

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИДА ЦИНКА С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Мятеж К.В., студент гр.242701

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Чубенко Е.Б. – д-р. физ.-мат. наук

Комбинацией методов золь-гель и гидротермального осаждения на поверхности подложек монокристаллического кремния получены наноструктурированные покрытия из оксида цинка с восстановленными на их поверхности по реакции серебряного зеркала наночастицам серебра. Установлено, что оптимальной температурой для формирования гидротермальным методом массива наностержней в использованном щелочном растворе является 80 °С. Показано, что для получения равномерного слоя наночастиц металла, не образующих сплошную пленку, процесс восстановления серебра должен проводиться в течение 8–15 минут. Полученные покрытия из оксида цинка с повышенной за счет наноструктурирования удельной площадью поверхности и сенсibilизированные наночастицами серебра являются перспективной основой для создания газовых сенсоров и других электронных приборов на оксидных полупроводниках.

Современные потребности промышленности и экологии стимулируют исследования в области высокочувствительных газовых сенсоров, среди которых благодаря простоте и доступности особое место занимают резистивные датчики на основе оксидов металлов [1–5]. Однако их применение ограничено высокой рабочей температурой, недостаточной селективностью и химической нестабильностью [3–5]. Это приводит к необходимости модификации чувствительных слоев газовых сенсоров на их основе путем легирования, наноструктурирования, сенсibilизации и использованию оптической активации [5–8]. Оксид цинка (ZnO) в настоящее время активно исследуется в качестве материала для газовых сенсоров [1, 5, 8–11]. Он обладает уникальным сочетанием физико-химических свойств и может быть получен широким набором лабораторных и промышленных методов [12]. Для увеличения площади эффективной поверхности ZnO обычно используется в виде наноструктурированных покрытий, состоящих из массива наностержней или наностолбиков, однако получение конкретных морфологических форм ZnO определяется широким набором различных факторов. Поэтому в настоящей работе было проведено исследование процесса формирования массивов наностержней ZnO гидротермальным осаждением на поверхности зародышевого слоя ZnO, нанесенного на поверхность подложки монокристаллического кремния золь-гель методом, с целью получения покрытий с развитой морфологией, подходящих для использования в качестве функциональных слоев в газовых сенсорах. Также исследованы закономерности формирования наночастиц серебра (Ag) на поверхности массивов наностержней ZnO для сенсibilизации поверхности и повышения эффективности детектирования газов.

В качестве исходной подложки для формирования покрытий из ZnO были использованы пластины монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01 (111). Формирование зародышевого слоя ZnO проводилось золь-гель методом из золя на основе ацетата цинка, изопропилового спирта и моноэтаноламина, который наносился на поверхность подложки методом центрифугирования с последующим отжигом при температуре 450 °С на воздухе. Функциональный слой ZnO формировался методом гидротермального осаждения в щелочном растворе на основе гидроксида натрия и нитрата цинка в автоклаве при температуре 80–140 °С. Формирование слоя Ag на поверхности функционального слоя ZnO проводилось по реакции серебряного зеркала из раствора на основе нитрата серебра с выдержкой в течение 5–20 мин.

В результате проведенных исследований было определено, что оптимальная температура для проведения гидротермального осаждения – 80 °С. При большей температуре в щелочном растворе возможно травление исходной кремниевой подложки и зародышевого слоя. При меньшей температуре процесс гидротермального осаждения не протекает. В свою очередь, осаждение Ag по реакции серебряного зеркала при длительности процесса 7–8 мин не приводит к видимым изменениям на поверхности образца. А при продолжительности процесса осаждения более 20 мин образующаяся пленка Ag уже становилась сплошной. Поэтому для получения массива наночастиц металла на поверхности функционального слоя ZnO время осаждения было ограничено диапазоном от 8 до 15 мин.

Полученный зародышевый слой ZnO (рисунок 1, а) представляет собой равномерную пленку толщиной 70 нм и состоит из частиц квазисферической формы эквивалентным диаметром 20–50 нм. После гидротермального осаждения на поверхности зародышевого слоя формируется слой наностержней толщиной 1,2–1,9 мкм (рисунок 1, б). Диаметр отдельных наностержней составляет от 30 до 50 нм. Согласно данным рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии они содержат приблизительно 50 ат.% цинка и кислорода, что указывает на образование ZnO стехиометрического состава. Поперечное сечение наностержней близко к шестигранной форме, характерной для кристаллического ZnO с гексагональной кристаллической решеткой. В результате восстановления Ag

в течение 10 мин на функциональном слое ZnO на электронных фотографиях поверхности и поперечного скола частицы Ag практически не видны (рисунок 1, в). Увеличение продолжительности процесса восстановления металла до 13 мин привело к образованию наночастиц Ag квазисферической формы эквивалентным диаметром 50–120 нм. Они равномерно распределены на внешней поверхности функционального слоя ZnO, но не образуют сплошную пленку. Глубина проникновения отдельных наночастиц составляет приблизительно на половину толщины слоя ZnO.

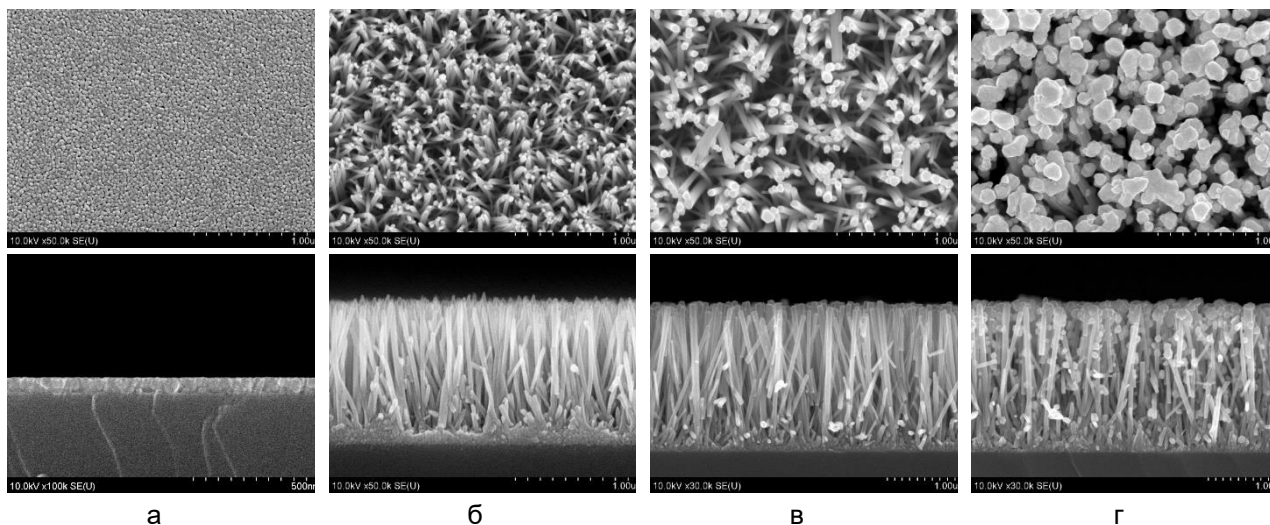


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности и поперечного скола подложек на различных этапах формирования функционального слоя ZnO с наночастицами Ag: зародышевый слой, нанесенный золь-гель методом (а), сформированный гидротермальным методом функциональный слой ZnO (б), функциональный слой ZnO после 10 мин осаждения Ag (в), функциональный слой ZnO после 13 мин осаждения Ag (г)

Таким образом, показана возможность формирования на поверхности стандартных для микроэлектронного производства подложек монокристаллического кремния наноструктурированных покрытий из ZnO комбинацией золь-гель и гидротермального методов осаждения, с сенсибилизирующим слоем Ag, полученным по реакции серебряного зеркала. Показано, что для осаждения массива наностержней ZnO гидротермальным методом оптимальным значением температуры использованного щелочного раствора является 80 °С. При данной температуре не происходит травление исходной кремниевой подложки и образуется слой ZnO с высокой удельной площадью поверхности. Для формирования наночастиц Ag по реакции серебряного зеркала оптимальная продолжительность процесса находится в пределах от 8 до 15 мин. При таких условиях образуется равномерный массив не смыкающихся между собой наночастиц металла. Полученные покрытия являются перспективными для создания сенсибилизированных газовых сенсоров с оптической активацией и других электронных устройств на основе ZnO.

Авторы выражают благодарность Жигулину Д.В. за помощь в проведении исследований методом растровой электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, а также Янушкевичу К.О. за помощь в подготовке образцов. Исследования проводились в рамках задания ГПНИ Республики Беларусь «Фотоника и микроэлектроника», ГБЦ 26-3008.

**Список использованных источников:**

1. Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors / Y. Kang [et al.] // *Solid State Ionics*, 2021. – P. 115544.
2. Formaldehyde detection: SnO<sub>2</sub> microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity / Y. Li [et al.] // *Sens. Actuators, B*, 2017. – P. 264-273.
3. Hydrothermal synthesis of p-type nanocrystalline NiO nanoplates for high response and low concentration hydrogen gas sensor application / U.T. Nakate [et al.] // *Ceram. Int.*, 2018. – P. 15721-15729.
4. Excellent room temperature ammonia gas sensing properties of n-MoS<sub>2</sub>/p-CuO heterojunction nanoworms / S. Sharma [et al.] // *Sens. Actuators, B*, 2018. – P. 499-507.
5. Review – semiconductor materials and devices for gas sensors / P. Raju, Q. Li // *J. Electrochem. Soc.*, 2022. – P. 057518.
6. Au sensitized ZnO nanorods for enhanced liquefied petroleum gas sensing properties / U.T. Nakate [et al.] // *Appl. Surf. Sci.*, 2016. – P. 224-230.
7. Modeling and simulation of a MOSFET gas sensor with platinum gate for hydrogen gas detection / M. Safari [et al.] // *Sens. Actuators, B*, 2009. – P. 1-6.
8. High-performance hydrogen gas sensor based on Ag-incorporated ZnO nanoparticles / R. Torkamani [et al.] // *Sci. Rep.*, 2025. – P. 38390.
9. Fabrication of ZnO nanoparticles modified by uniformly dispersed Ag nanoparticles: enhancement of gas sensing performance / S. Wang [et al.] // *ACS Omega*, 2020. – P. 5209-5218.
10. Газовые сенсоры из оксида цинка / В. М. Арутюнян // *Известия НАН Армении, Физика*, 2020. – С. 501-518.
11. Газовые сенсоры на основе наностержней оксида цинка с коллоидными квантовыми точками / А.Э. Шепелева [и др.] // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*, 2023. – С. 264-268.
12. Zinc oxide – from synthesis to application: a review / A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski // *Materials*, 2014. – P. 2833-2881.