

**МЕМБРАННЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
ИЗ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ**

**Д. Л. Шиманович, Д. И. Чушкова, В. А. Сокол**

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
E-mail: ShDL@tut.by*

Наноструктурированный анодный пористый оксид алюминия (НАПОА) позволяет использовать его в качестве активного чувствительного к влаге элемента при формировании сенсоров влажности (СВ) [1-2] благодаря возможности с использованием электрохимического процесса анодирования получать капиллярные наноканалы и изменять их геометрические параметры (диаметр и длину).

Для разработки конструктивно-технологических вариантов получения СВ на основе влагочувствительных наноструктурированных пористых  $Al_2O_3$  возможно использование слоев как с наличием барьерного слоя (БС)  $Al_2O_3$  на дне нанопор, так и без него, когда поры являются сквозными по всей длине. Варианты формирования токопроводящих электродов на одной или на двух сторонах наноструктурированных  $Al_2O_3$  пленок или мембран позволяют изготавливать вертикальные или горизонтальные (встречноштыревые) емкостные *RH*-сенсорные структуры. На структурно-геометрические параметры НАПОА оказывают влияние такие факторы, как состав электролита, электрические и температурные режимы анодирования при формировании  $Al_2O_3$ . А структурно-геометрические параметры НАПОА в свою очередь влияют на степень чувствительности  $Al_2O_3$  к изменению влажности.

Для реализации СВ разработанная нами тестовая конструкция чувствительного элемента сенсорного устройства представляла собой объемно-планарный вариант емкостной МДМ (металл-диэлектрик-металл) структуры вертикальной направленности (рис. 1), в которой для определения относительной влажности использовалась зависимость емкостных и диэлектрических характеристик конденсатора от изменения относительной влажности среды.

Для увеличения чувствительности к влаге, снижения времени отклика и снижения инерционности (времени восстановления) разработанного тестового чувствительного элемента СВ в качестве активного диэлектрического слоя нами использовались свободные мембраны на основе высокоупорядоченной матрицы НАПОА без БС со сквозными каналами модифицированных пор.

Они были получены методом двухстадийного электрохимического анодирования в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении (45; 50; 55 В) в 5% рас-

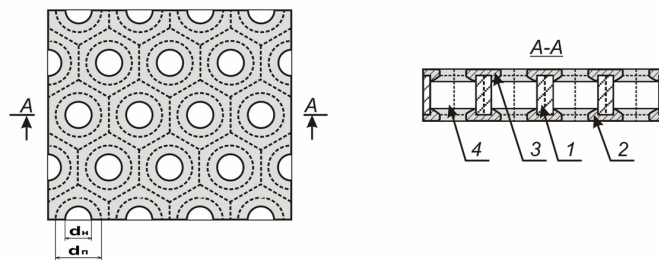


Рис. 1. Конструктивное исполнение объемно-планарной вертикальной емкостной МДМ тестовой структуры чувствительного элемента СВ ( $d_n$  - диаметр пор;  $d_n$  - диаметр устья пор после напыления металлической пленки; 1- свободная мембрана на основе НАПОА без БС с модифицированными сквозными каналами пор; 2 и 3- нижняя и верхняя проницаемые проводящие обкладки, неперекрывающие вход в поры; 4- сквозные поры)

творе щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ). Далее применялись: методика утонения БС медленным понижением напряжения до 5 В со скоростью 0,1 В/с на заключительной стадии анодирования и методика удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации при -4 В (либо в том же электролите, либо в 0,5М нейтральном растворе хлорида калия) в течение ~24; 27; 30; 35 мин для НАПОА толщиной ~40; 50; 60; 70 мкм соответственно и процесса химического травления  $Al_2O_3$  (в 5% растворе  $H_3PO_4$ ) в течение ~20-70 мин при температуре ~25-30 °С. Одновременно происходила модификация нанопор с расширением их диаметра. Такой выбор основывался на необходимости получения высокой однородности пор и исключения влияния на механизм адсорбционных процессов присутствующих и встроенных на внешней стороне стенок пор примесных анионов электролита анодирования ( $O^{2-}$ ,  $OH$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ) за счет снижения их концентрации при химическом травлении. Толщина таких свободных мембран на основе НАПОА составляла ~40; 50; 60; 70 мкм для вариантов тестовой конструкции, диаметр нанопор  $d_n$  составлял ~50-90 нм, а размер мембран был выбран ~50×50 ( $mm^2$ ) для применения в дальнейшем групповой фотолитографии с определенными размерами чипов тестовых чувствительных элементов.

В качестве токопроводящих электродов МДМ структуры СВ нами использовались проницаемые к влаге противозлектроды с обеих сторон мембран из НАПОА, сформированные напылением металлических пленок ( $V$ ,  $Ti$ ,  $Ta$ ,  $Al$ ) толщиной ~50-200 нм. В результате моделирования было показано, что выбор их толщины должен быть не более 3-4  $d_n$ , что продиктовано необходимостью наличия матрицы открытых нанопор  $Al_2O_3$ , а их диаметр после напыления металлических пленок  $d_n$  не должен быть уменьшен более чем на 20-30% в их устье.

Конструктивный расчет при разработке топологии тестового чувствительного элемента СВ позволил выбрать размер верхней обкладки объемно-планарного конденсатора тестовых МДМ структур ~ 2×2; 3×3; 4×4; 5×5 ( $mm^2$ ), а размер нижней обкладки ~ 2,2×2,2; 3,2×3,2; 4,2×4,2; 5,2×5,2 ( $mm^2$ ). Таким образом, активная площадь перекрытия обкладок (противозлектродов) составляла ~ 2×2; 3×3; 4×4; 5×5 ( $mm^2$ ). Контактные площадки обкладок конденсатора МДМ наноструктур для соединения

чипа СВ с площадками кристаллодержателя находились на обеих поверхностях с выходом на одну сторону или на противоположные стороны чипа мембраны  $Al_2O_3$ .

Для улучшения параметров представленной нами сенсорной структуры в некоторых вариантах конструктивного исполнения тестового чувствительного элемента (НАПОА с увеличенным значением толщины и уменьшенным значением диаметра пор) был предусмотрен тонкопленочный нагревательный элемент (НЭ), предназначенный для нагрева чувствительного чипа на основе НАПОА, выполненный в виде резистивного меандра, расположенного по периферии верхней обкладки емкостных МДМ наноструктур и сформированный напылением металлической пленки ( $V$ ,  $Ti$ ,  $Ta$ ,  $Al$ ) толщиной  $\sim 150$ - $200$  нм для различных вариантов тестовой конструкции чувствительного элемента. Выбор меньшего значения толщины металлической пленки был ограничен увеличением удельного поверхностного сопротивления, возможными проблемами с перегревом НЭ и выходом его из строя.

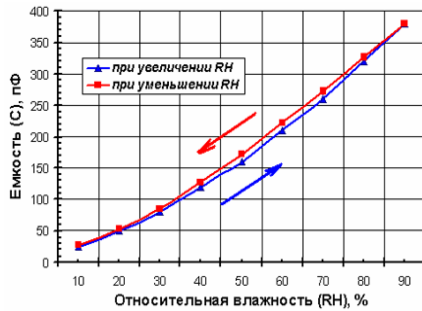


Рис. 2. Зависимость емкости чувствительного элемента СВ на основе НАПОА толщиной  $\sim 50$  мкм и диаметром нанопор  $\sim 70$  нм при изменении RH

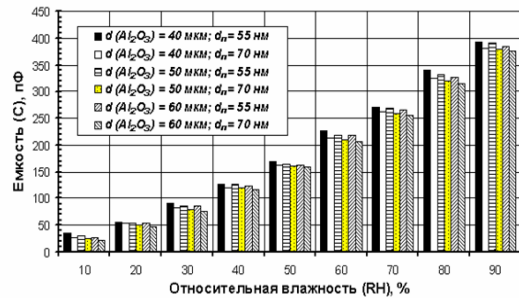


Рис. 3. Сравнительный анализ влияния структурно-морфологических параметров НАПОА, отличающихся толщиной и диаметром пор, на зависимость емкости чувствительного элемента СВ при изменении RH

На рис. 2 и рис. 3 представлено влияние относительной влажности ( $RH$ ) на изменение емкости чувствительного элемента СВ на основе НАПОА при увеличении  $RH$  от 10% до 90% и при обратном ее уменьшении до восстановления первоначальных значений и сравнительный анализ влияния структурно-морфологических параметров НАПОА, отличающихся толщиной и диаметром пор, на зависимость емкости СВ при изменении  $RH$ .

Показано, что минимальные величины емкости МДМ наноструктур составляют  $\sim 22$ - $35$  пФ при  $RH \sim 10\%$  и достигают  $\sim 370$ - $390$  пФ при ее максимальном значении, т.е. чувствительность СВ при увеличении  $RH$  - более 4 пФ/%, что говорит о высоком показателе чувствительности, позволяющем осуществлять преобразование аналогового сигнала в цифровой при формировании электронной схемы преобразования. Кроме того, видно (рис. 2), что величина гистерезиса при уменьшении  $RH$  не превышает  $\sim 20$  пФ. Наблюдается незначительное снижение емкостных параметров МДМ структур для НАПОА с увеличением его толщины  $d(Al_2O_3)$  и с увеличением диаметра

ра пор  $d_n$ , что может быть объяснено уменьшением активной площади противоэлектродов.

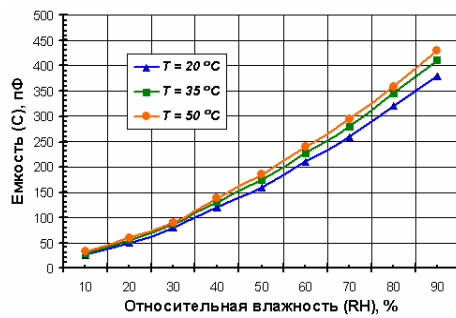


Рис.4. Влияние температуры окружающей среды на зависимость емкости чувствительного элемента СВ на основе НАПОА толщиной  $\sim 50$  мкм и диаметром нанопор  $\sim 70$  нм при изменении RH.

Были проведены температурные исследования, показавшие незначительные изменения параметров чувствительного элемента СВ на основе НАПОА в диапазоне от минимальных до максимальных значений RH (рис. 4). При нагреве от 20 °C до 50 °C изменения значений емкости чувствительного элемента СВ варьировались в пределах от 3-4 пФ при RH 10%, до 40-50 пФ - при RH 90%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия. Мн.: Бестпринт. 2011. 431 с.
2. Сокол, В. А. Особенности применения пористых оксидов алюминия / В. А. Сокол, В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. 2012. №2 (64). С. 21.