

Влияние поверхностной модификации катализаторами на газовую чувствительность пленок $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$

© С.И. Рембеза[†], Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева, В.М.К. Аль Тамееми*

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

* Daila University,
Daila, Republic Iraq

(Получена 15 января 2015 г. Принята к печати 5 февраля 2015 г.)

Тонкие пленки $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ (250 нм), изготовленные методом магнетронного распыления в контролируемой атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$, использованы в качестве сенсорных элементов в датчике газов, изготовленном по микроэлектронной технологии. Датчик содержит два чувствительных элемента, один из которых использовался как контрольный, а на поверхность второго наносился водный раствор (3, 6, 9, 12 ммоль) нитрата серебра $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ или хлорида палладия PdCl_2 . Установлено, что поверхностная модификация катализаторами снижает температуру максимальной газовой чувствительности $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ на 100–200 °С, а в некоторых случаях также и увеличивает величину максимальной газовой чувствительности в несколько раз.

1. Введение

Пленки SnO_2 находят широкое применение в солнечной энергетике [1,2], прозрачной электронике [3,4], газовой сенсорике [5,6] и в других областях науки и техники. Принцип действия газовых сенсоров обусловлен адсорбционными процессами взаимодействия различных газов в воздухе с поверхностью полупроводниковой пленки SnO_2 , приводящими к изменению ее электропроводности [7]. Датчики газов на основе SnO_2 характеризуются относительно высокими рабочими температурами (300–400 °С), высокой чувствительностью к газам (на уровне нескольких ppm), но имеют невысокую селективность в распознавании различных видов газов [8].

Для улучшения метрологических характеристик датчиков газов используют различные физико-химические подходы. Одним из них является легирование пленки SnO_2 различными примесями и катализаторами [9,10], что позволяет снизить рабочие температуры (уменьшить энергопотребление датчика) и повысить селективность датчика газов. Подобный эффект дает синтез многокомпонентных пленок ($\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$; $\text{SnO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$; $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ и т.п.), приводящий к уменьшению размеров зерен до 5 нм и к улучшению газочувствительных характеристик пленок SnO_2 [11–13].

Примеси-катализаторы можно не только вводить в объем пленки SnO_2 при ее синтезе [9,14], но и наносить в виде несплошных примесных покрытий на поверхность пленки путем напыления [15] или осаждения из водных растворов солей [16].

В данной статье приводятся экспериментальные результаты взаимодействия газов-восстановителей с пленкой SnO_2 при ее поверхностной модификации примесями серебра и палладия.

2. Методика эксперимента и образцы

В качестве объекта исследований использовалась тестовая структура датчика газов, разработанная кафедрой полупроводниковой электроники и нанoeлектроники Воронежского государственного технического университета [17]. Датчик газов, изготовленный по микроэлектронной технологии на кристалле окисленного кремния, размером 1 мм², содержит тонкопленочный нагреватель (он же термометр) и два чувствительных элемента с встречно-штыревыми контактами. Площадь каждого чувствительного элемента составляет ~ 200 мкм², расстояние между контактами в элементе — 10 мкм. Нагреватель и электрические контакты изготовлены из платины, а сенсорный слой представляет собой пленку SnO_2 толщиной 250 нм с добавкой 3% по массе SiO_2 . Ранее было показано [11], что композит SnO_2 с добавкой 3% по массе SiO_2 содержит нанозерна размером ~ 5 нм и обладает высокой чувствительностью к газам-восстановителям.

Для магнетронного реактивного синтеза пленки SnO_2 на постоянном токе использовалась металлическая оловянная мишень с вставками кремния. Распыление осуществлялось в контролируемой атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$. Элементный состав определялся на рентгеновском микроанализаторе Jeol-840. Для стабилизации параметров сенсорного слоя готовая пластина кремния с датчиками отжигалась на воздухе при температуре $T = 500$ °С в течение нескольких часов. При исследованиях датчиков один чувствительный элемент использовался как контрольный, а на второй наносился водный раствор солей нитрата серебра (AgNO_3) или хлорида палладия (PdCl_2). Изменялась температурная зависимость газовой чувствительности $S = R_0/R_g$ (где R_0 — сопротивление SnO_2 на воздухе, R_g — сопротивление SnO_2 в газовой атмосфере) в замкнутом объеме 10 л с контролируемой смесью исследуемого газа и воздуха.

[†] E-mail: rembeza@yandex.ru

Поверхностная модификация пленки SnO_2 примесями катализаторов осуществлялась под микроскопом нанесением микрокапли водного раствора известной концентрации солей нитрата серебра (AgNO_3) или хлорида палладия (PdCl_2) на поверхность одного из чувствительных элементов датчика газов. Водные растворы имели набор концентраций 3, 6, 9 и 12 ммоль. После нанесения капля водного раствора высушивалась при комнатной температуре, затем образцы подвергались нагреву в течение 30 мин при 500°C .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

При нанесении растворов солей нитрата серебра и хлорида палладия на поверхность сенсорного элемента его исходное сопротивление уменьшалось с ростом концентрации растворов практически линейно (на 40% от начального значения электросопротивления для концентрации раствора 12 ммоль AgNO_3).

Осадок раствора солей Pd анализировался с помощью растрового электронного микроскопа и элементного анализа на площади $500 \mu\text{m}^2$. На поверхность пластины кремния наносился водный раствор PdCl_2 различных концентраций и затем высушивался. Осадок имеет вид островков и агломератов различного размера — от единиц до десятков мкм. Средняя плотность островков размером 1 мкм для концентрации 3 ммоль составляет $\sim 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, для 6 ммоль $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, для концентрации 12 ммоль $\sim 3.5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Элементный анализ поверхности показал наличие Pd, Cl и O_2 в количествах, достаточных для образования соединений PdCl_2 и PdO , в соответствии с химической реакцией: $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{PdO} + 2\text{HCl}$. Таким образом, можно предположить, что осадок содержит соединения палладия PdCl_2 и PdO .

На рис. 1 приведены температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта (3000 ppm) контрольного сенсора (кривая 1) и сенсоров, модифицированных палладием с возрастающими концентрациями от 3 (кривая 2) до 12 ммоль (кривая 5). Установлено, что по мере увеличения концентрации палладия температура максимальной газовой чувствительности модифицированных сенсоров непрерывно снижается от 300 до 50°C (рис. 2). При этом величина газовой чувствительности в максимуме изменяется в зависимости от концентрации раствора палладия не столь однозначно. Вначале при 3 и 6 ммоль газовая чувствительность по сравнению с контрольным образцом возрастает в 15 и почти в 30 раз соответственно, а при 9 и 12 ммоль наблюдается спад газовой чувствительности практически до исходного значения, характерного для контрольного образца (рис. 2).

На таких же сенсорах, модифицированных раствором хлорида палладия (6 ммоль), исследовалась температурная зависимость газовой чувствительности к 3000 ppm в

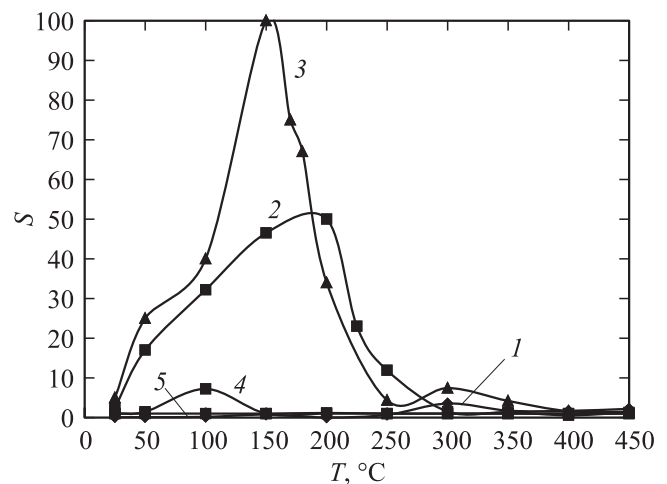


Рис. 1. Температурные зависимости газовой чувствительности (S) контрольного чувствительного элемента на основе $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ (1) и элемента, модифицированного раствором PdCl_2 3 (2), 6 (3), 9 (4), 12 ммоль (5), к парам этилового спирта (3000 ppm) в воздухе.

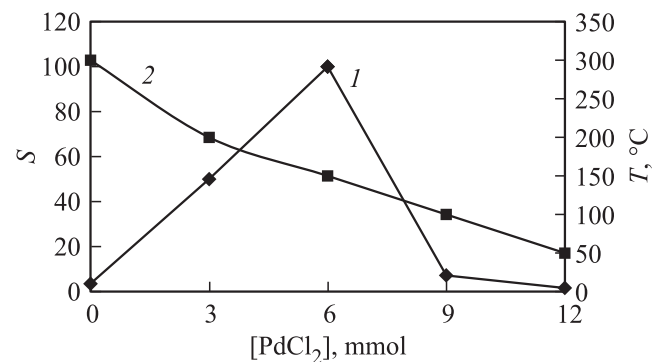


Рис. 2. Зависимость величины (1) и температуры (2) максимальной газовой чувствительности сенсора датчика газов к парам этилового спирта (3000 ppm) в воздухе от концентрации палладия в растворе.

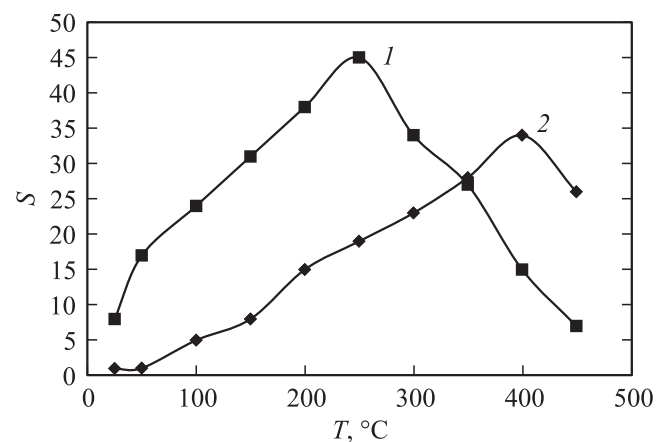


Рис. 3. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам аммиака (3000 ppm) в воздухе: 1 — чувствительный элемент на основе $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$, модифицированный раствором PdCl_2 6 ммоль; 2 — контрольный элемент.

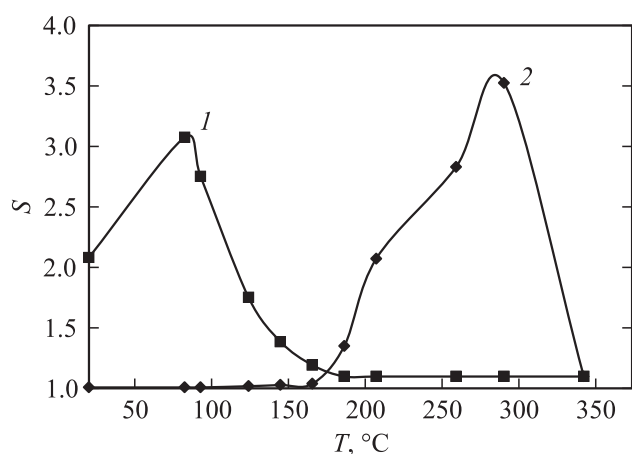


Рис. 4. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе: 1 — чувствительный элемент, модифицированный раствором AgNO_3 12 ммоль; 2 — контрольный элемент.

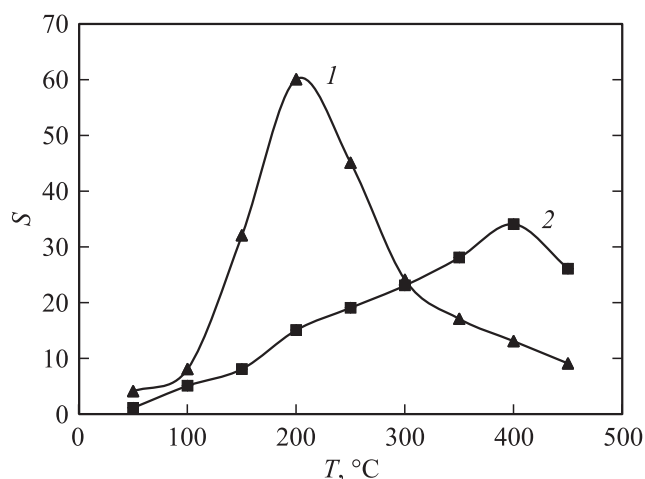


Рис. 5. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам аммиака (3000 ppm) в воздухе: 1 — чувствительный элемент, модифицированный раствором AgNO_3 12 ммоль; 2 — контрольный элемент.

воздухе паров аммиака (рис. 3), изопропилового спирта и ацетона в воздухе. Установлено, что для всех исследованных газов температура максимальной газовой чувствительности модифицированных палладием сенсоров по сравнению с контрольными образцами снижается на 100–150°C, а величина газовой чувствительности увеличивается в 1.3 (аммиак), 1.5 (ацетон) и в 18 раз (изопропиловый спирт).

Таким образом, пленки $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$, поверхностно-модифицированные солями палладия, оказались наиболее чувствительными к парам этилового и изопропилового спиртов в воздухе.

Исследовалось каталитическое влияние растворов нитрата серебра на поверхности пленки $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$

на газовую чувствительность к парам этилового спирта (рис. 4), аммиака (рис. 5), а также 3000 ppm изопропилового спирта в воздухе. Для солей нитрата серебра эффект резкого снижения газовой чувствительности сенсора при концентрации раствора 12 ммоль не был обнаружен. Так же, как и при использовании солей палладия, при модификации сенсора солями серебра температура максимальной газовой чувствительности снижалась по сравнению с контрольными образцами. Например, обнаружено снижение температуры максимальной газовой чувствительности модифицированных серебром (12 ммоль) сенсоров на 200°C в случаях этилового спирта (2000 ppm), аммиака (3000 ppm) и на 100°C для изопропилового спирта в воздухе. Величина газовой чувствительности к спиртам почти не изменилась (3.5–5), а газовая чувствительность к аммиаку возросла почти в 2 раза (от 33 до 60). Таким образом, пленки $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$, поверхностно-модифицированные солями серебра, проявляют наибольшую чувствительность к парам аммиака в воздухе.

Наиболее интересные результаты были получены при комнатной температуре. Пленки $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ (контрольные образцы) проявляют газовую чувствительность к парам аммиака в воздухе (3000 ppm) не только при повышенной (~400°C), но и при комнатной температуре ($S = 5$). Процесс адсорбции молекул аммиака поверхностью сенсора при комнатной температуре происходит медленнее, чем при высоких температурах, и достигает насыщения в течение 15 мин. При модификации поверхности сенсора солями серебра (6 ммоль) его газовая чувствительность возрастает в 6 раз.

На рис. 6 приведены значения газовой чувствительности к разным концентрациям аммиака в воздухе контрольного образца (кривая 1) и сенсора, поверхностно-модифицированного раствором 6 ммоль нитрата серебра

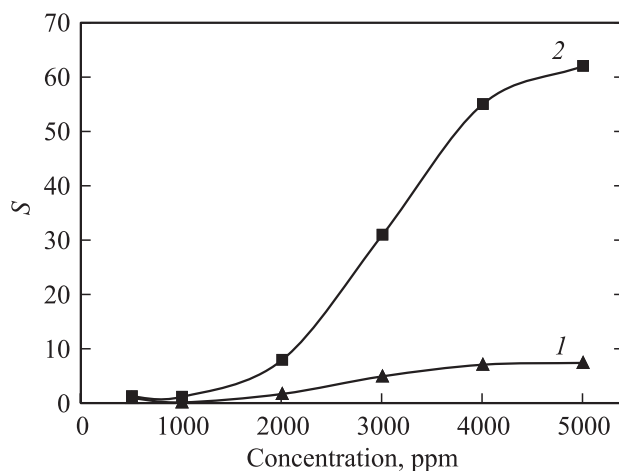


Рис. 6. Зависимость газовой чувствительности от концентрации паров аммиака в воздухе при $T = 20^\circ\text{C}$: 1 — контрольный элемент; 2 — чувствительный элемент, модифицированного раствором AgNO_3 6 ммоль.

(кривая 2), при комнатной температуре. Из измерений следует, что в результате поверхностной модификации сенсора нитратом серебра (6 ммоль) его газовая чувствительность к аммиаку при комнатной температуре возрастает в 6–8 раз при разных концентрациях аммиака в воздухе и достигает величины $S = 60$ при 5000 ppm аммиака. Таким образом, сенсоры на основе $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$, модифицированные раствором нитрата серебра, могут использоваться при комнатной температуре для контроля утечек аммиака в местах его хранения, транспортировки и использования.

Общепринятый механизм газовой чувствительности металлооксидных полупроводниковых материалов предполагает их нестехиометричность и избыток вакансий кислорода [18]. Дефекты поверхности и вакансии кислорода нестехиометричных пленок SnO_2 взаимодействуют с воздухом и адсорбируют ионы O_2^- . При нагревании пленки выше 200°C адсорбированный молекулярный кислород переходит в атомарную форму O^- , которая активно взаимодействует с газами-восстановителями [18]. Таким образом, поверхностная плотность хемосорбированного кислорода O_2^- определяет величину газовой чувствительности, а температура перехода кислорода O_2^- в атомарную форму O^- определяет температуру максимальной газовой чувствительности к газам-восстановителям, поскольку она напрямую связана с окислительными процессами газов на поверхности пленки SnO_2 .

Каталитические свойства серебра и палладия в объеме и на поверхности металлооксидных материалов известны [19,20] и могут проявляться через разные механизмы [21,22]. При одном механизме катализа серебро и палладий образуют на поверхности сенсорной пленки хемосорбированные комплексы с молекулами газа-восстановителя и способствуют их диссоциации. Затем продукты реакции диссоциации молекул газа взаимодействуют с молекулами кислорода, адсорбированного на поверхности SnO_2 , и за счет окислительно-восстановительных реакций и перераспределения электронов между кислородом и молекулами газа высота потенциального барьера на поверхности SnO_2 снижается, что приводит к увеличению электропроводности сенсора. Практически эти процессы способствуют снижению температуры окислительных процессов на поверхности пленки SnO_2 и снижению температуры максимальной газовой чувствительности, как нами было показано ранее при исследовании каталитических свойств примеси палладия [10]. Наличие катализатора на поверхности пленки SnO_2 также способствует увеличению плотности центров адсорбции кислорода из воздуха.

Другой механизм повышения газовой чувствительности пленок SnO_2 обусловлен тем, что в отличие от пленок SnO_2 n -типа проводимости оксиды Ag_2O и PdO имеют p -тип проводимости [23]. Размещаясь на поверхности пленки $n\text{-SnO}_2$ в виде мелких кластеров и агломератов оксиды серебра и палладия создают вокруг кластеров обедненные области из-за того, что

работа выхода электронов из оксидов серебра и палладия больше, чем работа выхода из SnO_2 . Наличие обедненных областей уменьшает „эффективный“ размер зерна поликристалла и повышает электросопротивление сенсорной пленки SnO_2 , что приводит к повышению ее газовой чувствительности к газам-восстановителям.

По мере увеличения концентрации раствора доля поверхности сенсора, покрытой катализатором, а также количество индуцированных адсорбционных центров вначале возрастает, а затем падает в результате уменьшения свободной поверхности пленки. Поэтому газовая чувствительность вначале растет с ростом концентрации раствора, а затем уменьшается.

4. Заключение

Для газосенсорных пленок $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$, входящих в состав микроэлектронного датчика газов, разработана простая методика поверхностной модификации растворами солей катализаторов Ag и Pd.

Исследовано влияние катализаторов Ag и Pd на поверхности $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$, на температуру и величину газовой чувствительности к газам-восстановителям.

Определены оптимальные значения концентраций водных растворов $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ и PdCl_2 , составляющие 6 ммоль, которые дают наилучшие результаты по увеличению газовой чувствительности и снижению рабочих температур.

Нанесение Pd на поверхность пленки $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ снижает температуру максимальной газовой чувствительности для всех видов газов-восстановителей на $\sim 150^\circ\text{C}$, а газовую чувствительность увеличивает в несколько раз. Особенно сильно этот эффект проявляется для этилового спирта, увеличение газовой чувствительности которого для концентрации раствора 6 ммоль составляет более 20 раз.

Установлено, что во всех случаях наличие Ag на поверхности сенсора уменьшает температуру максимальной газовой чувствительности на $100\text{--}200^\circ\text{C}$, а в случае аммиака также увеличивает газовую чувствительность в несколько раз. Обнаружена газовая чувствительность пленок $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$ к парам аммиака в воздухе при комнатной температуре. Нанесение на поверхность пленок солей Ag увеличивает газовую чувствительность к аммиаку при комнатной температуре в 5–8 раз.

Рассмотрены механизмы влияния катализаторов на газовую чувствительность пленок $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$. Снижение температуры максимальной газовой чувствительности происходит из-за каталитической активации и снижения температуры перехода адсорбированного поверхностно молекулярного кислорода O_2^- в атомарные формы O^- и O^{2-} , т.е. за счет снижения температуры окисления контролируемых газов. Поэтому с увеличением концентрации непрерывно снижается рабочая температура сенсора. Повышение газовой чувствительности может быть обусловлено каталитическим увеличением

плотности хемосорбированного кислорода на поверхности пленки и увеличением вероятности взаимодействия газов-восстановителей с поверхностного образца. Однако с увеличением концентрации раствора свободная поверхность пленки SnO₂ и плотность хемосорбированного кислорода уменьшаются, что снижает величину газовой чувствительности.

Предложенная в данной работе методика поверхностной модификации газочувствительных пленок различными катализаторами является эффективным способом улучшения метрологических характеристик датчиков газов и может быть использована для улучшения газосенсорных свойств металлооксидных пленок других составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки по проекту № 280 и задания № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Список литературы

- [1] Г.С. Хрипунов, А.В. Пирогов, Т.А. Горстка. ФТП, **49** (3), 406 (2015).
- [2] М. Мейтин. Электроника: наука, технология, бизнес, **6**, 40 (2000).
- [3] D. Hong, G. Yerubandi, H.Q. Chiang. Critical Reviews Solid State and Mater. Sci., **33** (2), 101 (2008).
- [4] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park. J. Phys. D: Appl. Phys., **37**, 2810 (2004).
- [5] В.В. Кисин, В.В. Симаков, А.С. Ворошилов. Приборы и техника эксперимента, № 1, 158 (2009).
- [6] В.В. Томаев, Л.Н. Гарькин, В.П. Мирошкин. Физика и химия стекла, **31** (2), 331 (2005).
- [7] Ф.Ф. Волькенштейн. *Физикохимия поверхности полупроводников* (М., Наука, 1973).
- [8] Г. Виглеб. *Датчики: устройство и применение* (М., Мир, 1989).
- [9] A. Lewandowska, I. Kocemba, J. Rynkowski. Polish J. Environ. Stud., **17** (3), 433 (2008).
- [10] С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, О.И. Борсякова. Сенсор, **2**, 37 (2001).
- [11] С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, Г.В. Горлова. Электротехника, **10**, 10 (2004).
- [12] Е.С. Рембеза, С.И. Рембеза, Е.А. Ермолина, М.В. Гречкина. Нано- и микросистемная техника, **6**, 19 (2008).
- [13] С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Ю.В. Шматова. ФТП, **46** (9), 1213 (2012).
- [14] Е.Ю. Севастьянов, Н.К. Максимова, В.А. Новиков. ФТП, **46** (6), 820 (2012).
- [15] С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, В.А. Буслов. Нано- и микросистемная техника, **12**, 17 (2010).
- [16] В.В. Петров, А.Н. Королев. *Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов* (Таганрог, ТТИ ЮФУ, 2008).
- [17] С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин. Сенсор, **1**, 20 (2004).
- [18] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [19] В.В. Петров, Т.Н. Назарова, А.Н. Королев. Изв. Южного федерального ун-та. Технические науки, **9** (53), 158 (2005).
- [20] M.S. Tong, G.R. Dai, D.S. Gao. Vacuum, **59**, 877 (2000).
- [21] S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Yamazoe. Jpn. J. Appl. Phys., **27** (3), 1798 (1988).
- [22] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева. ФТП, **47** (8), 1022 (2013).
- [23] В.Б. Лазарев, В.Г. Краснов, И.И. Шаплыгин. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур* (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of catalysts surface modification on the gas sensitivity of SnO₂ + 3% SiO₂ films

S.I. Rembeza, E.S. Rembeza, T.V. Svistova,
N.N. Kosheleva, V.M.K. Al Tameemi*

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

* Daila University,
Daila, Republic Iraq

Abstract Thin (250 nm) films SnO₂ + 3% SiO₂ prepared by magnetron sputtering in controlled ambient Ar + O₂ were used as sensitive elements in a gas sensor fabricated according to the microelectronic technology. Sensor had two sensitive elements, one of which was used as check-element, and on the surface of the other one the water solutions (3, 6, 9, 12 mmol) of silver nitrate Ag(NO₃) and palladium chloride PdCl₂ were deposited. It was determined that surface modification by catalysts decreased the temperature of maximal gas sensitivity of SnO₂ + 3% SiO₂ by 100–200 °C, and in some cases it also increased the value of maximal gas sensitivity by several times.