

Газочувствительность пленок графена на полуизолирующем SiC к NO₂ и парам C₂H₅OH

А.М. Светличный, М.Н. Григорьев, Л.А. Светличная, М.В. Демьяненко, И.Л. Житяев

Определение малых концентрации различных газов является важной задачей как для экологии, так и для промышленности. В настоящее время широко распространенными являются датчики на основе полупроводниковых оксидов металлов [1–4]. Однако, несмотря на ряд достоинств, низкая стоимость изготовления, простота конструкции, указанные сенсоры имеют относительно низкую чувствительность, селективность, потребляют значительную энергию, необходимую для подогрева сенсора [5–6]. Чувствительность таких датчиков ограничена флуктуациями, обусловленными тепловым движением зарядов и дефектов, в результате чего присутствует высокий уровень шума. Поэтому актуальным является поиск новых материалов, расширяющих возможности газочувствительных сенсоров. Одним из возможных решений данной проблемы является использование графена в качестве газочувствительного слоя датчика. На данный момент существует несколько методов получения пленок графена: механическое отслаивание, химическое отслаивание, химическое отслаивание и восстановление оксида графена, химическое осаждение из газовой фазы, термическое разложение карбида кремния в вакууме. Последний метод считается одним из перспективных для промышленного производства, поскольку пленки графена могут быть получены на всей поверхности подложки. Важным является также то, что пленка графена в этом случае является продолжением структуры подложки, за счет чего достигается высокая адгезия к карбиду кремния.

Принцип работы графенового сенсора, как и традиционных газовых сенсоров резистивного типа, основан на изменении электрической проводимости при адсорбции молекул газа. Отличительной особенностью

графена является существенно низкий уровень шума, что позволяет регистрировать газы с низкими концентрациями. Наличие развитой поверхности по отношению к объему за счет моноатомного слоя графена делает его перспективным материалом в качестве чувствительного элемента датчиков. Известно небольшое количество работ по исследованию газочувствительности графена к некоторым газам. Показано, что параметры газочувствительного слоя, существенно зависят от условий его получения и качества пленок [7,8].

В работе исследуются образцы графена на карбиде кремния полученные методом термического разложения карбида кремния в вакууме. В процессе исследований был определен оптимальный режим получения пленок, который заключался в 2х часовом отжиге в вакууме при температуре 900°C и 20 мин отжиг при 1300 °C при давлении 10^{-3} Па [9].

Необходимый топологический рисунок графена на полуизолирующем карбиде кремния был получен виде змейки с помощью нанесения до отжига защитной пленки оксида алюминия, под которой, в процессе отжига, графен не образуется. Контакты к полученным пленкам были получены напылением Cr–Cu–Cr в едином вакуумном цикле.

В работе исследовалась чувствительность пленок графена к газу NO₂ и парам C₂H₅ОН в зависимости от температуры. Эксперименты проводились на стенде для измерения газочувствительности, состоящим из кварцевого цилиндра закрытого заглушками по бокам, с отверстиями для введения и удаления газа и выводами контактов нагревателя, термопары и самого сенсора. Величина сопротивления и ЭДС – термопары контролировалась с помощью мультиметра АК ИП 137 – 78/1.

Чувствительность сенсора определялась с помощью уравнения (1), где R₀ – начальное значение сопротивления, R – текущее значение сопротивления.

$$S = \frac{(R_0 - R)}{R} \times 100\% \quad (1)$$

После каждой серии напуска газа, сенсоры нагревались для десорбции газов, с поверхности графена, затем охлаждались до 25°C, чтобы убедиться, что

начальный уровень сопротивления получен.

На рис.1 показаны результаты чувствительности к NO_2 . Самая большая величина чувствительности сенсора была установлена для NO_2 , что объясняется его высокой химической активностью. Время отклика для NO_2 составило 60 сек., время восстановления 130 сек.

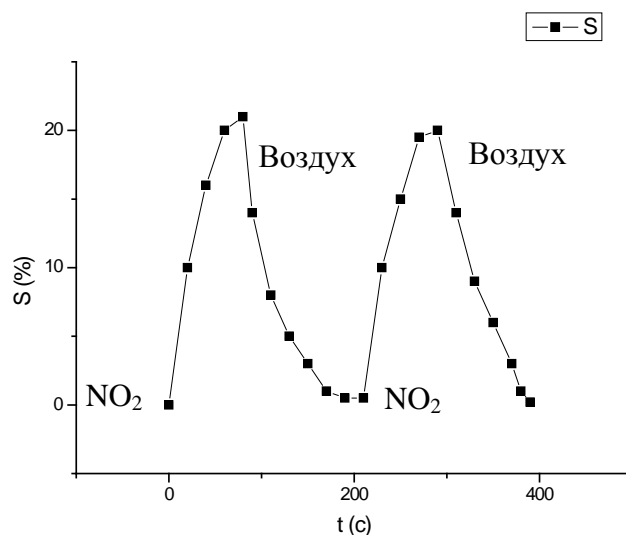


Рис. 1. Чувствительность к NO_2 при концентрации 50 ppm.

На рис.2 показаны результаты чувствительности к парам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Исследования при концентрации 100 ppm. Время отклика и время восстановления оказалось одинаковым и равным 100 сек, а чувствительность составила 4,5%.

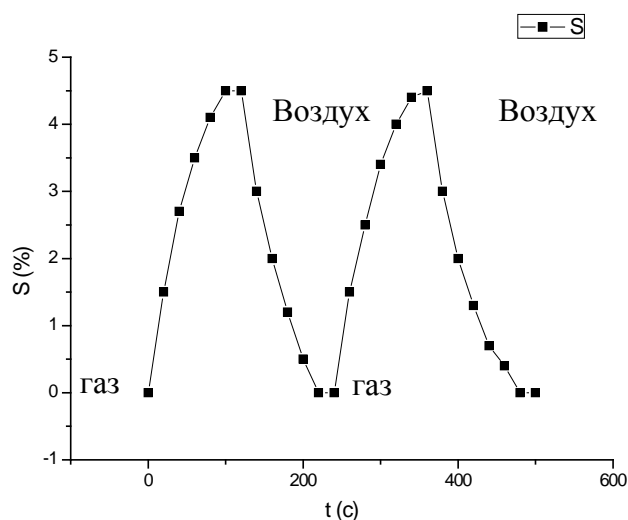


Рис. 2. Чувствительность к парам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при концентрации 100 ppm.

Для десорбции молекул газа необходимо осуществлять нагрев пленок графена. Температура нагрева прямо пропорциональна энергии связи молекул газа с пленкой [10].

На рис.3 показаны результаты исследований зависимости процесса десорбции от температуры. Экспериментально установлено что для NO_2 десорбция начинает происходить при температуре 60°C , с ростом температуры уменьшается время восстановления, которое достигает своего минимума при температуре 110°C и при дальнейшем росте температуры не изменяется. Для паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ десорбция начинается при температуре 40°C , время восстановления достигает минимума при 90°C и не изменяется при дальнейшем увеличении температуры.

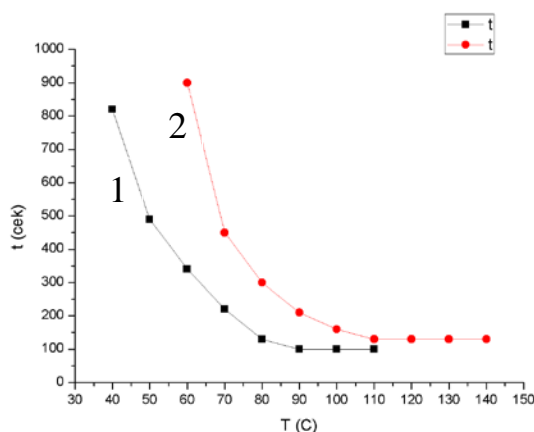


Рис. 3. Время восстановления при разных температурах; 1 – для паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 – для NO_2 .

Выполненные исследования позволили установить оптимальные температуры десорбции для NO_2 и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которые равны 110°C и 90°C соответственно. Определен режим получения пленок графена на карбиде кремния с наилучшими газочувствительными характеристиками. Полученные значения времен отклика и восстановления для исследованных газов позволяют сделать вывод, что графен является одним из перспективных материалов для газочувствительных сенсоров. Результаты данных исследований можно использовать при разработке графеновых газочувствительных сенсоров.

Литература:

1. Кравченко Е.И. Петров В.В. Стегленко Д.В. Бычкова А.С. Исследование свойств газочувствительных материалов состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$, используемых в сенсорах газов мультисенсорной системы мониторинга атмосферного воздуха [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012. – №4. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1345> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
2. Бутурулин А.И. и др. Газочувствительные датчики на основе металлооксидных полупроводников [Текст] // Зарубежная электронная техника, 1989. – №10. – С.3–38.
3. Моисеева Т. А. , Мясоедова Т.Н., Петров В.В. , Кошелева Н.Н. Разработка газочувствительного элемента на основе пленок оксидов меди для датчика аммиака [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012. – №4. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1347> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
4. Арутюнян В.М. Микроэлектронные технологии – магистральный путь для создания химических твердотельных сенсоров [Текст] // Микроэлектроника, 1991. – №4. – С.337–355.
5. Евдокимов А.В. и др. Микроэлектронные датчики химического состава газов [Текст] // Зарубежная электронная техника, 1988. – №2. – С.3–39.
6. Фрайден, Дж. Современные датчики. Справочник [Текст] / Дж. Фрайден. – М.: Техносфера, 2006. – 588 с.
7. Pearce R., et al., Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO_2 detection [Text] // Sens. Actuators B: Chem., 2011. – №5. – P.768–771.
8. Ko G. et al. Graphene – based nitrogen dioxide gas sensors [Text] // Current Applied Physics, 2010. – №10. – P. 1002–1004.

9. Лебедев и др. Формирование наноуглеродных пленок на поверхности SiC методом сублимации в вакууме [Текст] // Физика твердого тела, 2009. – №4. – С.452 –454.
10. Волькенштейн Ф.Ф. Электроны и кристаллы [Текст] / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1983. – 128 с.