

Разработка импедансометрического сенсора на основе кремний-углеродных пленок для обнаружения паров летучих органических веществ

Т. Михайлова¹, Т. Мясоедова, к. т. н.², В. Пташник³, А. Бут⁴

УДК 621.35.035 | ВАК 05.27.01

Сегодня широко востребованы устройства для постоянного мониторинга уровня качества воздуха и воды в лабораториях, больницах, на промышленных объектах. Для этих устройств нужны высокочувствительные и высокоэффективные датчики, которые обеспечивают контроль концентрации целевых компонентов в окружающей среде и позволяют предотвратить несчастные случаи, связанные с утечками различных веществ. В статье представлены результаты исследования газовой чувствительности сенсоров на основе кремний-углеродных пленок, полученных простым в реализации методом электрохимического осаждения из растворов органических электролитов. Показано, что разработанные сенсоры имеют импедансометрический отклик к парам летучих органических веществ на уровне ниже 100 ppb при комнатной температуре.

В идеальном датчике газа должны сочетаться такие характеристики, как высокая селективность, быстрое восстановление, малые габариты, низкая стоимость и высокая воспроизводимость получаемых результатов [1]. В общем случае обнаружение газа осуществляется путем изменения электрических свойств газочувствительного материала датчика при изменении концентрации газа. Данный механизм обнаружения используется при разработке резистивных и вольтамперометрических датчиков.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) – метод, который в настоящее время используется в различных областях, таких как исследование коррозионной стойкости материалов, разработка топливных и солнечных элементов, батарей и электродов для

различных устройств. Этот метод работает на основе приложения к электрохимической системе потенциала переменного тока в качестве сигнала возбуждения небольшой величины, влекущего за собой изменение тока в ячейке [2–7]. В последние несколько лет он активно используется и при разработке датчиков газов.

ЭИС рассматривается как сверхчувствительный метод для идентификации различных газов и паров [8]. Этот подход обеспечивает лучшие сенсорные характеристики по сравнению с другими методами, поскольку импеданс позволяет исследовать более тонкие изменения на поверхности чувствительных слоев, что обеспечивает идентификацию целевых компонентов среды. Измерения выполняются путем сканирования поверхности электрода в определенном диапазоне частот и записи отклика в виде кривых Найквиста и Боде. Данные кривые отражают зависимость между реальной и мнимой частями импеданса (кривая Найквиста) и зависимость значений импеданса от частоты, на которой производится измерение (кривая Боде). При этом значения частот выбираются на основе оптимального соотношения скорости отклика, которая обеспечивается более высокими частотами, и чувствительности, которая обеспечивается более низкими частотами. Этот метод позволяет определять содержание газов и паров на уровне ppm-ppb [9].

Ввиду высокой чувствительности метод ЭИС чаще всего используется при создании биодатчиков для обнаружения мельчайших концентраций различных вредных

¹ Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, кафедра техносферной безопасности и химии, инженер-лаборант, tmihaylova@sfnu.ru.

² Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, ведущий научный сотрудник, tnmyasoedova@sfnu.ru.

³ АО «Таганрогский научно-исследовательский институт связи», ведущий инженер-технолог, vitashnik@gmail.com.

⁴ Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, кафедра техносферной безопасности и химии, бакалавр 2-го года обучения, anab@sfnu.ru.

и токсичных органических веществ в жидкостях. Например, в работе [10] описан датчик с импедансным преобразованием на основе наноструктурированной графеновой и поличувствительной (метилметакрилатной) пленки для обнаружения отдельных летучих органических соединений в водных средах. Измерения проводились по отношению к этанолу, ацетону, ацетонитрилу и изопропанолу в диапазоне концентраций 1,69–69 ppm в 0,5 М растворе KCl (в качестве вспомогательного электролита). Постоянный приложенный потенциал был равен 100 мВ, диапазон частот – от 1 Гц до 100 кГц. Увеличение концентрации любого из анализируемых веществ приводило к снижению мнимой части импеданса. Было показано, что значения установленной чувствительности (для этанола достигавшие 100% при максимальной измеренной концентрации) уникальны для каждой жидкости и, следовательно, позволяют идентифицировать как саму жидкость, так и ее концентрацию. В [11] был представлен биосенсор для обнаружения в водной среде этанола в диапазоне концентраций 0–100 объемных %. Было показано, что при использовании для определения в воде этанола метода электрохимического импеданса нижний предел обнаружения детектируемого компонента составляет всего 0,2 объемных % на 50 мл воды и данный показатель значительно ниже получаемых при реализации иных методов анализа.

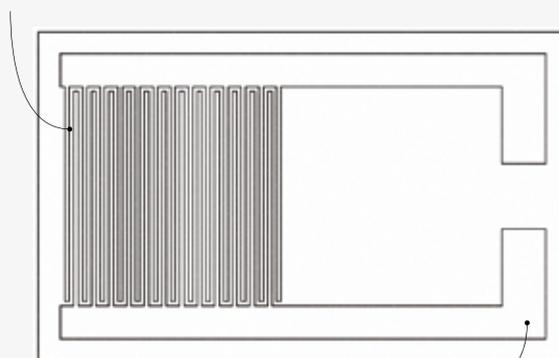
В то же время в литературе имеются и примеры применения метода ЭИС для детектирования паров органических жидкостей в воздушной среде. Так, в работе [12] были изучены сенсорные свойства углеродного ксерогеля по отношению к парам ацетона, этанола и метанола. Датчик был изготовлен путем нанесения углеродного ксерогеля на печатную плату из эпоксидной смолы FR4/стекловолокна со встречно-штыревыми электродами. Было обнаружено, что воздействие паров ацетона, этанола и метанола приводило к изменению импеданса датчика, пропорциональному концентрации газа. Датчик показал большую чувствительность к парам этанола (300–2700 ppm) и ацетона (400–2200 ppm) по сравнению с парами метанола (400–4000 ppm), что свидетельствует о селективности к более крупным молекулам газов. В работе [13] датчик на основе пористого кремния использовался для детектирования в воздушной среде с помощью метода ЭИС метанола, ацетона и бензола. Измерения проводились в диапазоне частот 0,1 Гц – 1 кГц при постоянном потенциале 10 мВ в диапазоне концентраций каждого из паров 2–16 ppm. Было показано, что максимальная чувствительность датчика наблюдается по отношению к 8 ppm бензола на частоте 10 Гц, достигая 90%. При этом по отношению к метанолу и ацетону чувствительность также превышает 50%. Также следует отметить, что в каждой из приведенных работ указаны значения коэффициента чувствительности достигались уже при комнатной температуре, что нивелирует

проблему реализации функции поддержания рабочей температуры в конструкции датчика.

Исходя из проведенного анализа литературных данных, авторами была поставлена цель разработки импедансометрического сенсора, проявляющего чувствительность к следовым концентрациям различных паров органических жидкостей в воздушной среде при комнатной температуре. Для достижения данной цели была разработана и реализована специальная структура сенсора по схеме, представленной на рис. 1. Кремний-углеродные пленки

I этап

Нанесение на подложку (поликор марки ВК-100, толщина 1 мм) трехслойной структуры Cu/Cr/Cu методом вакуумного термического испарения ($h(\text{Cr}) = 15 \text{ нм}$, $h(\text{Cu}) = 2 \text{ мкм}$)



II этап

Формирование встречно-штыревой структуры методом лазерной деметаллизации (площадь 1 см^2 , шаг между проводниками 50 мкм , ширина проводника 50 мкм)

III этап

Трехстадийное электрохимическое осаждение кремний-углеродной пленки из органического электролита состава метанол:гексаметилдисилазан (соотношение 9:1):

1 стадия: осаждение «чистой» кремний-углеродной пленки (40 минут, постоянное напряжение 120 В , начальный ток 50 мА);

2 стадия: добавление в исходный раствор соли меди (0,01% по массе) и осаждение модифицированной кремний-углеродной пленки (5 минут, постоянное напряжение 50 В , начальный ток 20 мА);

3 стадия: осаждение «чистой» кремний-углеродной пленки (40 минут, постоянное напряжение – 120 В , начальный ток 40 мА)

IV этап

Контроль поверхности кремний-углеродной пленки (визуальный контроль/контроль толщины/контроль равномерности осаждения пленки/контроль адгезии)

V этап

Отжиг при температуре 200°C или 500°C (время отжига 120 минут)

Рис. 1. Этапы изготовления импедансометрического сенсора на основе кремний-углеродных пленок

Таблица 1. Исследуемые образцы сенсора

Обозначение образца	Описание
КУП200	Сенсор на основе «чистой» кремний-углеродной пленки, отожженной при температуре 200 °С
Cu-КУП200	Сенсор на основе модифицированной атомами меди кремний-углеродной пленки, отожженной при температуре 200 °С
КУП500	Сенсор на основе «чистой» кремний-углеродной пленки, отожженной при температуре 500 °С
Cu-КУП500	Сенсор на основе модифицированной атомами меди кремний-углеродной пленки, отожженной при температуре 500 °С

были выбраны в качестве газочувствительного материала вследствие наличия у них целого ряда полезных свойств, делающих их перспективными для применения в газовой сенсорике: химическая инертность, стабильность, высокая проводимость, хорошая адгезия и многие другие [14]. Медь, как модифицирующая добавка, была использована по причине ее широкой применимости при создании датчиков токсичных газов и паров [15].

«Чистые» и модифицированные атомами меди кремний-углеродные пленки были получены простым в реализации методом электрохимического осаждения из органических электролитов, позволяющим выращивать пленочные структуры заданной толщины и свойств. Основные параметры электрохимического осаждения при получении «чистых» и модифицированных кремний-углеродных пленок были подробно описаны в предыдущих работах [14–17]. Также в работе [15] было показано, что получаемые пленки имеют сложную многофазную структуру, включающую фазы графита, алмазоподобного углерода и карбида кремния, а медь осаждается на поверхность кремний-углеродной пленки в виде двухвалентного

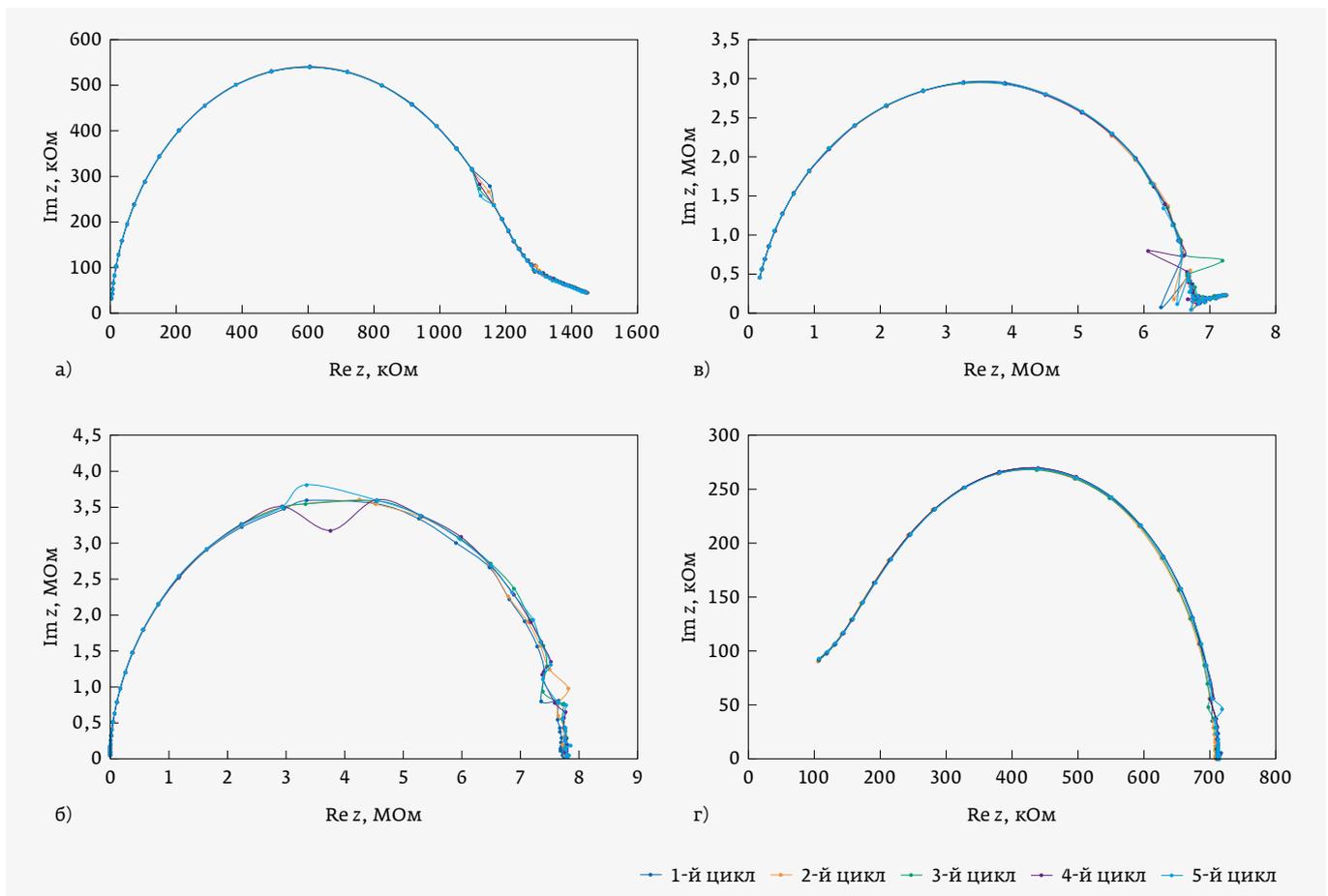


Рис. 2. Вид кривых Найквиста для четырех образцов сенсоров при комнатной температуре: а – КУП200; б – Cu-КУП200; в – КУП500; г – Cu-КУП500

оксида. В этой связи в данной работе на модифицированную пленку производилось повторное осаждение из «чистого» органического электролита. Это было связано с высокой проводимостью оксида меди по сравнению с кремний-углеродной пленкой, еще более ощутимой при реализации высокочувствительного метода ЭИС. Также впервые был осуществлен отжиг образцов при двух различных температурах, 200 и 500 °С, с целью стабилизации и увеличения поверхностного сопротивления пленок сложной структуры.

Таким образом было получено четыре образца сенсоров (табл. 1).

Вначале была исследована стабильность характеристики общего импеданса (z) сенсоров. Это было необходимо для исключения воздействия внешней среды, которая может оказать влияние на последующие результаты исследования газовой чувствительности образцов. Для каждого из сенсоров кривые Найквиста снимались с интервалом пять минут при комнатной температуре в диапазоне частот 100 кГц – 1 Гц при постоянном значении потенциала 100 мВ. Результаты измерений представлены на рис. 2.

Из представленных графиков видно, что разработанные сенсоры на основе кремний-углеродных пленок имеют довольно стабильные характеристики импеданса практически на всем диапазоне частот, за исключением области малых частот, где можно наблюдать незначительные расхождения. Наиболее стабильную характеристику импеданса имеет образец Cu-КУП500.

Для исследования чувствительности сенсоров были выбраны три органических вещества с разным размером молекул: метанол (CH₃OH), изопропанол (C₃H₇OH) и толуол (C₇H₈). Кривые Найквиста и Боде снимались на воздухе при воздействии различных концентраций паров выбранных органических веществ в диапазоне частот 100 кГц – 1 Гц и при постоянном потенциале 100 мВ. Образец помещался в закрытую стеклянную камеру объемом 170 см³, в которую подавалось органическое вещество определенного объема, после чего регистрировали кривые Найквиста и Боде. Перерасчет объемов взятых органических веществ в относительные единицы изменения концентрации производился по методике, описанной в работе [18]. Данная методика, помимо прочего,

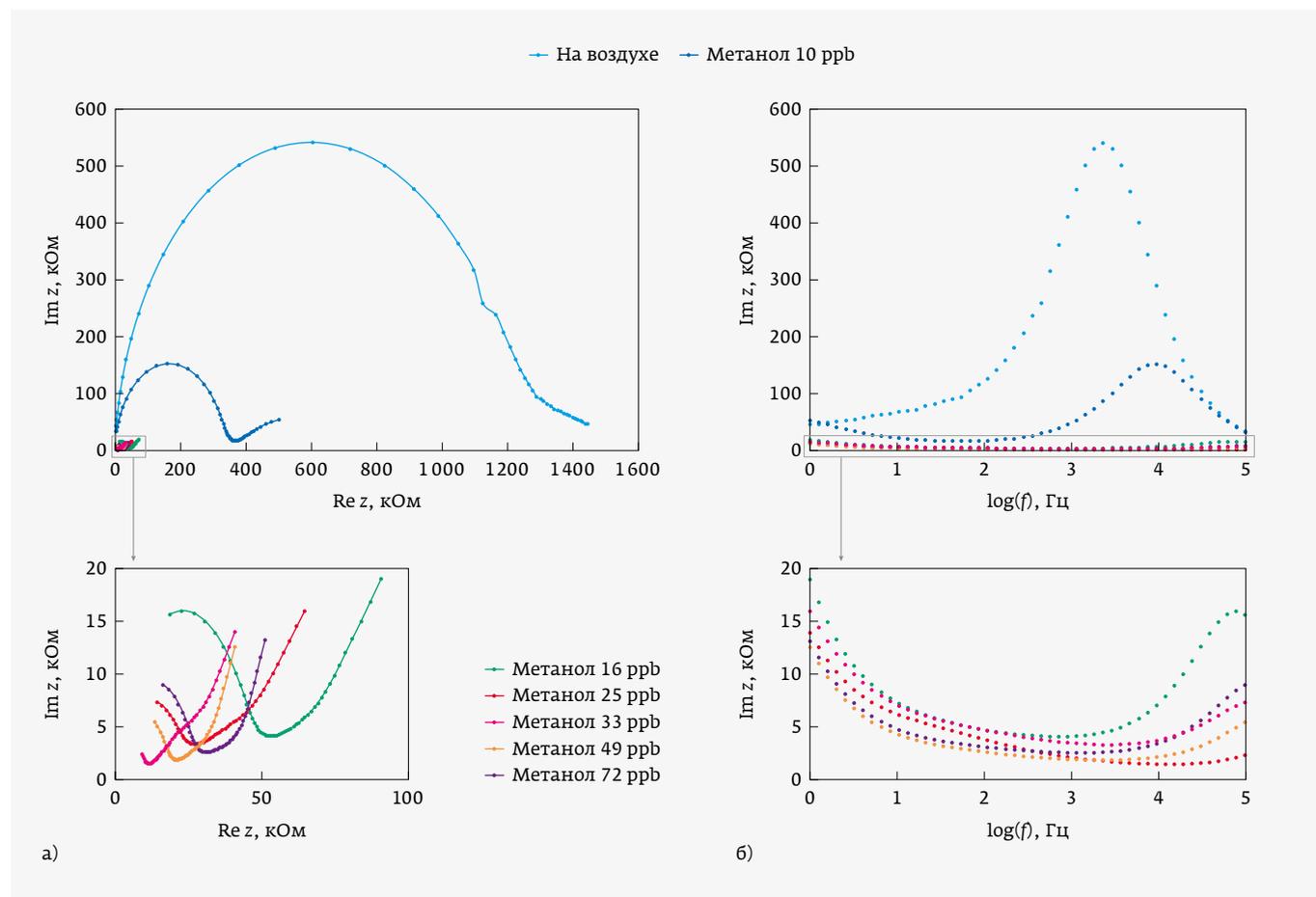


Рис. 3. Кривые Найквиста (а) и кривые Боде (б) для образца КУП200 на воздухе и под воздействием паров метанола

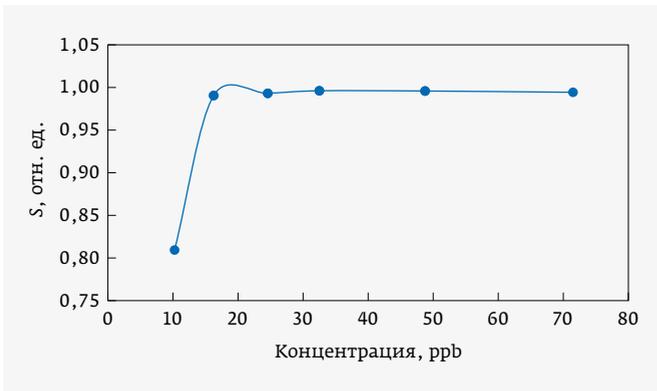


Рис. 4. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации паров метанола для образца КУП200 (частота 3 кГц)

учитывает чистоту исследуемого вещества, его плотность и молярную массу, поэтому при изначально одинаковых объемах взятых веществ их относительные концентрации (в данном случае в ppb) на объем камеры различались. Коэффициент чувствительности сенсоров (S) для каждой концентрации определялся по формуле:

$$S = \frac{\text{Im } z_{air} - \text{Im } z_g}{\text{Im } z_{air}}$$

где $\text{Im } z_{air}$ – значение мнимой части импеданса при нормальных условиях; $\text{Im } z_g$ – значение мнимой части

импеданса под воздействием паров органических веществ.

Значения брались на частоте, на которой наблюдается наибольшее изменение мнимой части импеданса под воздействием детектируемого органического вещества.

На рис. 3 показаны кривые Найквиста и Боде для образца КУП200 под воздействием паров метанола в диапазоне концентраций 16–72 ppb. Из представленных кривых видно, что образец КУП200 обладает значительной чувствительностью по отношению к метанолу уже при минимальной измеренной концентрации в 16 ppb. Однако при концентрациях выше 25 ppb выделить вклад в чувствительность сенсора отдельной концентрации представляется затруднительным, что демонстрирует график зависимости коэффициента чувствительности от концентрации паров метанола (рис. 4). Время отклика сенсорного элемента составляет 120 с, время восстановления – 240 с. Стабильного отклика на изопропанол и толуол выявлено не было.

Образец сенсора Си-КУП200, согласно тестовым испытаниям обладавший наибольшей нестабильностью характеристики импеданса (см. рис. 2б), под воздействием паров органических веществ характеризовался еще более явным повышением уровня шума на малых частотах. Начальный импеданс образца после воздействия любой концентрации пара необратимо менялся в сторону больших значений. В связи с этим использование данной структуры в качестве сенсорного элемента

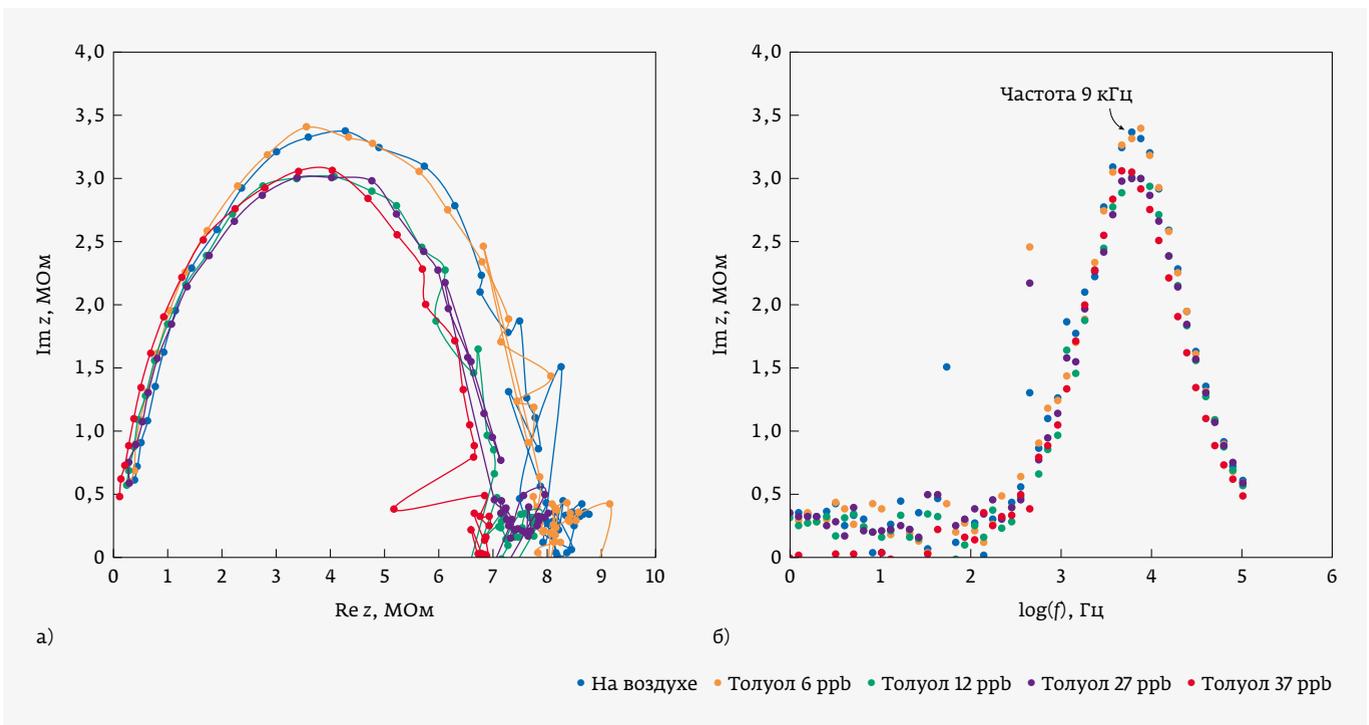


Рис. 5. Кривые Найквиста (а) и кривые Боде (б) для образца КУП500 на воздухе и под воздействием паров толуола

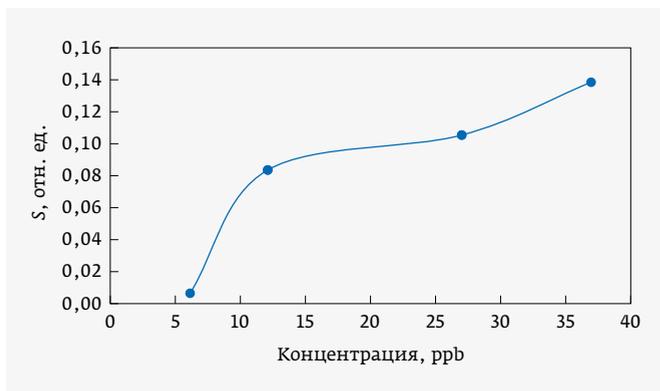


Рис. 6. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации паров толуола для образца КУП500 (частота 9 кГц)

датчика паров органических веществ представляется невозможным.

Образец сенсора КУП500, отличающийся от образца КУП200 только режимом температурной обработки, в отличие от него показал наибольшую селективную чувствительность по отношению к толуолу в диапазоне концентраций 6–37 ppb. Вид кривых Найквиста и Боде для этого образца также отличался (рис. 5).

Как было показано ранее, рассматриваемый образец сенсора обладает значительной нестабильностью в области частот ниже 1 кГц (см. рис. 2в). Поэтому газовая

чувствительность образца оценивалась на частоте 9 кГц. Полученные результаты показаны на рис. 6.

Как видно из рисунка, образец КУП500 характеризуется значительно меньшей газовой чувствительностью к толуолу, чем образец КУП200 к метанолу. Однако данный образец способен «различать» близкие по значениям концентрации. Время отклика и восстановления для обоих образцов не отличаются.

Для образца Si-KUP500 наблюдался стабильный отклик на пары изопропанола в диапазоне концентраций 9–52 ppb. Из кривых Найквиста и Боде видно (рис. 7), что при увеличении концентрации паров изопропанола происходит заметное снижение мнимой части импеданса сенсора. График же зависимости коэффициента газовой чувствительности от концентрации паров изопропанола показывает, что образец Si-KUP500 сочетает сравнительно высокую селективную чувствительность по отношению к изопропанолу с возможностью разделения значений коэффициента чувствительности по отдельным концентрациям (рис. 8). Время отклика сенсора составило 120 с, время восстановления – 300 с. По отношению к метанолу и толуолу реакции не наблюдалось.

В результате исследований было показано, что температура отжига, а также модифицирующая добавка оказывают значительное влияние на газочувствительные свойства разработанных сенсоров на основе кремний-углеродных пленок. Наиболее стабильной

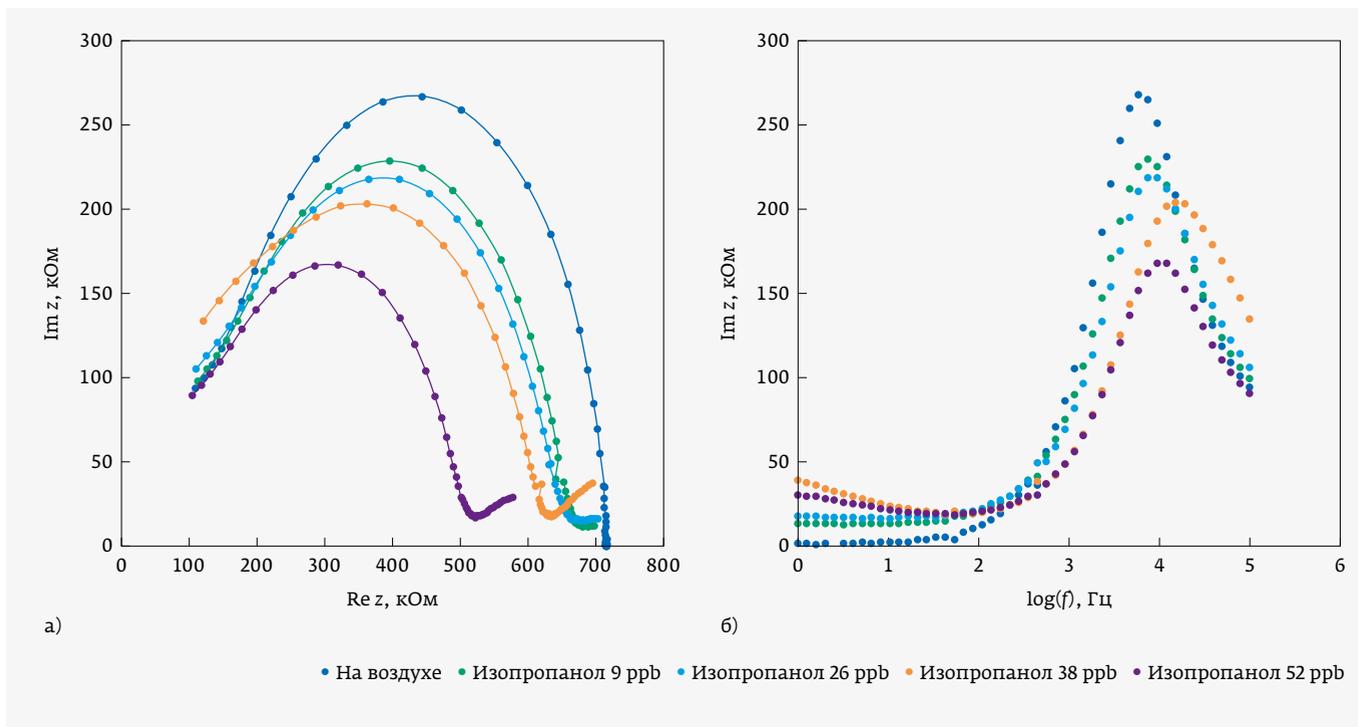


Рис. 7. Кривые Найквиста (а) и кривые Боде (б) для образца Si-KUP500 на воздухе и под воздействием паров изопропанола

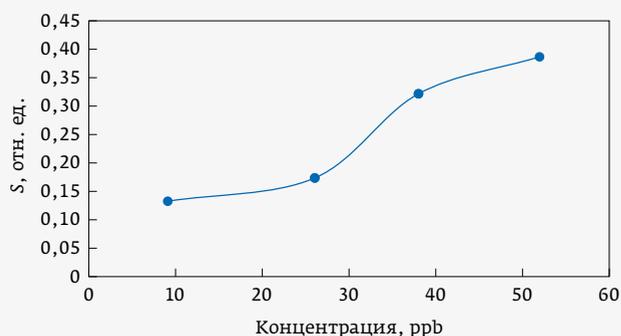


Рис. 8. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации паров изопропанола для образца Cu-КУП500 (частота 7,5 кГц)

характеристикой электрохимического импеданса обладает сенсор на основе модифицированной медью кремний-углеродной пленки, отожженной при 500 °С. Максимальный коэффициент газовой чувствительности данного образца по отношению к парам изопропанола составляет примерно 0,39 для концентрации 52 ppb. Наибольшим откликом (примерно 0,99) по отношению к детектируемому веществу обладает образец на основе кремний-углеродной пленки, отожженной при 200 °С. При этом предельно допустимые концентрации этих веществ в воздушной среде составляют порядка нескольких тысяч ppb.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Rheume J. M., Pisano A. P.** A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change // *Ionics*, 17 (2011) 99–108.
2. **He B., Wang D., Li J. et al.** Investigation of pulsating electrochemical dissolution of nickel in rotating processes // *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) E375.
3. **Doi K., Hiromoto S., Katayama H. et al.** Effects of oxygen pressure and chloride ion concentration on corrosion of iron in mortar exposed to pressurized humid oxygen gas // *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) C582.
4. **Chung D., Gray B. L.** Development of screen-printed flexible multi-level microfluidic devices with integrated conductive nanocomposite polymer electrodes on textiles // *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) B3116.
5. **Pogacean F., Rosu M.-C., Coros M. et al.** Graphene/TiO₂-Ag based composites used as sensitive electrode materials for amaranth electrochemical detection and degradation // *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) B3054.
6. **Schipani F., Miller D. R., Ponce M. A. et al.** Electrical characterization of semiconductor oxide-based gas sensors using impedance spectroscopy: a review // *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 5 (2016) 86–105.
7. **Boumya W., Laghrib F., Lahrich S. et al.** Electrochemical impedance spectroscopy measurements for determination of derivatized aldehydes in several matrices // *Heliyon*, 3 (2017) e00392.
8. **Balasubramani V., Chandrleka S., Subba Rao T. et al.** Review-recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides // *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 037572.
9. **Puetz J., Heusing S., Aegerter M. A.** Characterization of electrical properties // In book: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Chapter 58 (2018) 1697–1726.
10. **Yavarinasab A., Janfaza S., Tasnim N. et al.** Graphene/poly (methyl methacrylate) electrochemical impedance transduced chemiresistor for detection of volatile organic compounds in aqueous medium // *Analytica Chimica Acta*, 1109 (2020) 27–36.
11. **Leo A., Monteduro A. G., Rizzato S. et al.** Miniaturized sensors for detection of ethanol in water based on electrical impedance spectroscopy and resonant perturbation method – a comparative study // *Sensors*, 22 (2022) 2742.
12. **Dias F. S., Tartuci L. G., Gorgulho H. de F. et al.** Characterization of a carbon xerogel-based sensor for detection of acetone, ethanol, and methanol vapors // *Sensors and Actuators B: Chem.*, 231 (2016) 440–449.
13. **Selvakumar V. S., Sujatha L.** Fast response and recovery of nano-porous silicon based gas sensor // *Microsystem Technologies*, 26 (2020) 823–834.
14. **Григорьев М. Н., Мясоедова Т. Н., Михайлова Т. С.** Резистивные структуры на основе кремний-углеродных пленок для сенсоров газов // *Известия ЮФУ. Технические науки*, 6 (2019) 85–93.
15. **Myasoedova T. N., Plugotarenko N. K., Grigoryev M. N., Mikhailova T. S.** Fabrication of gas-sensor chips based on silicon-carbon films obtained by electrochemical deposition // *Chemosensors* 7–4 (2019) 52.
16. **Myasoedova T. N., Grigoryev M. N., Mikhailova T. S.** The electrochemical deposition of silicon-carbon thin films from organic solution // *Journal of Physics: Conference Series*, 1124–8 (2018) 081043.
17. **Григорьев М. Н., Мясоедова Т. Н., Михайлова Т. С.** Получение кремний-углеродных пленок на электропроводящей и диэлектрической подложках методом электрохимического осаждения // *Известия ЮФУ. Технические науки*, 7 (2018) 56–66.
18. **Fang F., Bai L., Sun H. et al.** Hierarchically porous indium oxide nanolamellas with ten-parts-per-billion-level formaldehyde-sensing performance // *Sensors and Actuators B: Chem.*, 206 (2015) 714–720.

МНОГОСЛОЙНЫЕ
КЕРАМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ПРОДУКЦИЯ
для высоконадёжной аппаратуры

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ
с положительным температурным
коэффициентом сопротивления

РЕГИСТРЫ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ

www.monolit.by
МОНОЛИТ



Акционерное общество
«СПЕЦ-ЭЛЕКТРОНКОМПЛЕКТ»

ЭКСКЛЮЗИВНЫЙ ДИЛЕР
НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ