

Е.К. ЛЕБЕДЬ, аспирант, **А.П. ПОСПЕЛОВ**, канд. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, **А.И. ПИЛИПЕНКО**,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ им. Б.И. Веркина
НАН Украины, Харьков, Украина

НАНОСТРУКТУРНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

У роботі запропонований новий метод механічної стабілізації дендритних точкових контактів і отримани їх хронорезистограми у середях донорних і акцепторних газів. Описана методика створення точкових контактів дендритного типу, які можуть біти використані як надчутливі сенсори газових середовищ.

The new method of mechanical stabilization of dendrite point contacts has been proposed. Time dependence of resistance of the samples under investigation has been obtained upon action of the donor and acceptor gas media. The description was presented for creation of the dendrite point contacts which can be used as a high-sensitive gas sensor.

Вступление. Современный уровень технологии производства сопряжен с огромными объемами выбросов загрязняющих веществ, вредных для окружающей среды и человека. Для оперативного экологического контроля состояния воздушного бассейна необходимо иметь надежные средства определения таких веществ. Одними из наиболее перспективных кандидатов на их роль являются сенсоры [1]. Основными предпосылками развития сенсорной техники является совершенствование технологий на базе использования новых научных достижений. В последнее время все большее место в научно-технологических разработках занимают объекты, размеры которых сопоставимы с размерами атомов [2]. Это обусловлено уникальными свойствами, присущими наноструктурам. Одним из примеров использования нанотехнологий в сенсорной технике является открытый недавно эффект повышенной газовой чувствительности точечных контактов [3]. Точечно-контактная наноструктура представляет собой контакт между двумя массивными проводниками в точке с размерами порядка нанометров.

Методика. Существует классический приём механического создания точечных контактов путём сведения заостренного и плоского электродов до обра-

зования между ними электрического контакта [2, 4]. Этот способ имеет недостаток, связанный с возможным образованием дефектов кристаллической решетки в месте касания проводников, что негативно влияет на свойства формируемых точечных контактов.

В данной работе модифицирован базовый технический приём изготовления медных точечных контактов – «игла-наковальня» [2, 4]. Вместо механического сведения электродов использовано перемещение вершины дендрита в процессе его роста в электрическом поле. В месте касания этой вершины и противоэлектрода возникает практически бездефектный точечный контакт, характеризующийся баллистическим режимом пролета электронов проводимости. Для повышения механической стабильности точечных контактов в данной работе предлагается использовать электролиты с жесткой матричной структурой. Такая структура играет роль упрочняющего каркаса, окружающего канал проводимости точечного контакта. Поступление газообразного аналита в зону канала проводимости обеспечивается толщиной слоя твердого электролита не более 10 микрон.

Электродная система включала плоский медный анод, на котором размещалась капля электролита меднения и погруженный в него катод, выполненный в виде иглы. При прохождении через эту систему электрического тока на острие катода формируется дендрит, создающий точечный контакт при соприкосновении с противоэлектродом.

Стабилизация точечного контакта может быть реализована путём использования псевдожидких электролитов. При введении в электролит мобилизующего агента, в частности желатина, ионы меди образуют металлокомплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице. Эти системы в контакте с атмосферой способны сохранять постоянство состава и стабилизировать наноструктуру.

В качестве твердых электролитов, обеспечивающих стабилизацию точечных контактов, использованы оксид и сульфид меди, имеющие смешанную проводимость [5]. Оксид меди представлял собой естественную оксидную пленку либо пленку, сформированную под действие анодной поляризации меди в растворе щелочи [6]. Пленку сульфида меди получали электрохимическим путем при анодной поляризации медной подложки [7].

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что хорошие характеристики точечных контактов могут быть достигнуты при реализации ряда последовательных стадий процесса изготовления образцов.

К ним относятся:

формирование дендритного точечного контакта в жидком электролите;

окисление канала проводимости контакта;

синтез нового точечного контакта в полученном твердом электролите;

контроль природы проводимости сформированного точечного контакта.

В случае использования в качестве твердого электролита сульфида меди канал проводимости дендритного точечного контакта обрабатывали в растворе сульфида натрия. Точечные контакты в каркасе твердого электролита имели сопротивление в диапазоне от 10 Ом до 2 кОм.

Полученные таким образом точечные контакты демонстрировали чувствительность к окислам азота и аммиаку. Характерный вид кривых отклика сенсора представлен на рисунках 1 и 2. Начало воздействия газами показано стрелками.

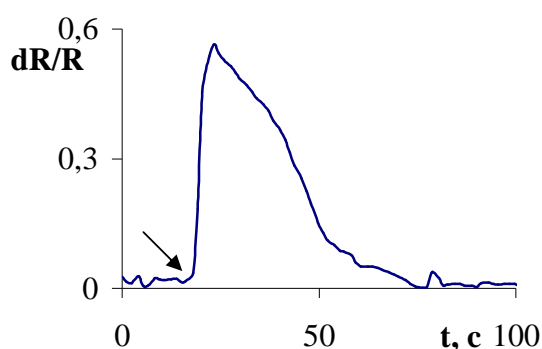


Рис. 1. Импульсное воздействие аммиаком (100 ppm) на точечный контакт в каркасе твердого электролита. Стрелка указывает на начало импульса газа. Сопротивление точечного контакта перед началом воздействия – 680 Ом.

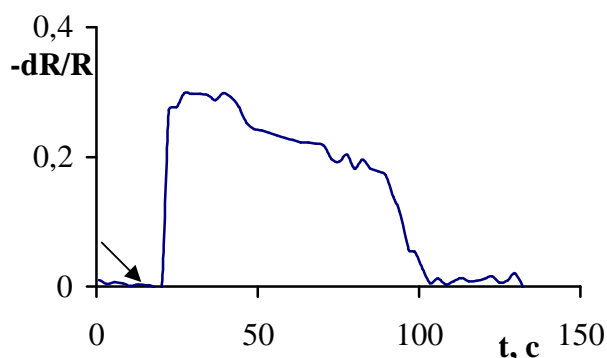


Рис. 2. Импульсное воздействие оксидами азота (500 ppm) на точечный контакт в каркасе твердого электролита. Стрелка указывает на начало импульса газа. Сопротивление точечного контакта перед началом воздействия – 260 Ом.

Анализ газовой смеси, выдыхаемой человеком [8] имеет большое значение для медицинской диагностики. Оказалось, что полученные наноструктуры проявляют сенсорные свойства по отношению к этому биологическому объекту. Кривая отклика сенсоров имеет сложный характер, что может позволить использовать методы корреляционного анализа для выявления характера патологии [9]. При образовании точечного контакта сопротивление электрохимической ячейки резко падает до уровня, который практически полностью определяется сопротивлением созданной структуры.

После появления непосредственной проводимости между вершиной денд-

рита и анодом участок дендритной поверхности, прилегающий к месту контакта, оказывается под действием анодной поляризации.

Это приводит к возникновению новых процессов на поверхности и в объеме протяженного дендритного элемента, которые вызывают растворение дендрита и разрушение точечного контакта.

Описанные процессы соответствуют первому циклу автоколебательного эффекта электрохимической точечно-контактной коммутации. После этого начинается новый цикл: рост дендрита, его коммутация с противоэлектродом, обеспечивающая прямую проводимость, и последующее разрушение его вершины. Очевидно, минимальный уровень напряжения в таком автоколебательном процессе отвечает падению напряжения на дендритном микроконтакте, а максимальный - величине сопротивления двухэлектродной системы, разделенной электролитом. Отключив ток в цепи поляризации в момент достижения локального минимума напряжения, можно получить точечный контакт с необходимыми параметрами. Стабильность такого контакта во времени оценивается резистометрически. Наличие автоколебательного эффекта позволяет получать большое количество точечных контактов за малое время, благодаря чему появляется возможность выбора необходимых контактов для исследования газовой чувствительности.

Выводы. В данной работе предложен новый метод механической стабилизации дендритных точечных контактов и получены их хронорезистограммы в средах донорных и акцепторных газов. Описана методика создания точечных контактов дендритного типа, которые могут быть использованы в качестве высокочувствительных сенсоров газовых сред.

Список литературы: 1. Камтралл Р. В. Химические сенсоры / Камтралл Р. В. – М. : Научный мир, 2000. – 144 с. 2. Naidyuk Yu. G., Yanson I. K. Point-Contact Spectroscopy. – New York : Springer Verlag. – 2004. 3. 2006 Europhys. Lett. / [Kamarchuk G. V., Pospelov A. P., Yeremenko A. V. et al.]. – Vol. 76. – P. 575 – 581. 4. Khotkevich A. V. Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals / A.V. Khotkevich, I.K. Yanson. / Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1995. 5. Мустафаев М. Г. О характере проводимости в соединениях $A_2^I B^{VI}$ / М. Г. Мустафаев // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. – 2006. – С. 510 – 511. 6. Brizuela F. Anodically grown films on copper and copper-nickel alloys in slightly alkaline solutions / F. Brizuela, R. Procaccini, S. Ceret et al. // Journal of Applied Electrochemistry. – 2006. Vol. 36. – P. 583 – 590. 7. Чонпа К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чонпа, С. Дас. – М. : Мир, 1986. – 435 с. 8. Amann A. Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring / A. Amann, D. Smith. – Singapore: World Scientific, 2005. 9. Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring / [G. V. Kamarchuk, O. P. Pospyelov, Yu. L. Alexandrov et al.]; ed. by A. Amann, D. Smith. – Singapore : World Scientific, 2005. – P. 85 – 99.