

08.3

Синтез и хеморезистивная чувствительность к водороду наноструктурированных пленок CuO

© Л.Ю. Федоров^{1,2}, А.В. Ушаков^{1,2}, И.В. Карпов^{1,2}¹ Федеральное исследовательское учреждение Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: 1401-87@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2022 г.

В окончательной редакции 24 мая 2022 г.

Принято к публикации 31 мая 2022 г.

Высокопористые пленки CuO толщиной до 1 μm , состоящие из вертикально ориентированных нанопроволок диаметром ~ 50 nm, были синтезированы в процессе испарения меди в вакуумно-дуговом разряде в аргон-кислородной атмосфере с последующим осаждением на нагреваемые подложки. Фазовый состав и поликристаллическая природа пленок подтверждены методом рентгеновской дифракции. На примере газообразного водорода (H_2) при рабочей температуре датчика 300 °C исследованы сенсорные характеристики пленок CuO. Описан качественный механизм влияния газа на электрические характеристики наноструктурированной пленки CuO.

Ключевые слова: оксид меди, вакуумная дуга, нанопроволоки, газовый сенсор.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.14.52864.19197

Оксиду меди посвящен значительный объем экспериментальных и обобщающих обзорных работ [1–5], описывающих механизм обнаружения различных токсичных газов. В этих работах убедительно демонстрируется поведение оксида меди как полупроводника p -типа, что позволяет применить соответствующую модель сенсорного эффекта при описании экспериментальных результатов.

Действие кондуктометрических газовых датчиков основано на способности адсорбированного на поверхности кислорода воздуха служить акцептором электронов из чувствительного слоя газового сенсора. Это значительно влияет на электрическое сопротивление такого слоя — канала протекания носителей заряда. Модуляция сопротивления канала проводимости позволяет добиться выдающейся чувствительности и селективности.

Многообразие морфологических форм оксида меди позволило создать датчики с низким порогом обнаружения аналитов и высокой стабильностью. Однако имеется лишь ограниченное число работ, посвященных исследованию газовой чувствительности к водороду сенсоров на основе оксида меди. В настоящей работе сообщается об экспериментальных исследованиях резистивного отклика пленки CuO, состоящей из вертикально ориентированных нанопроволок, на газообразный водород (H_2). Это позволит расширить знания о газосенсорном поведении различных морфологических форм оксида меди. При этом достоинством рассматриваемой морфологии является сочетание технологичности получения сенсорного слоя с высокими характеристиками чувствительности.

Предпосылками настоящей работы послужили исследования нанопорошков оксида меди методом импедансной спектроскопии, проведенные ранее авторами [6].

Как выяснилось позднее, значительное изменение электрического сопротивления отожженных на воздухе при 300 °C порошков (по сравнению со значениями для свежеполученных) нельзя объяснить только исключением протонной проводимости.

Формирование пленки CuO происходило в процессе вакуумно-дугового распыления чистой меди в аргон-кислородной атмосфере с последующим осаждением на нагреваемую (400 °C) сапфировую пластину с нанесенными золотыми контактами со встречно-штыревой структурой. Ширина контактов и расстояние между ними составляли 0.5 mm. Схема процесса показана на рис. 1, а [7,8]. Ток дугового разряда составлял 90 A, рабочее давление 80 Pa, система газонапуска обеспечивала подачу реакционного (20 vol.% O_2) и буферного газа (Ar) для осуществления плазмохимических реакций. Время формирования пленки составляло 60 min.

Для мониторинга и регистрации тока сенсорных структур использовался прецизионный источник-измеритель Keithley 2400 с приложением постоянного напряжения 5 V. Для исследования газочувствительных свойств использовались синтетический воздух и газовая смесь его с водородом в установленных концентрациях (100–1000 ppm), которые подготавливались во внешнем объеме. Установление желаемой относительной влажности (40% во всех измерениях) осуществлялось путем смешивания сухого и увлажненного методом барботирования воздуха. Контроль и регулировка потоков при этом осуществлялись посредством гигрометра с емкостным датчиком при температуре в камере 25 °C. Подготовленная газовая смесь направлялась в измерительную камеру объемом 900 cm^3 с установленным в ней экспериментальным сенсором. В свою очередь тестовая камера с сенсором была помещена в камеру вакуумной установки

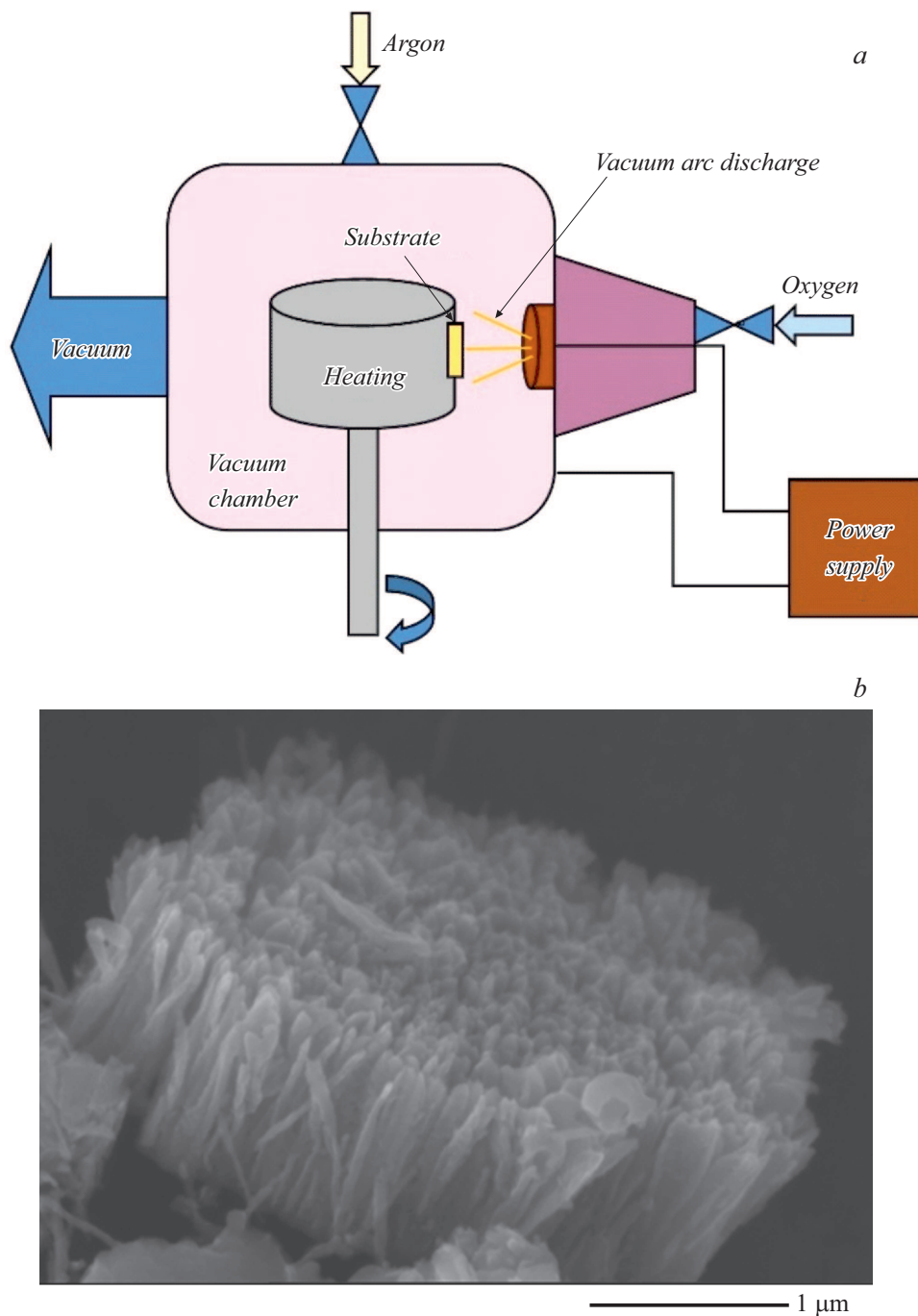


Рис. 1. Схема процесса изготовления экспериментальных образцов (*a*) и СЭМ-изображение фрагмента пленки CuO, отделенной от подложки (*b*).

ННВ-6.6-И1. Скорость форвакуумной откачки подобрана таким образом, чтобы обеспечивался постоянный суммарный поток через газовый сенсор $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ при атмосферном давлении в камере. Время отклика и восстановления определялось как время, за которое происходит 90% изменение сопротивления. Начальная продолжительность времени продувки камеры воздухом без примеси водорода составляла 30 min для стабилизации образцов, а также параметров синтетического воздуха и температуры сенсора.

Рабочая температура подложек в экспериментах поддерживалась на уровне 300°C для интенсификации процессов адсорбции-десорбции газов, а также исключения конденсации влаги, препятствующей доступу к газочувствительной поверхности. Некоторые рассуждения о рабочей температуре сенсора представлены, например, в работах [9,10].

На рис. 1, *b* показано полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображе-

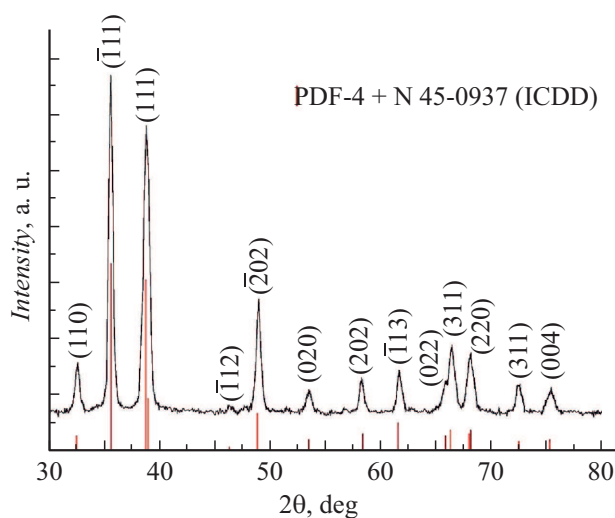


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца пленки CuO. Вертикальные линии указывают на положение и относительную интенсивность дифракционных пиков по данным картотеки ICDD для моноклинной фазы CuO.

ние (Jeol JSM-7001 F), демонстрирующее морфологию высокопористых пленок CuO. Они представляют собой вертикально ориентированные нанопроволоки с длиной до $1\ \mu\text{m}$ и диаметром $\sim 50\ \text{nm}$. Отдельные нанопроволоки растут от подложки с минимальным буферным слоем, также имеющим оксидный состав. Это подтверждает энергодисперсионный анализ верхней и нижней сторон наноструктурированной пленки, а также измерения резистивных характеристик ($\sim 1500\ \Omega$ при 300°C). Присутствие даже тонкого слоя металлической меди снизило бы сопротивление до десятков Ω за счет шунтирования встречно-штыревой структуры.

Проблема применения наноструктур в сенсорных устройствах заключается в регистрации резистивного отклика — формирование токосъемных контактов. В работе столбчатая структура оксида меди расположена таким образом, чтобы обеспечить протекание тока через поверхностный слой отдельных нанопроволок и контакт между соседними нанопроволоками. Благодаря этому обеспечивается хорошая доступность для проникновения газов. И вместе с тем расположение отдельных нанопроволок достаточно плотное для их хорошего электрического контакта друг с другом.

На рис. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма (Bruker D8 Advance, монохроматизированное излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406\ \text{nm}$) образца CuO, отделенного от подложки. Данные подтверждают образование однофазных наноструктур CuO. Также образцы демонстрируют высокую долю кристаллической фазы и не требуют отжига после получения.

Морфологические параметры пленок получены на приборе Meta Sorbi MS. Площадь удельной поверхности, определенная по методу БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) из изотерм низкотемператур-

ной адсорбции-десорбции азота, для образца пленки CuO составила $30\ \text{m}^2/\text{g}$, а пористость — 15%.

На рис. 3 приведена зависимость сенсорного отклика от времени при добавлении газообразного H_2 в раз-

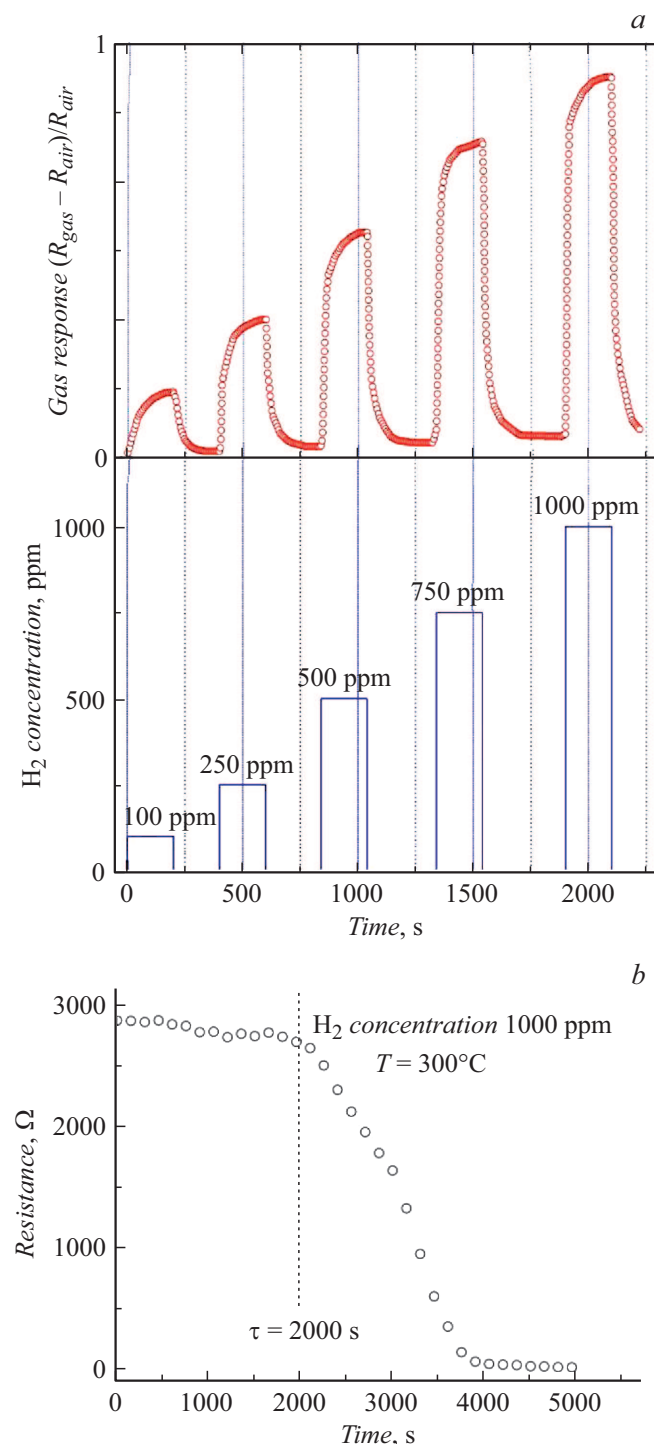


Рис. 3. *a* — динамическая зависимость кондуктометрического сенсорного отклика CuO от концентрации водорода. R_{air} — измеренное электрическое сопротивление чувствительного слоя CuO на воздухе, R_{gas} — при действии исследуемого газа. *b* — временная зависимость сопротивления датчика в водородсодержащей атмосфере.

личной концентрации и рабочей температуре датчика 300°C. Чувствительность сенсора увеличивается пропорционально увеличению концентрации H₂ в камере. Наблюдались изменения базового сопротивления на 15, 33, 54, 76 и 92% при концентрациях 100, 250, 500, 750 и 1000 ppm соответственно. Время отклика сенсора также варьировалось в зависимости от концентрации водорода и находилось в диапазоне 35–10 s для 100–1000 ppm соответственно. Время восстановления линейно возрастало с соответствующим ростом концентрации газообразного водорода и находилось в диапазоне 10–45 s.

Наблюдаемое изменение сопротивления обусловлено модуляцией области поверхностного пространственного заряда при действии газа по следующей схеме [9–11]. Когда датчик расположен на воздухе, O₂(gas) → O₂(ads). Далее физически адсорбированный на поверхности кислород выступает акцептором электронов из пленки CuO, переходя при этом к хемосорбированным отрицательным формам: [O₂(ads) + e⁻] → O₂⁻(ads) или [...] → 2O⁻(ads) (при T = 100–300°C); [...] → O²⁻(ads) при T > 300°C.

В результате этих реакций в поверхностных слоях нанопроволок CuO образуется слой накопления „дырок“, толщина которого (длина Дебая L_D) напрямую связана с количеством хемосорбированного кислорода. Этим слоем в значительной мере определяется электрическое сопротивление оксида.

Как только пленка CuO подвергается воздействию газообразного водорода, он начинает реагировать с адсорбированными на поверхности отрицательными ионами кислорода (O⁻, O²⁻). При этом электроны, полученные ранее кислородом, высвобождаются в CuO. Покрытие нанопроволок поверхностными ионами кислорода уменьшается. В поверхностном слое происходит электрон-дырочная рекомбинация, толщина слоя накопления „дырок“ уменьшается, а электрическое сопротивление возрастает. Важной особенностью такого датчика является присутствие кислорода при нормальных условиях, определяющего нулевую отметку, относительно которой происходит обнаружение водорода.

Наблюдаемый некоторый дрейф базовой линии вызван не до конца обратимым восстановлением базового сопротивления вследствие все возрастающей в процессе эксперимента концентрации H₂. Такое изменение составляло в наших экспериментах не более 7%. Оно может быть связано с не полностью протекающим процессом десорбции вследствие недостаточного временного промежутка между напусками водорода.

Важная особенность чистых восстановительных газов заключается не только в том, что они могут способствовать десорбции кислорода с поверхности чувствительного слоя сенсора, но и в том, что при определенных условиях может происходить химическое восстановление материала сенсора. Поверхностные слои оксида меди могут быть восстановлены в ряду CuO → Cu₂O → Cu со значительным падением электрического сопротивле-

ния сенсора (до ~ 10 Ω). В наших экспериментах по динамической зависимости сенсорного отклика мы не наблюдали такого перколяционного фазового перехода. Вероятно, морфологические особенности исследуемой нами пленки, рабочая температура сенсора и время действия газа в наших экспериментах были недостаточными для восстановления оксида до металлической меди.

Этот эффект начинает проявляться при длительном воздействии водорода. На рис. 3, b представлена временная зависимость сопротивления датчика при действии газовой смеси с содержанием водорода 1000 ppm и рабочей температуре 300°C. Видно, что значительное изменение сопротивления, обусловленное образованием фаз Cu₂O и Cu, начинается через 33 min нахождения сенсора в водородсодержащей атмосфере. Связанное с этим падение сопротивления происходит, несмотря на конкурирующее окислительное действие кислорода, постоянно содержащегося в газовой смеси. Кинетика такой реакции связана с тепловой энергией, которая активирует восстановление CuO, а при более высоких рабочих температурах миграция водорода в объем CuO происходит быстрее [12]. Такое поведение было показано, например, в работе [10] для разветвленных сетей нанопроволок CuO, где эта особенность была использована для повышения селективности датчиков.

Таким образом, в газовом сенсоре описанная в работе морфология обеспечивает доступ кислорода и анализируемого газа к большой площади поверхности CuO при исследовании его газочувствительных свойств. Проникновение газа индуцирует изменение электронной структуры CuO *p*-типа при формировании поверхностных слоев накопления „дырок“. Это приводит к значительной модуляции электрического сопротивления в кондуктометрических измерениях, достигающей 0.92 при концентрации H₂, равной 1000 ppm. В присутствии водорода изменение сопротивления обусловлено понижением дырочной проводимости каждой отдельной нанопроволоки, а вместе с этим и возрастанием контактного сопротивления между соседними нанопроволоками.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ES-2021-0026.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G.C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, C. Gspan, W. Grogger, A. Neuhold, R. Resel, *Sensors Actuators B*, **187**, 50 (2013). DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.034
- [2] O. Lupan, V. Postica, V. Cretu, N. Wolff, V. Duppel, L. Kienle, R. Adelung, *Phys. Status Solidi (RRL)*, **10** (3), 260 (2016). DOI: 10.1002/pssr.201510414

- [3] A. Rydosz, *Coatings*, **8** (12), 425 (2018). DOI: 10.3390/coatings8120425
- [4] S. Steinhauer, *Chemosensors*, **9** (3), 51 (2021). DOI: 10.3390/chemosensors9030051
- [5] G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, O.J. Ilegbusi, L.I. Trakhtenberg, *Sensors Actuators B*, **240**, 613 (2017). DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.007
- [6] A.A. Lepashev, N.A. Drokin, A.V. Ushakov, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, E.P. Bachurina, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29** (14), 12118 (2018). DOI: 10.1007/s10854-018-9319-2
- [7] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepashev, M.I. Petrov, *Vacuum*, **133** (11), 25 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.08.007
- [8] Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Перспективные материалы, № 8, 60 (2017). [L.Yu. Fedorov, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, A.A. Lepashev, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **9** (2), 323 (2018). DOI: 10.1134/S2075113318020107].
- [9] Y.-H. Choi, D.-H. Kim, S.-H. Hong, K.S. Hong, *Sensors Actuators B*, **178**, 395 (2013). DOI: 10.1016/j.snb.2012.12.096
- [10] O. Lupan, V. Postica, N. Ababii, M. Hoppe, V. Cretu, I. Tiginyanu, V. Sontea, Th. Pauporté, B. Viana, R. Adelung, *Microelectron. Eng.*, **164** (10), 63 (2016). DOI: 10.1016/j.mee.2016.07.008
- [11] L.D. Duc, T.L.T. Dang, N. Van Duy, N.D. Hoa, N. Van Hieu, *Physica E*, **58**, 16 (2014). DOI: 10.1016/j.physe.2013.11.013
- [12] J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (35), 10684 (2003). DOI: 10.1021/ja0301673