

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРЫ С ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ СЛОЕМ  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯГорох Г.Г.<sup>1</sup>, Таратын И.А.<sup>2</sup>, Федосенко В.С.<sup>1</sup>, Эм М.<sup>1</sup>, Реутская О.Г.<sup>2</sup>,<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск

*Представлены результаты практических испытаний малоомощных тонкопленочных газовых микросенсоров, изготовленных на подложках из нанопористого анодного оксида алюминия. Благодаря оригинальной конструкции и наноструктурированным газочувствительным слоям  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  датчики имели низкое энергопотребление и высокую чувствительность к 10 ppm  $\text{H}_2$  и 10 ppm CO. Датчики продемонстрировали высокие эксплуатационные характеристики; в частности, энергопотребление при измерениях не превышало 30–40 мВт, максимальная чувствительность по CO достигала 350 %, а по  $\text{H}_2$  до 140 %, время отклика составляло не более 10–15 с, а время регенерации – не более 20–25 с, высокая воспроизводимость измерений и стабильность работы, дрейф газочувствительных слоев составляет 3–5 % за несколько месяцев.*

Для улучшения основных характеристик сенсоров применяют специальные подходы. Для повышения чувствительности сенсоров используют сложные композиции оксидов металлов и специальные методы их нанесения [1]. Для повышения селективности сенсоров используют нанопорошки и наноструктурированные пленки оксидов металлов [2]. Зачастую улучшение одних параметров приводит к ухудшению других, например, увеличение площади газочувствительного слоя приводит к росту тепловых потерь и уменьшению времени отклика [3]. На практике было найдено решение, предложено в качестве основы для размещения конструктивных элементов использовать подложки из анодного оксида алюминия (ПАОА) [4]. Уникальная структура АОА, представляющая собой регулярную упорядоченную матрицу гексагонально упакованных оксидных ячеек с цилиндрическими порами, расположенными в центре, позволяет наноструктурировать газочувствительные пленки и многократно увеличивать их активную поверхность, тем самым повышая чувствительность и селективность сенсоров [5], а объемная пористость позволяет существенно снизить тепловые потери и потребляемую мощность [6]. Кроме этого, наноструктурированная поверхность АОА обеспечивает высокую адгезию платины к подложке при достаточной электропроводности и хорошее согласование термомеханических свойств платинового нагревателя с материалом газочувствительного слоя [7]. В данной статье представлены результаты практических испытаний прототипов химических сенсоров, изготовленных на нанопористых ПАОА.

При разработке конструкции тонкопленочного сенсора на ПАОА были учтены их термомеханические параметры и особенности теплопроводности в перпендикулярном и тангенциальном направлениях относительно поверхности [8]. На основании расчетов для минимизации тепловых потерь определены размеры элементов конструкции хеморезистивного сенсора. На кристалле размером  $1,35 \times 1,35$  мм с одной стороны расположен нагреватель в виде трехконтурного меандра размером  $210 \times 130$  мкм, вдоль которого с зазором 20 мкм расположены прямоугольные сквозные окна в подложке размерами  $100 \times 500$  мкм. Такая форма нагревателя с шириной проводников 24 мкм обеспечивает равномерный нагрев центральной части кристалла при минимальных энергозатратах [9].

Внешние электроды сенсора размером  $170 \times 250$  мкм размещены по диагонали на противоположных сторонах кристалла. На противоположной стороне кристалла, в центральной части, расположен измерительный элемент в виде встречно-штыревого конденсатора с одним центральным электродом. По внешним размерам сигнальный элемент строго совмещен с нагревателем. Ширина платинового проводника составляет 24 мкм, а зазор между электродами – 33 мкм. Информационные электроды к чувствительному слою расположены над электродами к нагревателю, а внешние контактные площадки размещены зеркально относительно внешних контактов к нагревателю. Расстояние между контактными площадками составляет 1065 мкм, а размер контактных площадок –  $250 \times 170$  мкм.

ПАОА изготавливали путем двухстадийного анодирования заготовок из алюминия в щавелевоксидом элеткролите согласно методике подробно описанной в [10]. Далее на подложку с двух сторон методом магнетронного напыления наносили платину толщиной 300 нм. Затем проводили двухстороннюю фотолитографию, на одной стороне ПАОАС методом плазмохимического травления платины формировали топологию нагревателя, а на обратной стороне — измерительные электроды и внешние контактные площадки. Разделение ПАОА на отдельные кристаллы заданного размера и формирование сквозных отверстий в ААС осуществляли одновременно методом жидкостного травления ПАОА в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (50 мас. %) при температуре  $50^\circ \text{C}$  в течение 5 мин.

В качестве газочувствительных слоев использовали бинарный металлооксидный композит, широко применяемый в хеморезистивных сенсорах  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$  [11]. Для получения индий-галлиевых оксидных пленок сначала готовили растворы нитратов этих металлов путем растворения 10 г  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  в 20 мл деионизированной воды и 30 г  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  в 20 мл деионизированной воды. Растворы смешивали, и проводили осаждение гидроксидов индия и олова водным раствором  $\text{NH}_3$  (30% масс.) до  $\text{pH} = 7,5$ . Коллоидный раствор гидроксидов, полученный после очистки от электролитов центрифугированием и химической активации в ультразвуковой ванне (2 мин), наносили дозами по 2 мкл на поверхность измерительных электро-

дов при 70 °С. Каждый нанесенный слой выдерживали при этой температуре в течение 20 с. Для получения однородных газочувствительных пленок достаточной толщины ( $\approx 1$  мкм) наносили до 5 слоев, после чего кристаллы отжигали в муфельной печи при 700 °С в течение 40 мин. После нанесения газочувствительного слоя на измерительный элемент кристалл датчика приваривался платиновой проволокой диаметром 30 мкм в корпус ТО-6, на который надевался газопроницаемый колпачок.

Исследовательские испытания сенсоров проводились путем регистрации низких концентраций, наиболее часто используемых для этих целей газов – водорода и оксида углерода. Отклик химического сенсора на  $H_2$  и  $CO$  изучался при значениях потребляемой мощности в диапазоне от 25 до 120 мВт, что обеспечивало температуру нагрева чувствительного элемента в диапазоне от 200 до 450 °С. Исследование характеристик химических сенсоров проводилось с использованием экспериментального стенда, состоящего из газового баллона ГСО ПГС, редуктора БКО-25-МГ, газосмесительного узла EASTGAS, измерителей температуры и влажности TESTO 625 и расходомера газа. Газом-разбавителем служил очищенный воздух. Непосредственные измерения параметров датчиков проводились в составе модуля управления и первичной обработки, состоящего из блока питания Keysight N5752A, цифрового мультиметра Keysight 34470A, нормирующего усилителя и микроконтроллера, обеспечивающего сбор, усиление и передачу оцифрованного сигнала (UART – Universal Asynchronous Receiver-Transmitter), а также отображение выходного сигнала на мониторе компьютера. Сенсорный отклик ( $\Delta R = R_{Gas} - R_{Air}$ ) определялся как разница между сопротивлением датчика при воздействии активного газа ( $R_{Gas}$ ) и сопротивлением датчика на воздухе ( $R_{Air}$ ) при том же значении мощности нагревателя. Чувствительность датчика рассчитывалась как  $S = R_{gas}/R_{air} \times 100 \%$ .

До проведения испытаний были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) и зависимости температуры чувствительного элемента от рассеиваемой мощности на нагревателе. Сопротивление нагревателей в отобранных для проведения испытаний сенсорах составляло  $15,6 \pm 0,8$  Ом. Испытания сенсоров при нагреве проводились без газочувствительного слоя, разброс параметров измерений не превышал 3 %. На рисунке 1а представлена ВАХ нагревателя на подложке из АОА, а на рисунке 1б – зависимость температуры на чувствительном элементе от рассеиваемой мощности на нагревателе.

При комнатной температуре на воздухе сопротивление на измерительных контактах сенсорах составляло около 6,5 кОм. При включении нагревателя сопротивление при 100° С составило около 5 кОм, а при 400° С уменьшилось до 1,5 кОм. Разброс сопротивления на всех исследуемых сенсорах не превышал 3–4 %. На рисунке 2а представлена температурная зависимость газочувствительного слоя  $In_2O_3-Ga_2O_3$ . На сенсорах определяли их чувствительность к воздействию 10ppm  $H_2$  и 10 ppm  $CO$  в течение 40–70 с.

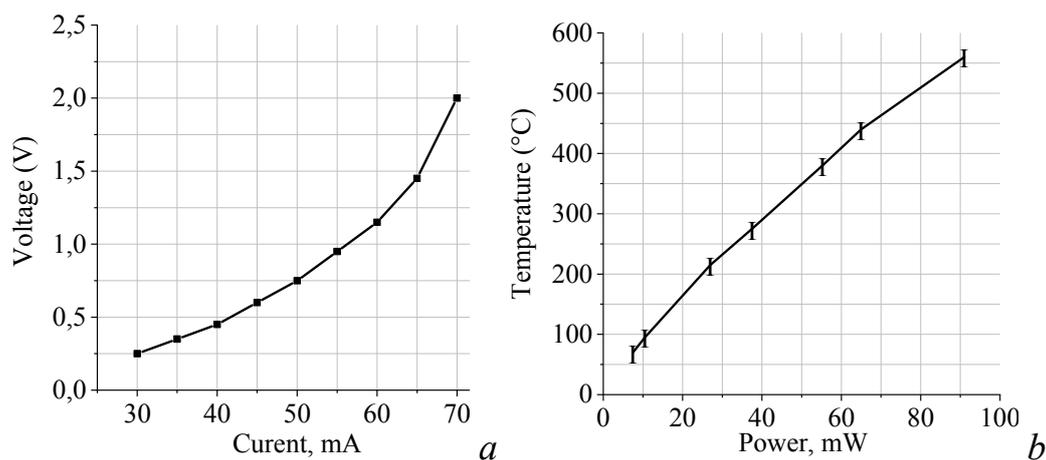


Рис. 1. ВАХ нагревателя на подложке из АОА (а), зависимость температуры от рассеиваемой мощности на нагревателе (б)

На рисунке 2б представлены зависимости чувствительности сенсоров с индий-галлиевым газочувствительным слоем от времени воздействия 10 ppm H<sub>2</sub> при разных температурах. Максимальная чувствительность 143 % при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> в течение 50 с зарегистрирована при мощности на нагревателе 23 мВт, что соответствовало температуре нагрева газочувствительного слоя около 200° С (рис. 2б, кривая 1). При 150° С в течение 35 с чувствительность достигла чуть более 127 % (рис. 2б, кривая 2), а при 120° С в течение 20 с чувствительность составила всего 107%, и при дальнейшем воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> в течение 60 с не превысила 108% (рис. 2б, кривая 3). Время возврата при воздействии водорода уменьшалось с ростом температуры газочувствительного слоя и составляло 30, 20 и 15 с для 120 С, 150 С и 200° С, соответственно.

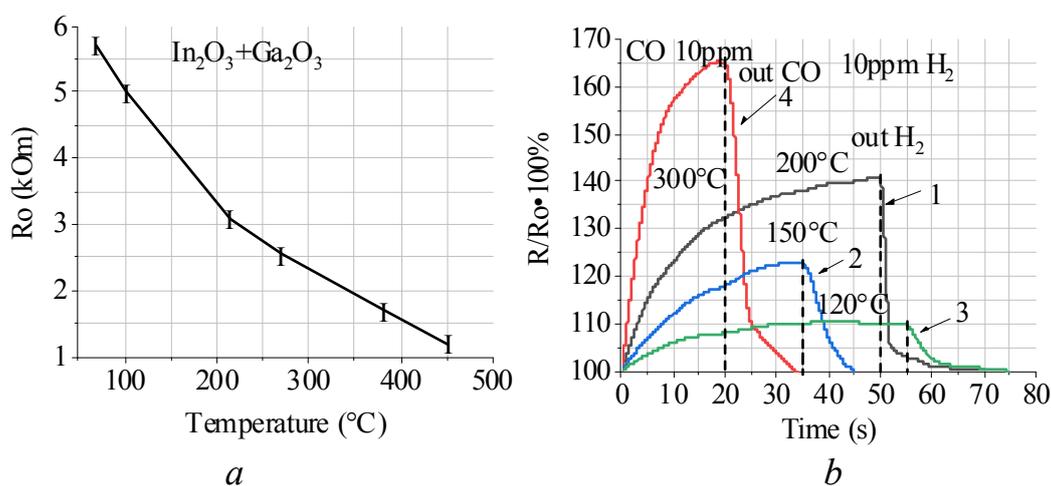


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления газочувствительного слоя In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а); Зависимости чувствительности сенсора от времени: 1 — при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> при температуре 200° С; 2 – при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> при температуре 150° С; 3 – при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> при температуре 120° С; 4 – при воздействии 10 ppm CO при температуре 300° С (б)

При воздействии 10 ppm CO на газочувствительный слой на основе смеси оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$  чувствительность 167% была достигнута в течение 20 с при мощности на нагревателе 42 мВт, что соответствовало температуре около 300 °С. Время возврата составило 20 с. Из полученных зависимостей следует, что на чувствительность сенсора на основе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$  при воздействии водорода и монооксида углерода с концентрацией 10 ppm решающее влияние оказывает температура, при этом скорость реакции на воздействие CO и зависимость чувствительности к CO от температуры имеет ярко выраженный характер.

Проведенные испытания газовых хеморезистивных сенсоров, изготовленных на нанопористых ПАОА с газочувствительным слоем  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ , показали в целом высокие функциональные характеристики. Оригинальная конструкция сенсоров обеспечивала быстрый и равномерный нагрев газочувствительного слоя с минимальными потерями и рассеиванием тепла в процессе измерений. Это явилось отличительной особенностью данного типа сенсоров – низким энергопотреблением в процессе измерений (не более 30-40 мВт) и высокой стабильностью работы во времени. Технологическим достоинством является интегральный способ изготовления кристаллов на ПАОА, высокая адгезия платиновых проводников к пористой подложке, простота приготовления и нанесения газоочистительных слоев разного состава, равномерность пленок по толщине и воспроизводимость по составу и свойствам. Микроэлектронное технологическое производство обеспечило воспроизводимость параметров кристаллов и сенсоров в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ РБ на 2021–2025 г. «Фотоника и электроника для инноваций» (задание № 3.07).

### Литература

1. Comini E. Metal oxides nanowires chemical/gas sensors: recent advances // *Materials Today Advances*. – 2020. –V. 7, – 100099. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100099>
2. Korotcenkov G. Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations. Part 1: 1D and 2D Nanostructures // *Nanomaterials*. –2020. 10, 1392. <https://doi.org/10.3390/nano10071392>.
3. Younes R., Lakkis S., Alayli Y., Sawan M. Review of Recent Trends in Gas Sensing Technologies and Their Miniaturization Potential // *Sensor Review* – 2014. –Vol. 34 – No. 1 – P. 24-35. <https://doi.org/10.1108/SR-11-2012-724>.
4. Gorokh G.G., Zakhlebayeva A.I., Belahurau Y.E., Khatko V.V., Taratyn I.A. Chemical gas sensors on the nanoporous anodic alumina substrate // *J. Nano Microsyst. Technol.* –2014. 9.–С. 45–51.
5. Khatko V., Mozalev A., Gorokh G., Solovei D., Gispert Guirado F., Llobet E., Correig X. Evolution of Surface Morphology and Crystal Texture of  $\text{WO}_3$  Layers Sputtered onto Si-Supported Nanoporous Alumina Templates // *Jo-*

urnal of The Electrochemical Society. – 2008. – 155. K116–K123. <https://doi.org/10.1149/1.2918902>.

6. Gorokh, G.; Zakhlebayaeva, A.; Taratyn, I.; Lozovenko, A.; Zhyllinski, V.; Iji, M.; Fedosenko, V.; Taleb, A.A Micropowered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and  $\text{Sn}_x\text{Bi}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$  Nanocomposite. *Sensors* 2022, 22, 3640. <https://doi.org/10.3390/s2210364026>.

7. Gorokh G., Zakhlebayaeva A., Taratyn I., Lozovenko A., Zhyllinski V., Iji M., Fedosenko V., Taleb A. A Micropowered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and  $\text{Sn}_x\text{Bi}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$  Nanocomposite // *Sensors* – 2022. – 22, – P. 3640. <https://doi.org/10.3390/s2210364026>.

8. Belahurau Y.A., Khatko V.V., Gorokh G.G., Zakhlebayaeva A.I., Reutskaya O.G., Taratyn I.A. Low-power gas sensor on nanostructured dielectric membrane // *J. Nano Microsyst. Tech.* – 015.– 6. – P. 34–42.

9. Gorokh G., Taratyn I., Fiadosenka U., Reutskaya O., Lozovenko A. Heater Topology Influence on the Functional Characteristics of Thin-Film Gas Sensors Made by MEMS-Silicon Technology // *Chemosensors*. – 2023.– 11. – 443. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11080443>.

10. Taratyn I.A., Reutskaya O.G., Gorokh G.G., Serdyuk I.V., Fedosenko V.S. Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and  $\text{H}_2$  // *Devices and Methods of Measurements*. – 2024. – 15 (1). – P. 18-29. (In Russ.) <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29>.

11. Yakovlev N.N., Almaev A.V., Nikolaev V.I., Kushnarev B.O., Pechnikov A.I., Stepanov S.I., Chikiryaka A.V., Timashov R.B., Scheglov M.P., Butenko P.N., Almaev D.A., Chernikov E.V. Low-resistivity gas sensors based on the  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mixed compounds films // *Materials Today Communications*. – Vol. 34. – 2023. – P. 105241. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105241>.

THIN-FILM SENSORS WITH A GAS-SENSITIVE LAYER  
OF  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ON A SUBSTRATE OF ANODIC ALUMINA  
*Gorokh G.<sup>1</sup>, Taratyn I.<sup>2</sup>, Fiadosenka U.<sup>1</sup>, Em M.<sup>1</sup>, Reutskaya O.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>2</sup>Belarusian National Technical University, Minsk

*The results of practical tests of low-power thin-film gas microsensors manufactured on nanoporous anodic alumina substrates are presented. Due to the original design and the nanostructured  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  gas-sensitive layers, the sensors had low power consumption and a high sensitivity to 10 ppm  $\text{H}_2$  and 10 ppm CO. Sensors demonstrated high performance; in particular, the energy consumption during measurements did not exceed 30–40 mW, the maximum sensitivity for CO reached 350 %, and for  $\text{H}_2$  up to 140 %, the response time was no more than 10 – 15 sec., and the regeneration time – no longer than 20–25 sec., high measurement reproducibility and operation stability, the drift of gas-sensitive layers was 3–5 % over several months.*