Спрей піроліз як технологія отримання багатошарових елементів приладних структур для сенсорної електроніки

Семененко М.О.

[semenenko\_myk@ukr.net](mailto:semenenko_myk@ukr.net)

Для синтезу тонких плівок доступні численні методи, включаючи золь-гель покриття зануренням, розкладання органічних металів, реактивне напорошення, радіочастотне магнетронне напорошення та піроліз з розпиленням - спрей піроліз. Більшість з цих методів, подібних до напорошення, лазерна абляція, молекулярно променева епітаксія, напорошення хімічним випаровуванням, атомно пошарова епітаксія потребують вартісного обладнання, що призводить до здорожчання продукції наукових експериментів. Вимоги до технології напорошення тонких плівок полягають не лише бути ефективними, а, й, звісно ж, економічно обгрунтованими в тій мірі, щоб виробничні витрати були мінімальними. Хімічні методи, які базуються на прекурсорних розчинах відповідають вимогам кошторисної ефективності при виготовленні тонких плівок. Найбільш популярні технології в цьому сегменті – це: спрей-піроліз; золь-гель; спін та покриття глибоким зануренням (dip-coating). Серед цих методів отримання багатошарових тонкоплівкових структур, спрей піроліз є одним із найзручніших через його простоту, нижчу вартість обладнання, легкість додавання легуючих елементів. Цим методом вдається отримувати ідеальні покриття на різноманітних підкладках різної площі зі стехіометрією та унікальним утворенням фаз. Також легше контролювати та модифікувати властивості плівки для бажаного застосування шляхом зміни хімічного складу робочого розчину та параметрів напорошення, таких як відстань від сопла екструдера до підкладки, експозиція, температура підкладки та тиск газу носія. Всі інші методи втрачають свої переваги завдяки серйозним обмеженням та специфічним вимогам, які накладаються на матеріал чи підкладинку для напорошення.

Up to now there are a number of different gas sensor technologies for different gasses detection – semiconductor gas sensor, catalytic gas sensor, electrochemical gas sensor, optical gas sensor and acoustic gas sensor [1-3]. The performance characteristic of every sensor is based on its selectivity, sensitivity, detection limit, response time and recovery time.

In catalytic sensors (pellistor type and thermoelectric type) metal oxides and their compounds are used to obtain catalytic combustion process. In particular sensor with chromium metal (thermoelectric type) showed good selectivity to acetone as low as 28 ppm and was found to be selective towards acetone gas [4].

Thermal conductivity measurements for gas analysis have been used in thermal conductivity gas sensor. Usually it can be used for the detection of gases with high thermal conductivities greater than air like hydrogen and methane while gases with conductivities close to air and less than air cannot be detected [1, 5].

Electrochemical sensors (there are three types: amperometric, potentiometric and conductometric) operate by reacting with a target gas and producing an electrical signal that is proportional to the gas concentration [1]. Electrochemical sensors with microelectrodes (very small electrode surface) have small size, weight, low cost, fast response time without affecting the signal-to-noise ratio. It can be used for different gas detections (CO, O2, NO2, CO2) and need hight temperature (600-1000°C) [6-7].

In optical gas sensor absorbance or emission scattering of a gas species has been used. These sensors have been used for many years in the detection of hydrogen [8], methane [9], ammonia [10] and CO2 [11]. This gas sensor can detect gas even at room temperature but used platonic acid at 500 °C [1].

Semiconductor gas sensors work on principle of reversible gas adsorption process at the surface of heated oxide (usually oxides of tin deposited on a silicon slice by chemical vapor deposition method). Sensor must be heated to a constant temperature of about 200-250 °C [1]. These sensors are commonly used to detect H2, O2, CO, methane, alcohol and harmful gases like carbon monoxide [12, 13, 14].

Acoustic wave gas sensors based on detection any changes in the characteristics of the propagation path of the acoustic wave (velocity or/and amplitude) [1]. These sensors can be applied for detection CO2, H2O [15], NO2 [16]. Also acetone [17] on frequency 99.8 MHz using two-port resonator and lithium niobate as a substrate material could be detected. High sensitivity (28.7 %) acetone detection in air using an ultrathin InN epilayer with Pt catalyst has been proposed in [18].

However for the synthesis of an efficient and uniform thin film several parameters need to be controlled. These parameters include the nature of substrate, substrate temperature, precursor solution, momentum of the droplet, the orifice of the spray gun, the path of the spray, carrier gas and the pressure of the carrier gas.

Список використаних джерел

1. Zainab Yunusa, Mohd. Nizar Hamidon, Ahsanul Kaiser, Zaiki AwangGas Sensors: A Review Sensors & Transducers, Vol. 168, Issue 4, April 2014, pp. 61-75
2. Artur Rydosz, Sensors for Enhanced Detection of Acetone as a Potential Tool for Noninvasive Diabetes Monitoring, Sensors 2018, 18, 2298; doi:10.3390/s18072298
3. Chen, Y. Owyeung, R.E. Sonkusale, S.R. Combined optical and electronic paper-nose for detection of volatile gases. Anal. Chim. Acta 2018, 1034, 128–136
4. S. Anuradha, K. Rajanna, Development of thermoelectric gas sensors for volatile organic compounds, in Proceedings of the 5th IEEE Conference on Sensors, Daegu, 22-25 October 2006, pp. 716–718.
5. G. de Graaf and R. Wolffenbuttel, Surface micromachined thermal conductivity detectors for gas sensing, in Proceedings of the IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), Graz, 13-16 May 2012, pp. 1861–1864.
6. C. Phawachalotorn, O. Sanguanruang, and T. Ishihara, Highly selective amperometric sensors for carbon monoxide detection in exhaust gas, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 161, No. 1, January 2012, pp. 635–640.
7. J.-C. Yang and P. K. Dutta, High temperature potentiometric NO2 sensor with asymmetric sensing and reference Pt electrodes, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 143, No. 2, January 2010, pp. 459–463
8. T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, and U. Banach, Hydrogen sensors – A review, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 157, No. 2, October 2011, pp. 329–352.
9. C. Massie, G. Stewart, G. McGregor, and J. R. Gilchrist, Design of a portable optical sensor for methane gas detection, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 113, No. 2, February 2006, pp. 830–836
10. H. Manap, R. Muda, S. O’Keeffe, and E. Lewis, Ammonia sensing and a cross sensitivity evaluation with atmosphere gases using optical fiber sensor, Procedia Chemistry, Vol. 1, No. 1, September 2009, pp. 959–962.
11. G. Zhang, Y. Li, and Q. Li, A miniaturized carbon dioxide gas sensor based on infrared absorption, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 48, No. 12, December 2010, pp. 1206–1212
12. J. Huang and Q. Wan, Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures, Sensors, Vol. 9, No. 12, January 2009, pp. 9903–9924
13. A. Khodadadi, S. S. Mohajerzadeh, Y. Mortazavi, and A. M. Miri, Cerium oxide / SnO2-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 80, No. 3, 2001, pp. 267–271.
14. T. Takada, T. Fukunaga, and T. Maekawa, New method for gas identification using a single semiconductor sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 66, No. 1–3, July 2000, pp. 22–24
15. M. S. Nieuwenhuizen and A. J. Nederlof, A SAW gas sensor for carbon dioxide and water. Preliminary experiments, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 2, No. 2, May 1990, pp. 97–101
16. V. I Anisimkin, M. Penza, A. Valentini, F. Quaranta, L. Vasanelli, Detection of combustible gases by means of a ZnO-on-Si surface acoustic wave (SAW) delay line, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 23, 1995, pp. 197–201
17. D. Yao and M. Chen, Gas sensor array based on surface acoustic wave devices for vapors detection and analysis, in Proceedings of the IEEE 5th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 2010, Vol. 1, pp. 267–271
18. Kun-Wei Kao, Ming-Che Hsu, Yuh-Hwa Chang, Shangjr Gwo and J. Andrew Yeh. A Sub-ppm Acetone Gas Sensor for Diabetes Detection Using 10 nm Thick Ultrathin InN FETs, Sensors 2012, 12, 7157-7168; doi:10.3390/s120607157