сенсоров с переходом к тонкопленочным устройствам на диэлектрических мембранах. Анализ многокомпонентных газовых сред осуществляется с помощью мультисенсорных систем на базе матриц из отдельных детекторов, альтернатива чему – создание высокоселективных сенсоров с несколькими чувствительными элементами, выполненными на единой подложке. Использование оксида алюминия расширяет возможности полупроводниковых приборов на его основе за счет термомеханической стойкости при рабочих температурах до 800 °С. Таким образом, разработка сенсора с высокими чувствительностью и селективностью при минимальном энергопотреблении за счет использования нескольких чувствительных элементов на подложке из анодного оксида алюминия в сочетании с выбором материалов тонкопленочных газочувствительных слоев, является актуальной задачей, которая требует решения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Тема диссертационной работы утверждена приказом директора Государственного научного учреждения «Институт физики имени

Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (Институт физики НАН Беларуси) № 162К от 22.12.2012 г. Работа выполнялась в Институте физики НАН Беларуси до 2015 г. и в ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» с 2016 г. в рамках заданий: НИОКР с Научно-техническим центром им. Короля Абдулазиза, Саудовская Аравия (договор № 931 от 05.02.2013 г.) «Создание и характеристика новых объемных оптических метаматериалов для применений с отрицательной рефракцией» (2013 – 2015 гг.), ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника – 2.1.03» – «Разработка и исследование физико-технологических методов создания высокоэффективных мультимикросенсорных систем на основе тонкопленочных полупроводниковых чувствительных элементов и модифицированных алюмооксидных микроструктур» (2016 – 2020 гг., № гос. регистрации 20160241), проект с БРФФИ № Т14М-141 (договор № 172 от 23.05.2014) «Исследование и разработка конструктивно-технологического варианта сенсора с несколькими чувствительными элементами для анализа смеси газов» (2017 – 2019 гг., № гос. регистрации 20142810), проект с БРФФИ № Т17М-59 (договор № 31-17 от 18.04.2017) «Исследование и разработка сенсора на основе полупроводниковой пленки TiO_2 с повышенной удельной поверхностью на поверхности анодного оксида алюминия» (2017 – 2019 гг., № гос. регистрации 20170917); НИР «Разработать принципы создания высокочувствительных сенсоров для систем ранней диагностики выделения отравляющих и взрывоопасных газов в помещениях различного назначения» (договор № 54-18/2018-25-055 от 28.05.2018); контракт «Регулирование и анализ технологических процессов, изготовление прототипов элементов из специальной керамики на основе Al_2O_3 для газовых сенсоров и передача Заказчику для испытаний» с Харбинским инженерным университетом КНР (договор № 50-19 от 05.07.2018).

Цель и задачи исследования

Целью работы является получение и исследование энергоэффективных сенсоров (в интегральном исполнении) с чувствительными элементами из тугоплавких оксидов (Fe_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZnO) на наноструктурированном оксиде алюминия, установление закономерностей формирования и свойств оксида алюминия, создаваемого электрохимическим анодным окислением алюминия, и оксидов металлов на нем, и газочувствительных характеристик созданных сенсоров.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Создать структуру полупроводникового адсорбционно-резистивного газового сенсора с двумя чувствительными элементами с общим источником питания на единой диэлектрической подложке для повышения селективности и снижения энергопотребления.

2. Разработать методики формирования диэлектрических подложек из анодного оксида алюминия с локализованными рабочими зонами, тонкопленочных нагревателей и информационных элементов, и сенсора в целом.

3. Разработать методики формирования тонких пленок оксидов молибдена, железа, цинка и титана на подложках из анодного оксида алюминия. Изучить влияние условий формирования на их морфологию и состав для повышения газочувствительных свойств.

4. Разработать и изготовить экспериментальные образцы сенсоров с двумя чувствительными элементами на основе тонких пленок оксидов железа, молибдена, цинка, титана и исследовать параметры их работы и характеристики газочувствительности по отношению к газовым смесям различного состава.

Научная новизна

Выполненные в работе исследования позволили получить совокупность новых знаний:

– разработана структура адсорбционно-резистивного сенсора с двумя чувствительными элементами на диэлектрической подложке из нанопористого анодного оксида алюминия с локализованными рабочими областями, обеспечивающая повышение селективности за счет анализа данных, поступающих от обоих чувствительных элементов, при низком энергопотреблении за счет электропитания от единого источника и минимизации потерь энергии в нанопористой диэлектрической подложке;

– разработаны методики формирования нанопористой подложки сенсора, газочувствительных пленок и тонкопленочных токопроводящих элементов и, в совокупности, двухзонного газового сенсора, включающие подготовку поверхности алюминия, его электрохимическое окисление, фотолитографию для локализации рабочих зон, химическое травление, нанесение тонкопленочных подогревателей и функциональных слоев осаждением в вакууме через биметаллические маски и высокотемпературную обработку;

– экспериментально определены параметры формирования адгезионно-прочных однородных поликристаллических пленок оксидов молибдена и железа толщиной (0,3–0,5) мкм на подложках из анодного оксида алюминия: отжиг пленок железа при температурах (550–750) °С для оксида железа и пленок молибдена при температурах (350–450) °С для оксида молибдена;

– экспериментально установлены условия формирования нанотрубчатого анодного оксида титана с удельной поверхностью ~27,2 отн. ед.: анодирование пленки титана, нанесенной на нанопористый анодный оксид алюминия, в органическом фторсодержащем (0,3 масс.% NH_4F) электролите с добавлением воды (2,0 масс.%) на основе этиленгликоля (97,7 масс.%) в потенциостатическом режиме при комнатной температуре и значении электрического напряжения (45 ± 1) В;

– экспериментально исследованы спектры пропускания и латеральные размеры частиц, составляющих пленки ZnO, сформированные на пористых и барьерных поверхностях диэлектрических подложек из анодного оксида алюминия в процессе многоимпульсного высокочастотного лазерного осаждения в вакууме при плотности мощности лазерного излучения $q = 20 \text{ МВт/см}^2$, длительности импульсов $\sim 85 \text{ нс}$ и частоте их повторения $f \approx (20\text{--}30) \text{ кГц}$;

– на основании экспериментальных данных по бесконтактному измерению температуры определена зависимость температуры чувствительных элементов двухзонного сенсора от потребляемой тонкопленочным нагревателем мощности при толщине диэлектрической подложки $(40 \pm 2) \text{ мкм}$;

– определены закономерности проявления газочувствительных свойств пленками оксидов железа, молибдена, титана и цинка к восстановительным и окислительным газам, и на основании полученных данных построены кривые зависимостей чувствительности к фиксированным концентрациям (0,1 % об. CO, 0,8 % об. H₂, 1,0 % об. CH₄, 200 ppb O₃, 0,01 % об. NO₂, 0,001 % об. NO₂) газов от потребляемой нагревателем электрической мощности для обеспечения рабочих температур чувствительного элемента.

Положения, выносимые на защиту

1. Структура полупроводникового сенсора на диэлектрической подложке из нанопористого анодного оксида алюминия с двумя локализованными рабочими зонами площадью $(2,0 \times 2,9) \text{ мм}^2$ каждая и сформированными на них чувствительными элементами на основе тонкопленочных наноразмерных высокотемпературных оксидов металлов, отличающимися рабочими температурами, что обеспечивается использованием нагревателей при электропитании от единого источника, и позволяет селективно детектировать токсичные и взрывоопасные газы в непрерывном режиме при потребляемой мощности от 60 до 460 мВт и диапазоном рабочих температур $(100\text{--}600) \text{ }^\circ\text{C}$, большим в 1,5–2,0 раза по сравнению с известными аналогами.

2. Методики формирования групповыми интегральными методами мелкодисперсных пленок оксидов железа и молибдена в двухстадийном процессе, включающем нанесение вакуумным методом пленок металлов Fe и Mo и их последующее окисление в условиях нестационарного теплового баланса при температурах $580 \text{ }^\circ\text{C}$ и $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 минут, соответственно, а также пленок нанотрубчатого оксида титана методом анодирования во фторсодержащем (0,3 масс.% NH₄F) электролите в потенциостатическом режиме с напряжением $(45 \pm 1) \text{ В}$ пленки Ti, сформированной вакуумными методами на поверхности Al₂O₃, и пленок ZnO методом импульсного лазерного осаждения в вакууме при плотности

мощности лазерного излучения 20 МВт/см^2 , длительности импульсов $\sim 85 \text{ нс}$ и частоте их повторения $(20\text{--}30) \text{ кГц}$, позволяют получать адгезионно прочные слои на подложках из нанопористого анодного оксида алюминия, пригодные для создания чувствительных элементов двухзонных сенсоров для детектирования токсичных (CO , O_3 , NO_2) и взрывоопасных (CH_4 , H_2) газов.

3. Экспериментально установлено, что сенсоры с двумя однородными по составу чувствительными элементами на основе пленок оксидов железа с отличающимися рабочими температурами в $(190\pm 2)^\circ\text{C}$ и $(440\pm 2)^\circ\text{C}$, или на основе нанотрубчатого анодного оксида титана с температурами локализованных первой и второй рабочих зон $(210\pm 2)^\circ\text{C}$ и $(400\pm 2)^\circ\text{C}$, селективно детектируют водород и метан в дозрывных концентрациях в смесях с воздухом ($\text{H}_2 - 0,8 \text{ \% об.}$; $\text{CH}_4 - 1,0 \text{ \% об.}$) и при энергопотреблении сенсоров не более $(400\pm 1) \text{ мВт}$ при прочих равных условиях.

4. Экспериментально установлены закономерности газочувствительности сенсоров с двумя разнородными чувствительными элементами на основе тонких пленок: Fe_2O_3 с чувствительностью к озону $S \approx (1,7\text{--}1,8)$ и ZnO с чувствительностью к диоксиду азота $S \approx (4,9\text{--}5,0)$ позволяют селективно детектировать озон на уровне $\sim 200 \text{ ppb}$ и диоксид азота на уровне $0,01 \text{ \% об.}$ в их общей смеси с воздухом при температурах газочувствительных пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3 - (310\pm 2)^\circ\text{C}$ и $\text{ZnO} - (200\pm 2)^\circ\text{C}$ при энергопотреблении сенсора не более $(330\pm 1) \text{ мВт}$, а использование чувствительных элементов на основе оксидов железа и молибдена позволяет селективно детектировать озон на уровне $\sim 200 \text{ ppb}$ и монооксид углерода на уровне $0,1 \text{ \% об.}$ в воздухе при рабочей температуре элемента с пленкой $\text{Fe}_2\text{O}_3 - (305\pm 2)^\circ\text{C}$ и элемента с пленкой $\text{MoO}_3 - (140\pm 2)^\circ\text{C}$ при энергопотреблении сенсора не более $(290\pm 1) \text{ мВт}$.

Личный вклад соискателя ученой степени

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Представленные в диссертационной работе теоретические и практические результаты, а также положения, выносимые на защиту, получены соискателем самостоятельно. Экспериментальные исследования, описанные в работе, выполнялись автором лично или при его непосредственном участии. Определение цели и задач исследований, интерпретация и обобщение полученных результатов проводились с научным руководителем д.т.н., проф. Н. И. Мухуровым. Соавторами к.т.н. О. Н. Кудановичем; д.т.н., проф. В. О. Китиковым; к.т.н. Е. В. Терновым; Э. Э. Колесником; А. В. Даниленко оказана помощь в разработке конструкции и интерпретации результатов исследований характеристик двухзонных сенсоров. Совместно с соавторами д.ф.-м.н. А. Н. Чумаковым; к.ф.-м.н. Н. А. Босаком; PhD, prof. H. Zhang; PhD, prof. G. Yu; А. А. Ивановым; к.ф.-м.н. Л. В. Баран; к.т.н., доцентом

А. А. Шевченко; к.ф.-м.н. Т. Ф. Райченко; А. Г. Карозой было проведено получение и исследование пленок оксида цинка на подложках анодного оксида алюминия.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на: XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2014) (Санкт-Петербург, Россия, 2–6 июня 2014 г.); II-ой Международной научно-практической конференции «Sensorica – 2014» (Санкт-Петербург, Россия, 11–13 ноября 2014 г.); IV-ой Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники» (Гомель, 15 апреля 2015 г.); XIX-ом Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ – 2015» (Черноголовка, Россия, 1–4 июня 2015 г.); XXVIII-ом Международном симпозиуме «Тонкие пленки в электронике» (Москва, Россия, 8–10 сентября 2016 г.); 6-ом Международном симпозиуме «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе» (Минск, 19–20 октября 2017 г.); VI-ом конгрессе физиков Беларуси (Минск, 20–23 ноября 2017 г.); I-ой Международной научно-технической конференции «Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2018» (Минск, 22–26 октября 2018 г.); 12-ой Международной научно-технической конференции «Приборостроение-2019» (Минск, 13–15 ноября 2019 г.); Всероссийской конференции с международным участием и 12-ом Всероссийском симпозиуме с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, Россия, 21–27 мая 2018 г.); The International Conference «Micro- and Nanoelectronics – 2018» (Moscow – Zvenigorod, Russia, October 1–5, 2018 г.); I-ой и II ой Международной научно-практических конференциях «Научно-технический прогресс в жилищно-коммунальном хозяйстве» (Минск, 3–4 октября 2019 г., 29–30 октября 2020 г.); 12-ом Международной Симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Минск, 7–9 апреля 2021 г.).

Опубликование результатов диссертации

По теме диссертации опубликовано 28 научных работ, в том числе 7 статей в изданиях, соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, общим объемом 5,96 авторского листа, 13 статей в сборниках научных конференций, 6 тезисов докладов на научных конференциях, 2 патента на полезную модель Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 176 страниц, из них 107 страниц основного текста, 58 рисунков на 28 страницах, 10 таблиц на 5 страницах, библиографический список из 210 источников на 15 страницах, 28 собственных публикаций автора на 5 страницах, 5 приложений на 16 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе приведен анализ современного состояния разработок в области газовых сенсоров. Рассмотрены различные типы газоанализаторов, принципы их работы, преимущества и недостатки. Рассмотрены механизмы газочувствительности полупроводниковых материалов и выделены основные проблемы адсорбционно-резистивных газовых сенсоров. Проведен анализ литературных данных по оксидам железа, молибдена, титана и цинка в качестве газочувствительных полупроводников с точки зрения зависимости их свойств от методов получения, структуры и модификации легирующими добавками или наночастицами. Рассмотрены различные конструкционные варианты полупроводниковых адсорбционно-резистивных сенсоров, особенности статических и динамических режимов работы и мультисенсорных систем на базе матриц отдельных детекторов. Сделан вывод о перспективности и необходимости разработки адсорбционно-резистивного газового сенсора на основе высокотемпературных материалов с несколькими чувствительными элементами, выполненными на единой подложке. Проведенный аналитический обзор в области разработки полупроводниковых сенсоров на основе оксидов металлов подтвердил актуальность работы и необходимость ее выполнения, и позволил сформулировать цель и необходимые для ее достижения задачи.

Вторая глава посвящена методикам формирования подложки и пленок газочувствительных материалов, а также методам исследования полученных структур и испытаний сенсора. Обосновано использование анодного оксида алюминия (АОА) и разработана методика формирования плоских микропрофилированных диэлектрических подложек толщиной (40 ± 2) мкм с точностью воспроизведения отверстий и щелей до 0,1 мкм комбинацией методов анодирования алюминия в 3 %-ном растворе щавелевой кислоты, фотолитографии и локального травления Al_2O_3 (рисунок 1). Нанопористая структура анодного оксида алюминия позволяет формировать подложки сложной топологии и снижает потери тепла. После формирования

топологии подложки подвергались отжигу при температуре $(860 \pm 2)^\circ\text{C}$ для перевода аморфного Al_2O_3 в γ -фазу, стабильную при нагреве до 800°C .

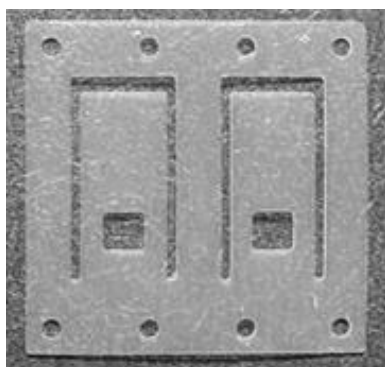


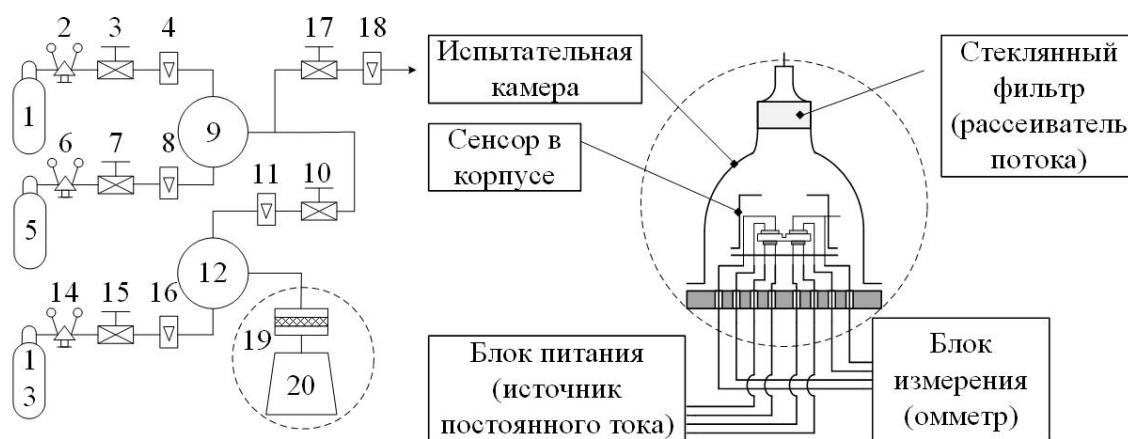
Рисунок 1. – Фотография алюмооксидной подложки сенсора со сквозными щелями и отверстиями

Разработана методика формирования газочувствительных пленок Fe_2O_3 и MoO_3 на пористой поверхности Al_2O_3 , включающая комбинацию ионно-плазменного осаждения в среде аргона ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) при ускоряющем напряжении 1,5 кВ и токе анода (0,9–1,0) А металлического слоя толщиной $(0,3 \pm 0,01)$ мкм и сквозного термического окисления металла на воздухе при заданной температуре с образованием адгезионно-прочной пленки оксида. При формировании пленок MoO_3 использовался подслой тантала толщиной $\sim 0,01$ мкм для

предотвращения отслаивания на этапе окисления. Разработана методика формирования нанотрубчатого TiO_2 на поверхности анодного Al_2O_3 путем потенциостатического анодирования во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля (с добавлением воды) пленки Ti толщиной $(0,8 \pm 0,01)$ мкм, полученной ионно-плазменным осаждением металла. Разработана методика формирования пленок ZnO толщиной $\leq 0,6$ мкм на подложках Al_2O_3 путем импульсного высокочастотного лазерного распыления мишени из оксида цинка в вакууме при плотности мощности излучения $q = 20$ МВт/см², длительности импульсов ~ 85 нс и частоте $f \approx (20-30)$ кГц. Рассмотрены основные методы исследования образцов пленок оксидов молибдена, железа, титана и цинка на диэлектрической подложке из АОА.

Описана методика изучения характеристик газочувствительности двухзонного сенсора на основе пленок оксидов молибдена, железа, титана и цинка в газовых смесях различного состава, в которой чувствительность сенсора определяется как отношение электрического сопротивления газочувствительной пленки в присутствии детектируемого газа к ее электросопротивлению на воздухе. Для проведения испытаний сенсоров был разработан лабораторный измерительный стенд, оснащенный смесителем, позволяющим получать газовые смеси заданной концентрации (рисунок 2).

В третьей главе приведены результаты исследования морфологии подложек анодного Al_2O_3 , а также морфологии, структуры и состава пленок оксидов молибдена, железа, титана и цинка. Данные растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии подтвердили образование нанопористого Al_2O_3 со средним диаметром пор $d = (65 \pm 5)$ нм и пористостью $\Pi = 24\%$. На обратной стороне подложки поры закрыты барьерным слоем оксида со средней высотой неровностей поверхности $(49,9 \pm 0,1)$ нм.



1 – баллон с детектируемым газом; 2, 6, 14 – редукторы; 3, 7, 10, 15, 17 – регулировочные краны; 4, 8, 11, 16, 18 – ротаметры; 5, 13 – баллоны с газом-разбавителем; 9, 12 – камеры смешения; 19 – стеклянный фильтр; 20 – испытательная камера

Рисунок 2. – Схема измерительного стенда и камеры испытаний двухзонного сенсора

По данным растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что при сквозном окислении слоя железа на воздухе происходит образование мелкодисперсной пленки, состоящей преимущественно из Fe_2O_3 (гематит) с ромбоэдрической кристаллической решеткой. В процессе отжига при температуре $580\text{ }^\circ\text{C}$ формируется пленка, состоящая из округлых зерен с размерами $55\text{--}100\text{ нм}$ и игольчатых кристаллитов, а при $750\text{ }^\circ\text{C}$ – из округлых частично сросшихся зерен без четкой огранки (рисунок 3, а). В составе приповерхностного слоя оксида железа обнаружены бренстедовские кислотные центры, в частности, поверхностные ОН-группы, участвующие в процессах хемосорбции.

Термическое окисление на воздухе пленки Мо в диапазоне температур ($400\text{--}450$) $^\circ\text{C}$ приводит, по данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, к образованию мелкодисперсной пленки, состоящей из MoO_3 с орторомбической кристаллической решеткой. С повышением температуры отжига изменяются размер и форма зерен: от зерен с четкими границами и размерами $34\text{--}500\text{ нм}$ при (400 ± 2) $^\circ\text{C}$ до округлых без четкой огранки при (450 ± 2) $^\circ\text{C}$ (рисунок 3, б).

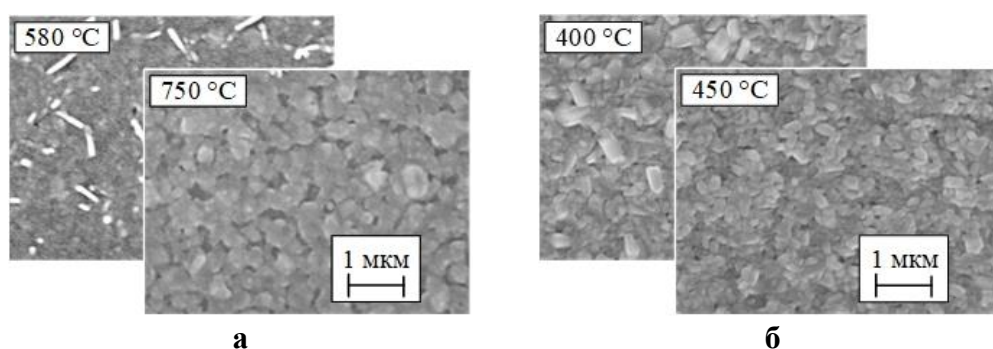


Рисунок 3. – РЭМ-изображения пленок Fe_2O_3 (а) и MoO_3 (б) после отжига при различных температурах

Анодирование пленки титана на подложке из анодного оксида алюминия в органическом фторсодержащем электролите в потенциостатическом режиме приводит к формированию оксидной пленки с нанотрубчатой структурой и полным переводом металла в оксид (рисунок 4). Данные исследования образцов методом растровой электронной микроскопии позволили установить влияние состава электролита и режимов анодирования на параметры нанотрубчатой структуры анодного оксида титана, и определить оптимальные параметры процесса получения слоев TiO_2 .

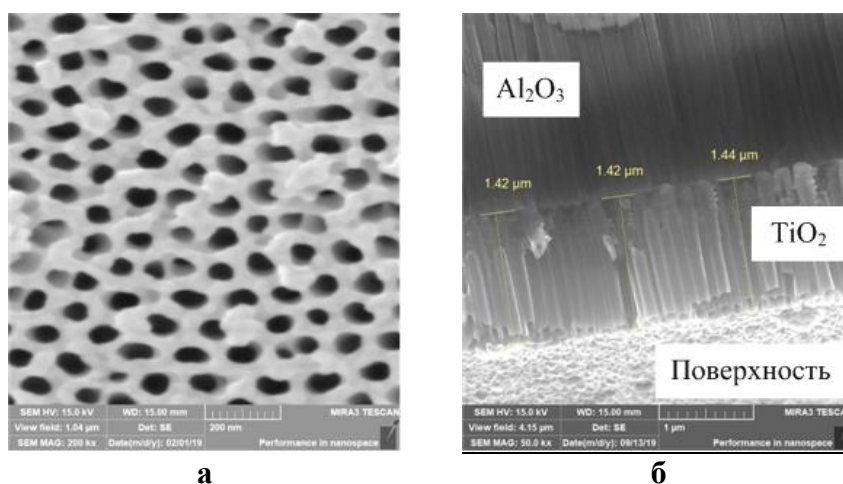


Рисунок 4. – РЭМ-изображения поверхности (а) и скола (б) образца нанотрубчатого TiO_2

По результатам исследования методом атомно-силовой микроскопии образцов пленок оксида цинка, полученных импульсным лазерным нанесением в вакууме, установлено образование мелкодисперсной пленки с плотноупакованной упорядоченной структурой (рисунок 5), состоящей из зерен со средним латеральным размером (75 ± 5) нм.

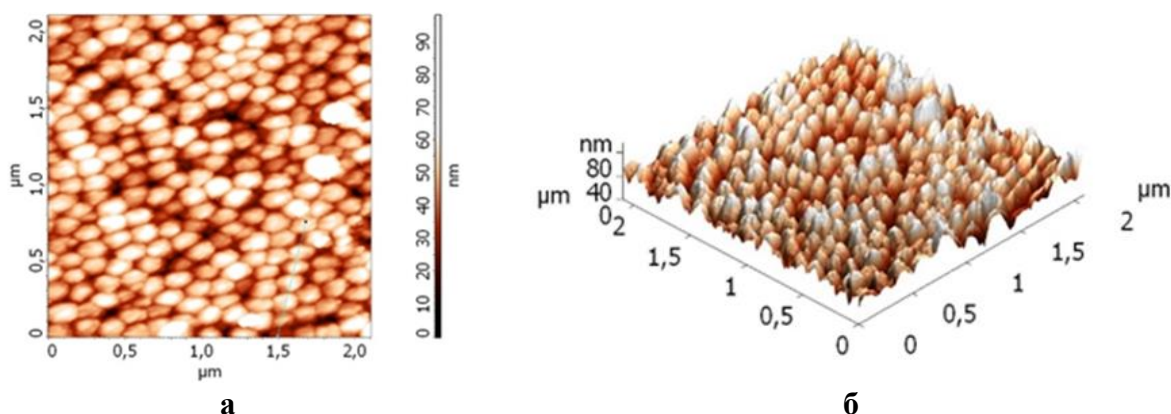


Рисунок 5. – Двумерное (а) и трехмерное (б) АСМ-изображение поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки ZnO

Четвертая глава посвящена описанию структуры двухзонного сенсора, методикам формирования тонкопленочных элементов, результатам испытаний экспериментальных образцов и определению характеристик их работы.

Представлены схематическое изображение и фотография оригинальной структуры сенсора с двумя чувствительными элементами, выполненными на одной диэлектрической подложке (рисунок 6).

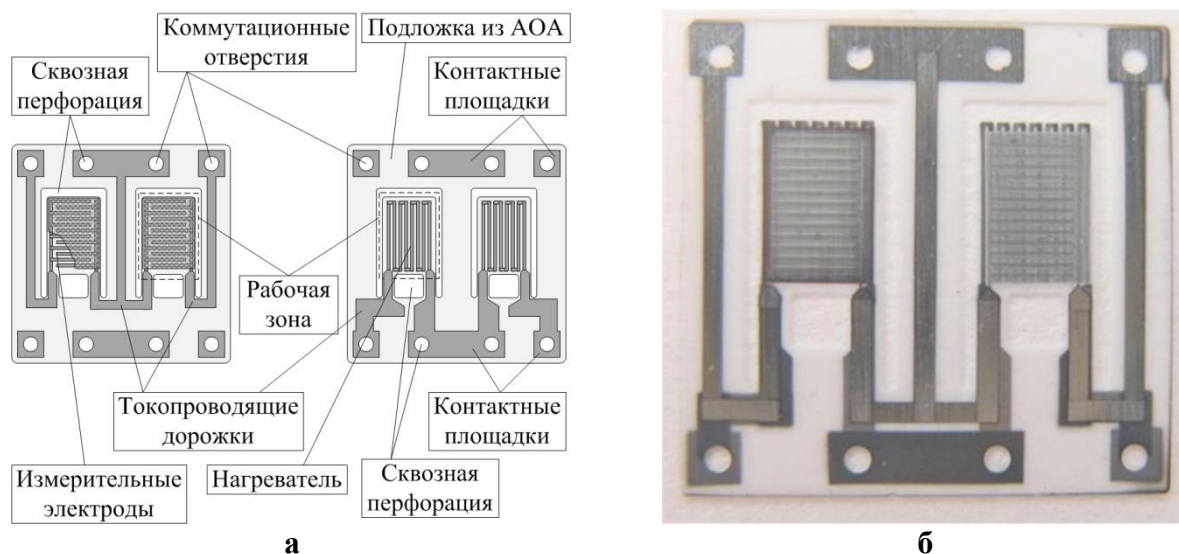


Рисунок 6. – Схематическое изображение (а) и фотография (б) сенсора с двумя рабочими областями

Описаны отличительные особенности устройства составных элементов сенсора, включая топологию тонкой диэлектрической подложки, тонкопленочных измерительных электродов и нагревателя. Описаны методики изготовления подложки из нанопористого оксида алюминия, оснастки для процессов вакуумного нанесения пленок металлов, токопроводящих дорожек и контактных площадок, а также операций по сборке сенсора.

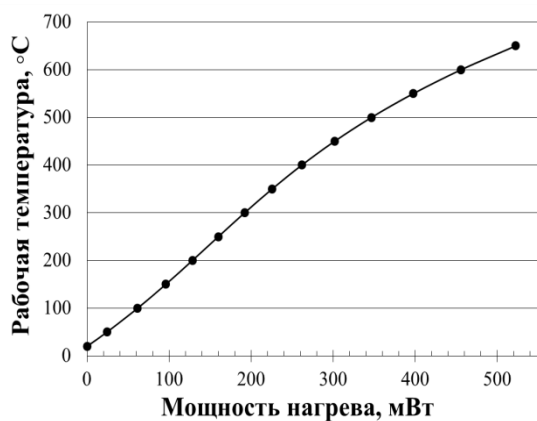


Рисунок 7. – Градуировочная характеристика температура–мощность для рабочей области металлооксидного двухзонного сенсора

Приведен расчет электрического сопротивления тонкопленочного нагревателя и результаты измерения электросопротивления нагревателя и электродов зондовым методом на различных участках. На основании данных бесконтактного измерения температуры построена градуировочная кривая зависимости рабочей температуры чувствительного элемента от мощности, подаваемой на нагреватель (рисунок 7).

Результаты исследования характеристик газочувствительности сенсоров на основе пленки оксида

железа показали наличие чувствительности к дозривным концентрациям метана (CH_4 – 1,0 % об.) на уровне $S \approx (1,2 \pm 0,1)$ при температурах от 80 до 500 °C, и водорода (H_2 – 0,8 % об.) с максимумом чувствительности $S \approx (1,7-1,8)$ при температуре (200±2) °C (рисунок 8) и чувствительность к

низким концентрациям озона ($O_3 - \sim 200 \text{ ppb}$) с максимумом на уровне $S \approx (1,8 \pm 0,1)$ в диапазоне от 250 до 400 °C (рисунок 9, а), а также отсутствие перекрестной чувствительности к оксидам азота.

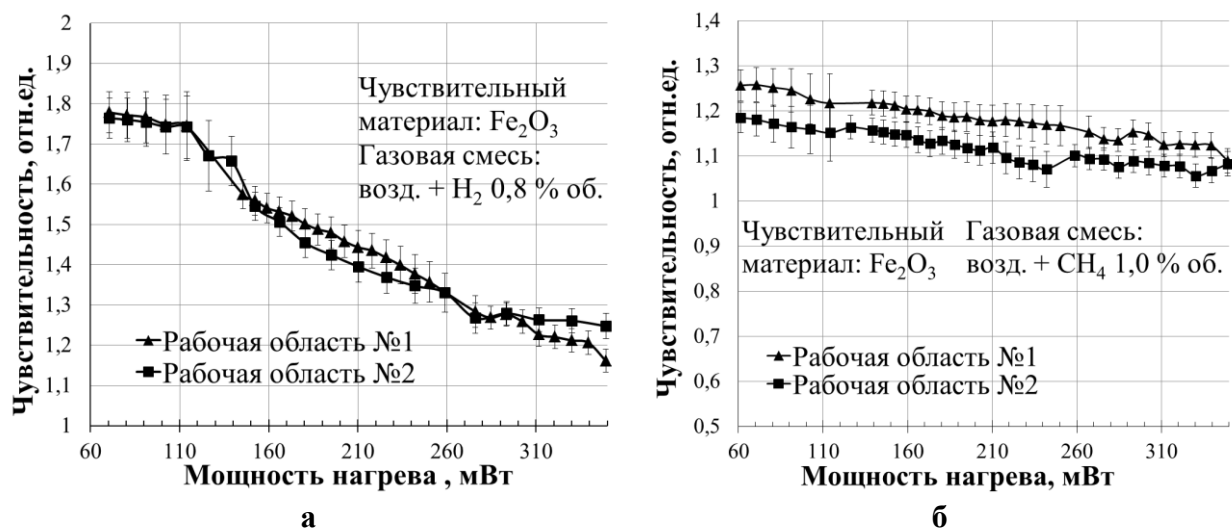


Рисунок 8. – Газочувствительность двухзонного сенсора с чувствительными элементами на основе оксидов железа к водороду (а) и метану (б)

Результаты испытания сенсоров на основе оксида молибдена в газовых смесях различного состава показали наличие чувствительности к фиксированным концентрациям монооксида углерода ($CO - 0,1 \text{ \% об.}$) на уровне $S \approx (1,3 \pm 0,1)$ в диапазоне температур от 100 до 200 °C (рисунок 9, б), и сравнительно низкую чувствительность к метану на уровне $S \approx 0,1$ и отсутствие чувствительности к озону при рабочих температурах от 100 до 400 °C.

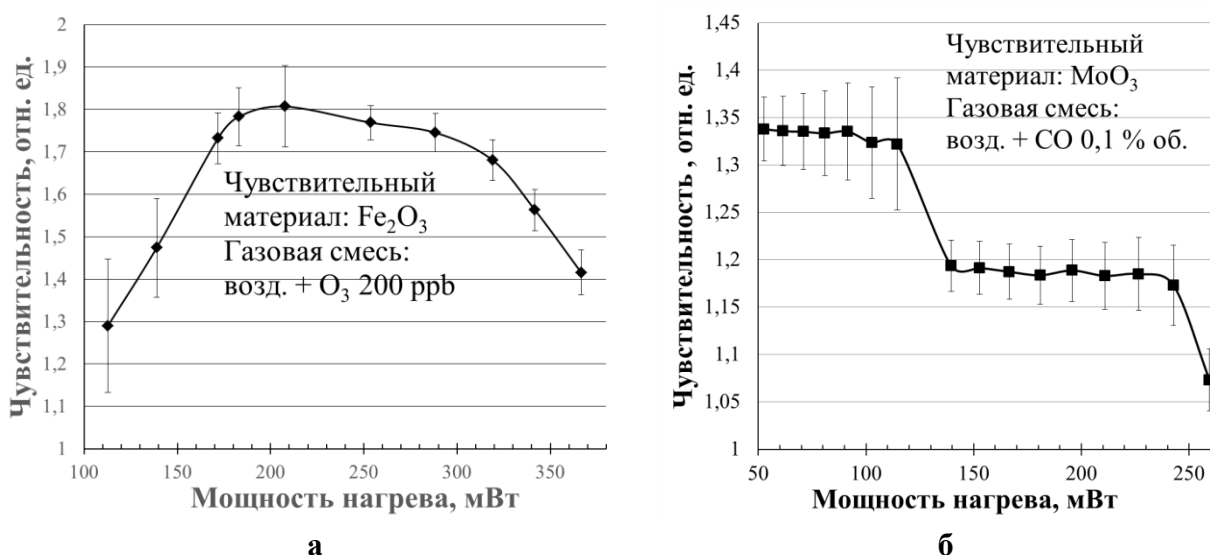


Рисунок 9. – Газочувствительности двухзонных сенсоров на основе пленки оксида железа к озону (а) и на основе пленки оксида молибдена к CO (б)

Исследование характеристик газочувствительности сенсоров на основе оксида титана позволило установить наличие чувствительности к водороду

(H_2 – 0,8 % об.) с максимумом на уровне $S \approx (3,1 \pm 0,1)$ в диапазоне (360–500) °С и участком быстрого роста чувствительности в диапазоне (80–250) °С, а также чувствительность к метану с максимумом $S \approx (2,7 \pm 0,1)$ (CH_4 – 1,0 % об.) при температуре выше 410 °С (рисунок 10, а). Результаты исследования характеристик газочувствительности сенсоров на основе пленок оксида цинка показали чувствительность к диоксиду азота (NO_2) с максимумом на уровне $S \approx (4,8 \pm 0,1)$ при концентрации 0,01 % об. и рабочей температуре (235±2) °С, и максимум на уровне $S \approx (2,8 \pm 0,1)$ при концентрации 0,001 % об. и температуре (190±2) °С. При повышении рабочей температуры чувствительность к диоксиду азота снижается до $S \approx (1,1–1,4)$ при (540±2) °С и выше (рисунок 10, б).

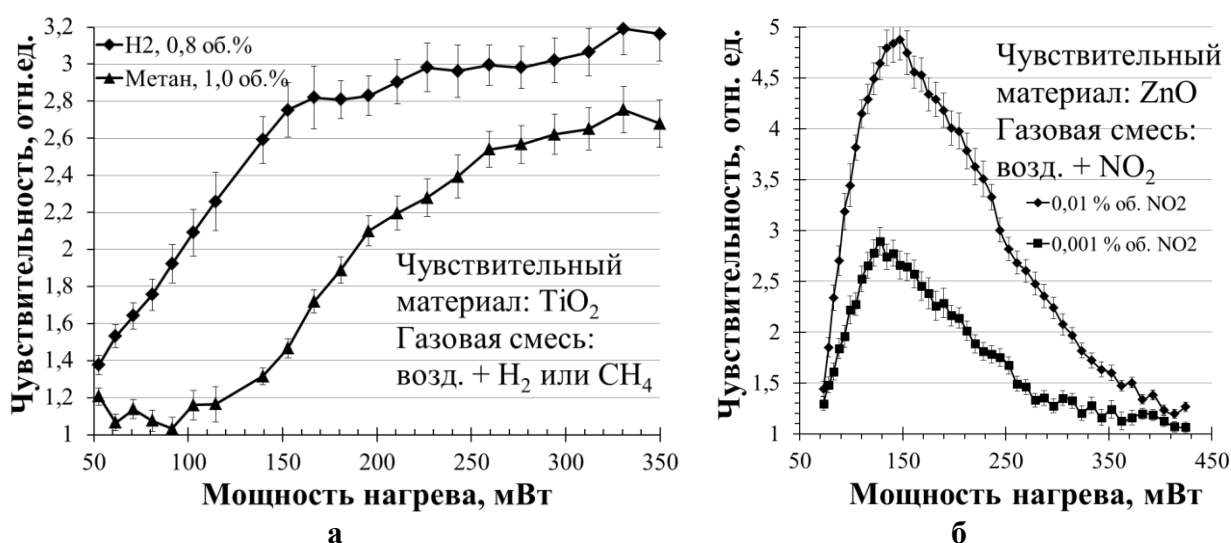


Рисунок 10. – Газочувствительности двухзонных сенсоров на основе пленки TiO_2 к водороду и метану (а), и на основе пленки ZnO к оксидам азота (б)

По результатам исследования газочувствительности оксидов определены режимы работы сенсора, обеспечивающие максимальную чувствительность по детектируемому газу, а также разработана методика повышения селективности двухзонного сенсора за счет сравнения данных от пленочных чувствительных элементов, отличающихся рабочей температурой или составом пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработана новая структура адсорбционно-резистивного газового сенсора, отличающаяся от известных конструкций наличием двух чувствительных элементов, выполненных на одной микропрофилированной диэлектрической подложке из анодного оксида алюминия. В рабочих областях площадью (2,0×2,9) мм² сформированы газочувствительные элементы в виде тонких пленок из оксидов металлов (Fe_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZnO). Показаны возможности селективного детектирования токсичных и

взрывоопасных газов (CO , O_3 , H_2 , CH_4 , NO_2 и др.) в смесях с воздухом за счет сравнения выходных сигналов (электросопротивления) параллельно работающих чувствительных элементов, отличающихся рабочими температурами [1, 2, 9, 11, 15, 20, 25, 26, 27, 28].

2. Разработаны методики создания диэлектрических подложек на основе нанопористого анодного оксида алюминия толщиной (40 ± 2) мкм с высокой термомеханической прочностью при нагреве до 800°C . Разработана методика формирования токопроводящих элементов сенсора путем ионно-плазменного нанесения пленки металла с толщинами до $(0,5 \pm 0,01)$ мкм (в том числе электродов с электрическим сопротивлением порядка 200 Ом). Установлена зависимость температуры чувствительного элемента от мощности, подаваемой на нагреватель сенсора, и показано, что при нагреве чувствительного элемента до 600°C энергопотребление сенсора составляет менее 500 мВт при использовании одного источника питания. Разработана методика и проведены расчеты по контролю рабочей температурой каждого чувствительного элемента идентичной топологии разработанного двухзонного сенсора путем варьирования толщины тонкопленочного нагревателя в диапазоне толщин $(0,2-0,5)$ мкм, что позволяет задавать разные рабочие температуры чувствительных элементов и обеспечить разность температур до 300°C при запитывании нагревателя сенсора от одного источника электропитания. Разработан лабораторный измерительный стенд для изучения газочувствительных свойств сенсоров [2, 4, 8, 11, 14, 18, 27, 28].

3. Установлены закономерности влияния параметров процессов формирования пленок оксидов железа, молибдена, титана и цинка на поверхности анодного оксида алюминия на их состав и структуру [3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 17, 21, 22, 23, 24], в том числе:

– экспериментально установлены закономерности влияния параметров термического окисления пленки железа толщиной $(0,3 \pm 0,01)$ мкм, сформированной ионно-плазменным осаждением на диэлектрической подложке из оксида алюминия, на форму, размер и состав зерен поликристаллической пленки Fe_2O_3 (гематит), которые варьируются от зерен округлой формы размером $(55-100)$ нм с включением игольчатых кристаллитов размером до 1 мкм при температуре отжига $(580 \pm 2)^\circ\text{C}$, до округлых зерен без четкой огранки и характерными размерами от 300 до 400 нм при отжиге с температурой $(750 \pm 2)^\circ\text{C}$. Поверхность пленки включает смесь оксидов и гидроксидов железа (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , FeOOH) в различных степенях окисления;

– экспериментально установлены закономерности влияния параметров термического окисления пленки молибдена толщиной $(0,3 \pm 0,01)$ мкм, сформированной ионно-плазменным осаждением на диэлектрической

подложке из оксида алюминия, на форму и размер зерен полученной поликристаллической пленки MoO_3 , которая варьируется от зерен неправильной и/или призматической формы с четко очерченными границами и плоскими гранями с характерными размерами отдельных зерен от 34 до 500 нм, с преобладанием зерен минимального размера, при температуре отжига $(400 \pm 2)^\circ\text{C}$, до округлых зерен без четкой огранки с размерами от менее 100 до 300 нм при температуре отжига $(450 \pm 2)^\circ\text{C}$. Установлена необходимость использования подслоя Ta толщиной $(0,05 \pm 0,01)$ мкм для получения адгезионно-прочных пленок оксида молибдена на подложке АОА;

- экспериментально установлено формирование пленки оксида титана (анатаз) в процессе анодного окисления пленки титана толщиной $(0,8 \pm 0,01)$ мкм, сформированной ионно-плазменным осаждением на диэлектрической подложке из оксида алюминия, в органическом фторсодержащем электролите с добавлением воды в потенциостатическом режиме, с образованием нанотрубчатой структуры слоя TiO_2 со средним внутренним диаметром и удельной поверхностью, зависящими от состава электролита и напряжения анодирования, и находящихся в диапазонах от 36 до 63 нм и от 16,1 до 27,2 отн. ед., соответственно;

- экспериментально установлено образование нанодисперсной тонкой пленки оксида цинка толщиной $\leq 0,6$ мкм на поверхности диэлектрической подложки нанопористого оксида алюминия при осаждении материала методом импульсного лазерного распыления мишени в вакууме. Оптическое пропускание пленки и подложки в видимой и ИК-области зависит от его нанесения на пористую или барьерную поверхности подложки.

4. Установлены закономерности влияния рабочей температуры на чувствительность разработанных экспериментальных образцов сенсоров с чувствительными элементами на основе оксидов металлов (Fe_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZnO) к фиксированным концентрациям токсичных и взрывоопасных газов (CO , O_3 , H_2 , CH_4 , NO_2) [4, 7, 15, 15, 16, 17, 19, 20, 24], в том числе:

- экспериментально установлена чувствительность сенсоров на основе пленок оксида железа к водороду в концентрации 0,8 % об. с максимумом чувствительности $S \approx (1,7-1,8)$ при температуре $(200 \pm 2)^\circ\text{C}$, при снижении чувствительности до $S \approx (1,2 \pm 0,1)$ при нагреве до $(440 \pm 2)^\circ\text{C}$, к метану на уровне $S \approx (1,2 \pm 0,1)$ при концентрации 1,0 % об. в диапазоне рабочих температур от 80 до 500°C , к угарному газу при концентрации 0,1 % об. с максимумом на уровне $S \approx (1,2 \pm 0,1)$ при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ и $S \approx (1,1 \pm 0,1)$ при температурах выше 150°C , и к озону с концентрацией ~ 200 ppb с максимумом на уровне $S \approx (1,8 \pm 0,1)$ в диапазоне температур от 250 до 400°C ;

- экспериментально установлена чувствительность сенсоров на основе пленок оксида молибдена к угарному газу с концентрацией 0,1 % об. с

максимумом на уровне $S \approx (1,3 \pm 0,1)$ в диапазоне температур от 100 до 200 °С, и сравнительно низкая чувствительность к метану на уровне $S \approx 0,1$ при концентрации 1,0 % об. во всем диапазоне рабочих температур, при этом чувствительность к озону практически не обнаруживается;

– экспериментально установлена чувствительность сенсоров на основе пленок оксида титана к водороду с максимумом на уровне $S \approx (3,1 \pm 0,1)$ при концентрации 0,8 % об. в диапазоне температур (360–500) °С и участком быстрого роста чувствительности в диапазоне температур (80–250) °С, а также чувствительность к метану с максимумом $S \approx (2,6–2,8)$ при концентрации 1,0 % об. и температуре выше 410 °С и участком быстрого роста чувствительности в диапазоне температур (180–410) °С;

– экспериментально установлена чувствительность сенсоров на основе пленок оксида цинка к диоксиду азота с максимумом на уровне $S \approx (4,8 \pm 0,1)$ при концентрации 0,01 % об. и рабочей температуре (235±2) °С, и максимум на уровне $S \approx (2,8 \pm 0,1)$ при концентрации 0,001 % об. и температуре (190±2) °С, а при повышении рабочей температуры до (540±2) °С и выше чувствительность к диоксиду азота снижается до $S \approx (1,1–1,4)$.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Использование двухзонного сенсора с чувствительными элементами на основе пленок полупроводниковых оксидов переходных металлов позволяет путем выбора оптимальной рабочей температуры достичь высокой селективности по детектируемому компоненту газовой смеси за счет особенностей температурных зависимостей свойств газочувствительных материалов. Кроме того, использование преимуществ диэлектрических подложек из нанопористого анодного оксида алюминия открывает возможности создания линейки сенсоров с несколькими чувствительными элементами, нагреватели которых связаны в одну систему и с питанием от одного источника электроэнергии, что обеспечивает упрощение структуры и снижение энергопотребления за счет устранения паразитных потерь мощности, а также дает возможность встраивать его в уже существующие детекторы, газоанализаторы и сигнальные системы, расширяя их функциональные возможности по детектированию токсичных и взрывоопасных газов.

Полученные результаты исследований внедрены в перспективные разработки для жилищно-коммунального хозяйства при создании более эффективных стационарных и портативных детекторов токсичных и взрывоопасных газов (ГНУ «Институт жилищно-коммунального хозяйства НАН Беларуси»), а также используются в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**Статьи в рецензируемых научных изданиях**

1. Денисюк, С. В. Система детектирования газов на основе металлооксидных тонкопленочных чувствительных элементов / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // Молодежь в науке – 2013: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі» в 5 ч.; Серия физико-математических наук; Серия физико-технических наук. – Ч. 2. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 23–28.
2. Адсорбционно-резистивный сенсор с двумя рабочими областями / С. В. Денисюк, Н. И. Мухуров, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // Приборы. – 2015. – № 2. – С. 7–12.
3. Денисюк, С. В. Морфология и фазовый состав пленок оксидов молибдена и железа на подложках из анодного оксида алюминия / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // Доклады БГУИР. – 2015. – № 8. – С. 76–80.
4. Денисюк, С. В. Двухзонные газовые сенсоры на подложках Al_2O_3 с тонкопленочными чувствительными элементами из оксида железа / С. В. Денисюк, Н. И. Мухуров, О. Н. Куданович // Нано- и микросистемная техника. – 2018. – № 11. – С. 676–688.
5. Морфологические, оптические и фотолюминесцентные свойства тонких пленок ZnO на подложке Al_2O_3 / А. Н. Чумаков, Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, А. А. Шевченко, Л. В. Баран, Т. Ф. Райченко, Н. А. Босак // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 341–352.
6. Оптические свойства тонких пленок ZnO+10 % ИТО на подложках анодного оксида алюминия / Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, А. Н. Чумаков, А. А. Шевченко, Л. В. Баран, А. Г. Кароза, Т. Ф. Райченко, Н. А. Босак, А. А. Иванов, Х. Чжан, Г. Ю // Доклады БГУИР. – 2019. – № 1 (119). – С. 91–98.
7. Новые функциональные возможности пожарных извещателей для жилых и промышленных помещений / В. О. Китиков, Е. В. Тернов, А. В. Даниленко, Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк // Приборы и методы измерений. – 2019. – Т. 10, № 4. – С. 341–352.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

8. Селективные газовые сенсоры на микропрофилированных подложках из анодного оксида алюминия / Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // Междунар. науч.-прак. конф., приуроченная к 50-летию МРТИ–БГУИР: материалы конф., Минск, 18–19 марта 2014 г.: в 2 ч. / БГУИР; ред. кол.: А. А. Кураев [и др.]. – Минск, 2014. – Ч. 1. – С. 414–415.
9. Применение подложек из анодного оксида алюминия для физических и химических сенсоров / Н. И. Мухуров, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник, С. В. Денисюк // Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2014):

матер. XIII Междунар. конф., Санкт-Петербург, 2–6 июня 2014 г. / РГПУ им. А.И. Герцена. – СПб, 2014. – Т. 1. – С. 273–276.

10. Денисюк, С. В. Формирование тонких пленок оксидов молибдена, железа и титана для газовых сенсоров / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // Тонкие пленки в электронике: сб. науч. тр. XXVIII Междунар. симпозиума, Москва, 8–10 сентября 2016 г. / Москов. государ. техн. унив. им. Н.Э. Баумана. – Москва, 2016. – С.145–151.

11. Денисюк, С. В. Пористый анодный оксид алюминия как основа газовых сенсоров / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе: материалы 6-го Междунар. симпозиума, посвящ. 45-летию Института порошковой металлургии, Минск, 19–20 октября 2017 г. / Институт порошковой металлургии; редколлегия: А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск – Раков, 2017. – С. 430–436.

12. Особенности морфологии пленок ZnO+10% ИТО, сформированных импульсным лазерным осаждением на подложках Al₂O₃, и их оптические свойства / А. Н. Чумаков, Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, А. А. Шевченко, Л. В. Баран, А. Г. Кароза, Т. Ф. Райченко, Н. А. Босак, А. А. Иванов // VI Конгресс физиков Беларуси, посвященный Году науки в Республике Беларусь: сборник науч. трудов, Минск, 20–23 ноября 2017 г. / Институт физики НАН Беларуси; ред. кол.: С. Я. Килин [и др.]. – Минск, 2017. – С. 288–289.

13. Денисюк, С. В. Формирование нано-пористого TiO₂ на подложке из анодного оксида алюминия / С. В. Денисюк, И. М. Андрухович, О. Н. Куданович // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 13-й Междунар. науч.-тех. конф., Минск, 16–18 мая 2018 г. / Нац. акад. наук Беларуси; ред. кол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 219–221.

14. Мухуров, Н. И. Разработка сенсоров на основе алюмооксидной технологии / Н. И. Мухуров, О. Н. Куданович., С. В. Денисюк. // Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2018: сборник научных статей 1-ой Междунар. науч.-тех. конф., Минск, 22–26 октября 2018 г. / ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»; ред. кол.: Н. С. Казак, А. С. Чиж, В. В. Малютина-Бронская. – Минск, 2018. – С. 274–277.

15. Двухзонные сенсоры для контроля опасных газовых компонентов в окружающей среде / Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, Х. Чжан, Г. Ю // Научно-технический прогресс в жилищно-коммунальном хозяйстве: материалы I-ой Междунар. науч.-прак. конф., Минск, 3–4 октября 2019 г.: в 3 частях. / Институт жилищно-коммунального хозяйства НАН Беларуси; ред. кол.: Т. И. Самсанович [и др.]. – Минск, 2019. – Ч. 1. – С. 112–119.

16. Денисюк, С. В. Сенсор на основе пленки Fe₂O₃ для детектирования озона / С. В. Денисюк // Научно-технический прогресс в жилищно-

коммунальном хозяйстве: материалы I Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 3–4 октября 2019 г.: в 3 ч. – Минск: БГТУ, 2019. Ч.1. – С. 153–157.

17. Денисюк, С. В. Анодный TiO_2 на диэлектрической подложке из оксида алюминия для газовых сенсоров / С. В. Денисюк, Н. С. Колодинская // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния: сб. материалов пятой Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 16–17 мая 2019 г. / НИУ «Ин - т прикл. физ. проблем им. А. Н. Севченко Беларус. гос. ун-та»; под ред. проф. В. И. Попечиц. – Минск, 2019. – С. 227–229.

18. Денисюк, С. В. Лабораторный измерительный стенд для экспресс-тестирования газовых сенсоров / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Н. И. Мухуров // Научно-технический прогресс в жилищно-коммунальном хозяйстве: материалы II-ой Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. / Институт жилищно-коммунального хозяйства НАН Беларуси; под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. В. О. Китикова. – Минск: БГТУ, 2020. – Ч. 1. – С. 135–139.

19. Денисюк, С. В. Газочувствительные свойства пленок Fe_2O_3 на подложках из нанопористого оксида алюминия / С. В. Денисюк, Н. И. Мухуров, О. Н. Куданович // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка: материалы 12-го Междунар. симпозиума, Минск, 7–9 апреля 2021 г. / Институт порошковой металлургии; редколлегия: А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: Белорусская наука, 2021. – Ч. 2. – С. 358–366.

20. Актуальность разработки современных пожарных извещателей с использованием двухзонных газовых сенсоров / А. В. Даниленко, С. В. Денисюк, В. О. Китиков, Н. И. Мухуров / Проблемы обеспечения безопасности людей при пожаре и взрыве: материалы VII-ой Междунар. заочной науч.-практ. конф., Минск, 23 декабря 2020 г. / Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, 2021. – С. 16–20.

Тезисы докладов на научных конференциях

21. Денисюк, С. В. Получение пленок MoO_3 для газовых сенсоров / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // Sensogica – 2014: сборник трудов II-ой Междунар. науч.-практ. конф., Санкт-Петербург, 11–13 ноября 2014г. / СПб: НИУ ИТМО; ред. кол.: Г. Н. Лукьянов [и др.]. – СПб, 2014. – С. 131–132.

22. Денисюк, С. В. Морфология пленок оксидов железа по данным растровой электронной микроскопии / С. В. Денисюк / Актуальные вопросы физики и техники: тезисы докладов IV-ой Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 15 апреля 2015г.: в 2 частях. / ГГУ им. Ф. Скорины; ред. кол.: Д. Л. Коваленко [и др.]. – Гомель, 2015. – Ч. 1. – С. 34–35.

23. Денисюк, С. В. Получение и исследование методом растровой электронной микроскопии морфологии пленок MoO_3 / С. В. Денисюк, О. Н. Куданович, Э. Э. Колесник // РЭМ – 2015: тезисы докладов XIX-ого Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черногоровка, 1–4 июня 2015 г. / ИПТМ РАН; ред. кол.: Е. Б. Якимов [и др.]. – Черногоровка, 2015. – С. 240–241.

24. Денисюк, С. В. Оксид железа для газовых сенсоров на подложках из Al_2O_3 / С. В. Денисюк, Н. И. Мухуров, О. Н. Куданович // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием, Санкт-Петербург, 21–27 мая 2018 года / под ред. В. В. Гусарова. – СПб., 2018. – С. 208.

25. Prototype of multi-sensor system for gas detection based of effect of adsorption modified resistivity / I. Gasenkova, N. Mukhurov, S. Denicuk, V. Lukichev, K. Rudenko, M. Miakonkikh // Micro- and Nanoelectronics – 2018: Book of abstracts Proceeding of the International Conference, Moscow – Zvenigorod, October 1–5, 2018 / Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences; ed. by V. F. Lukichev and K. V. Rudenko. – Moscow, 2018. – P. 101.

26. Разработка высокотемпературных тонкопленочных сенсоров для детектирования выхлопа газовой турбины для кораблей / Н. И. Мухуров, И. В. Гасенкова, С. В. Денисюк, Г. Ю // Сенсорное слияние-2021: тезисы докладов 3-го Всесоюзного. конгресса по сенсорному приборостроению, Санкт-Петербург, Кронштадт, 27–28 мая 2021 года / ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ»; ред. кол.: Г. Я. Буймистряк [и др.]. – Москва, 2021. – С. 10.

Патенты на полезную модель

27. Адсорбционно-резистивный газовый сенсор: пат. 10166 Респ. Беларусь, МПК G 01N 27/12 / Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, О. Н. Куданович; заявитель ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси». – № u 20130926; заявл. 13.11.2013; опубл. 30.06.2014 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 3. – С. 216–217.

28. Адсорбционно-резистивный газовый сенсор: пат. 10187 Респ. Беларусь, МПК G 01N 27/12 / Н. И. Мухуров, С. В. Денисюк, О. Н. Куданович; заявитель ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси». – № u 20131038; заявл. 04.12.2013; опубл. 30.06.2014 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 3. – С. 217.

С. В. Денисюк

РЭЗІЮМЭ**Дзенісюк Сяргей Валянцінавіч****Газавыя сэнсары з нізкім энергаспажываннем на нанаструктураваных падкладках з аксідну алюмінія**

Ключавыя словы: двухзонны газавы сэнсар, металлакідны паўправаднік, анодны аксід алюмінія, нанаструктураваная падкладка, аксід жалеза, аксід малібдэну, аксід тытану, аксід цынку, ізаляваная рабочая зона, адчувальнасць, селектыўнасць.

Мэта работы: даследаванне энергаэфектыўных сэнсараў (у інтэгральным выкананні) з адчувальнымі элементамі з тугаплаўкіх аксідаў (Fe_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZnO) на нанаструктураваным аксідзе алюмінія, вызначэнне заканамернасцяў фарміравання і уласцівасцяў аксідну алюмінія, стваранага электрахімічным анодным акісленнем алюмінія, і аксідаў металаў на ім, і газочувствительных характарыстык створаных сэнсараў.

Метады даследавання: растравая электронная мікраскапія, атамна-сілавая мікраскапія, рэнтгенаструктурны аналіз, рэнтгенаўская фотаэлектронная спектраскапія, спектрафатометрыя, зондавы метады, вольтамперная характарыстыка, стэндавыя выпрабаванні.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: распрацавана новая структура паўправадніковага сэнсара з двума адчувальнымі элементамі на падкладцы з нанопорыстага аноднага аксідну алюмінія (ААА), якая забяспечвае павышэнне селектыўнасці за кошт аналізу дадзеных, якія паступаюць ад абодвух адчувальных элементаў, і вызначаны працоўныя характарыстыкі сэнсара; устаноўлены параметры фарміравання металлакідных слаёў у двухстадыянам працэсе які ўключае нанясення вакуумнымі метадамі металічных плёнак Fe і Mo таўшчынёй (0,3–0,5) мкм з наступным тэрмічным акісленнем на паветры; устаноўлены параметры фарміравання нанопорыстых плёнак TiO_2 з развітой паверхняй у працэсе аанадавання плёнкі тытана, папярэдне абложанай вакуумнымі метадамі на паверхні ААА, у фторзмяшчальным электраліце на аснове этіленгліколя з даданнем вады; вызначаны ўмовы фарміравання нанадысперсных плёнак ZnO на паверхні ААА у працэсе лазерна-імпульснага распылення керамічнай мішэні пры шчыльнасці магутнасці лазернага выпраменьвання 20 МВт/см^2 , працягласці імпульсаў $\sim 85 \text{ нс}$ і частаце іх паўтарэння $\sim (20\text{--}30) \text{ кГц}$; устаноўлены параметры газаадчувальнасці двухзонавая сэнсараў на аснове атрыманых плёнак, і пабудаваныя залежнасці адчувальнасці да дэтэктаваных газаў ад складу адчувальна пласта і магутнасці спажыванай награвальніка.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: у прамысловасці і ў сферы жыллёва-камунальнай гаспадаркі для стварэння больш эфектыўных стацыянарных і партатыўных дэтэктараў таксічных і выбуханебяспечных газаў.

Вобласць прымянення: вытворчасць газавых сэнсараў.

РЕЗЮМЕ

Денисюк Сергей Валентинович

Газовые сенсоры с низким энергопотреблением на наноструктурированных подложках из оксида алюминия

Ключевые слова: двухзонный газовый сенсор, металлооксидный полупроводник, анодный оксид алюминия, наноструктурированная подложка, оксид железа, оксид молибдена, оксид титана, оксид цинка, изолированная рабочая зона, чувствительность, селективность.

Цель работы: исследование энергоэффективных сенсоров (в интегральном исполнении) с чувствительными элементами из тугоплавких оксидов (Fe_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZnO) на наноструктурированном оксиде алюминия, установление закономерностей формирования и свойств оксида алюминия, создаваемого электрохимическим анодным окислением алюминия, и оксидов металлов на нем, и газочувствительных характеристик созданных сенсоров.

Методы исследования: растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектрофотометрия, стендовые испытания.

Полученные результаты и их новизна: разработана новая структура полупроводникового сенсора с двумя чувствительными элементами на подложке из анодного оксида алюминия (АОА), обеспечивающая повышение селективности за счет анализа данных, поступающих от обоих чувствительных элементов, и определены рабочие характеристики сенсора; установлены параметры формирования металлооксидных слоев в двухстадийном процессе включающем нанесение вакуумными методами металлических пленок Fe и Mo толщиной (0,3–0,5) мкм с последующим термическим окислением на воздухе; установлены параметры формирования нанотрубчатых пленок TiO_2 с развитой поверхностью в процессе анодирования пленки титана, предварительно осажденной на подложке АОА, во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля с добавлением воды; определены условия формирования на подложке АОА нанодисперсных пленок ZnO в процессе лазерно-импульсного распыления керамической мишени при плотности мощности лазерного излучения 20 МВт/см^2 , длительности импульсов $\sim 85 \text{ нс}$ с частотой $\sim (20\text{--}30) \text{ кГц}$; установлены параметры газочувствительности двухзонных сенсоров на основе полученных пленок, и построены зависимости чувствительности к детектируемым газам от состава чувствительно слоя и мощности потребляемой нагревателем сенсора.

Рекомендации по использованию: в промышленности и в сфере жилищно-коммунального хозяйства для создания более эффективных стационарных и портативных детекторов токсичных и взрывоопасных газов.

Область применения: производство газовых сенсоров.

SUMMARY

Dzenisiuk Siarhei Valentinovich

Low energy gas sensors on nanostructured aluminum oxide substrates

Key words: dual-zone gas sensor, metal oxide semiconductor, anodic alumina, nanostructured substrate, iron oxide, molybdenum oxide, titanium oxide, zinc oxide, isolated working area, sensitivity, selectivity.

Purpose of work: study of energy-efficient sensors (in integral design) with sensitive elements made of refractory oxides (Fe_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZnO) on nanostructured aluminum oxide, establishing the patterns of formation and properties of aluminum oxide created by electrochemical anodic oxidation of aluminum, and metal oxides on it, and gas-sensitive characteristics of the created sensors.

Methods of investigation: scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray crystallography, X-ray photoelectron spectroscopy, spectrophotometry, bench tests.

Obtained results and their novelty: A new design of the semiconductor sensor has been developed. The design has two sensitive elements and is made on an anodic alumina (AA) substrate. The design provides increased selectivity by analyzing data from both sensing elements. Adhesive-strong metal oxide layers Fe_2O_3 and MoO_3 were obtained by a two-stage technique. The layers were applied by a combination of vacuum deposition of Fe and Mo metal films (0,3–0,5) μm thick and thermal oxidation of the metal in air. The optimal parameters for the formation of gas-sensitive layers have been determined. Nanotubular TiO_2 films with a developed surface on the AA surface were obtained by anodic oxidation. Anodizing of metal films was carried out in a fluorine-containing electrolyte based on ethylene glycol with the addition of water. The titanium films were preliminarily deposited by vacuum methods. Nanodispersed ZnO films were obtained by laser pulsed sputtering of a target at a laser power density 20 MW/cm^2 , a pulse duration of $\sim 85 \text{ ns}$, and a pulse repetition rate $\sim (20\text{--}30) \text{ kHz}$. The performance characteristics of the sensor have been determined. There were established the parameters of the gas sensitivity of dual-zone sensors based on received films. There were built the dependences of the sensitivity of the investigated sensors to detectable gas.

Recommendations on application: in industry and in the field of housing and communal services to create more efficient stationary and portable detectors of toxic and explosive gases.

Sphere of application: production of gas sensors.

Научное издание

Денисюк Сергей Валентинович

**ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С НИЗКИМ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЕМ
НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ
ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Подписано в печать **30.12.2021**. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. **1,63**. Уч. изд. л. **1,5**. Тираж 60 экз. Заказ **210**.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/238 от 23.04.2014,

№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014

220013, Минск, П. Бровки, 6.