

07.2

## Влияние режимов работы на отклик сенсоров аммиака на основе пленок диоксида олова

© А.В. Цымбалов, В.М. Калыгина, Н.К. Максимова, Е.В. Черников

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
E-mail: zoldmine@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 22 февраля 2020 г.

Принято к публикации 25 февраля 2020 г.

Изучено влияние режимов работы на величину отклика сенсоров аммиака на основе пленок диоксида олова. Образцы получены в результате высокочастотного магнетронного распыления мишени  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  на сапфировые подложки с предварительно нанесенными Pt-электродами и нагревателем. Варьирование длительности цикла нагрева и снижение температуры в цикле охлаждения позволяют повысить величину отклика на один-два порядка. Полученные результаты объясняются изменением плотности химически адсорбированного кислорода на поверхности пленки  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  в зависимости от температурного режима.

**Ключевые слова:** диоксид олова, аммиак, тонкие пленки, магнетронное распыление, режим термоциклирования.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.10.49426.18141

Спрос на датчики аммиака определяется необходимостью их использования в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицине, производстве взрывчатых веществ и т.д. Например, аммиак используется для изготовления азотных удобрений, которые широко применяются в сельском хозяйстве. Датчики аммиака могут использоваться для диагностики различных заболеваний пищеварительного тракта по определению концентрации  $\text{NH}_3$  в выдыхаемой газовой смеси [1]. Из-за ежедневного выброса промышленных предприятий растет содержание вредных веществ в воздухе, в том числе диоксида азота ( $\text{NH}_3$ ). Избыток аммиака в атмосфере оказывает негативное влияние на здоровье человека, и это часто приводит к хроническим заболеваниям. В связи с отмеченным выше существует необходимость мониторинга окружающей среды.

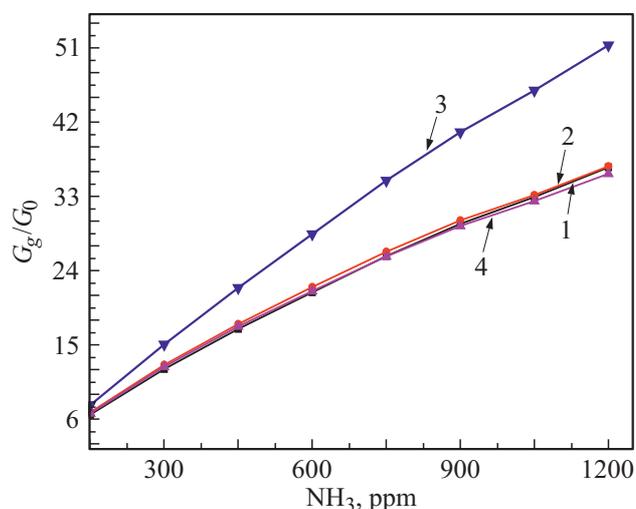
К разрабатываемым датчикам предъявляется ряд требований, таких как малые времена отклика и восстановления, высокий отклик, стабильность работы при выбранных условиях, селективность, низкая потребляемая мощность, что крайне важно для работы устройств в автономном режиме. Модификация датчиков за счет использования катализаторов приводит к тому, что они становятся селективными к определенным газам [2–6]. Катализаторы на поверхности пленки не только увеличивают селективность, но и повышают отклик сенсоров. Палладий, платина, иридий являются наиболее подходящими катализаторами аммиака [7].

Ранее было показано, что при работе сенсоров в режиме термоциклирования удается получить более высокий отклик [8] при более низкой потребляемой мощности. Режим термоциклирования — это последовательное чередование импульсов нагрева и охлаждения. Во время

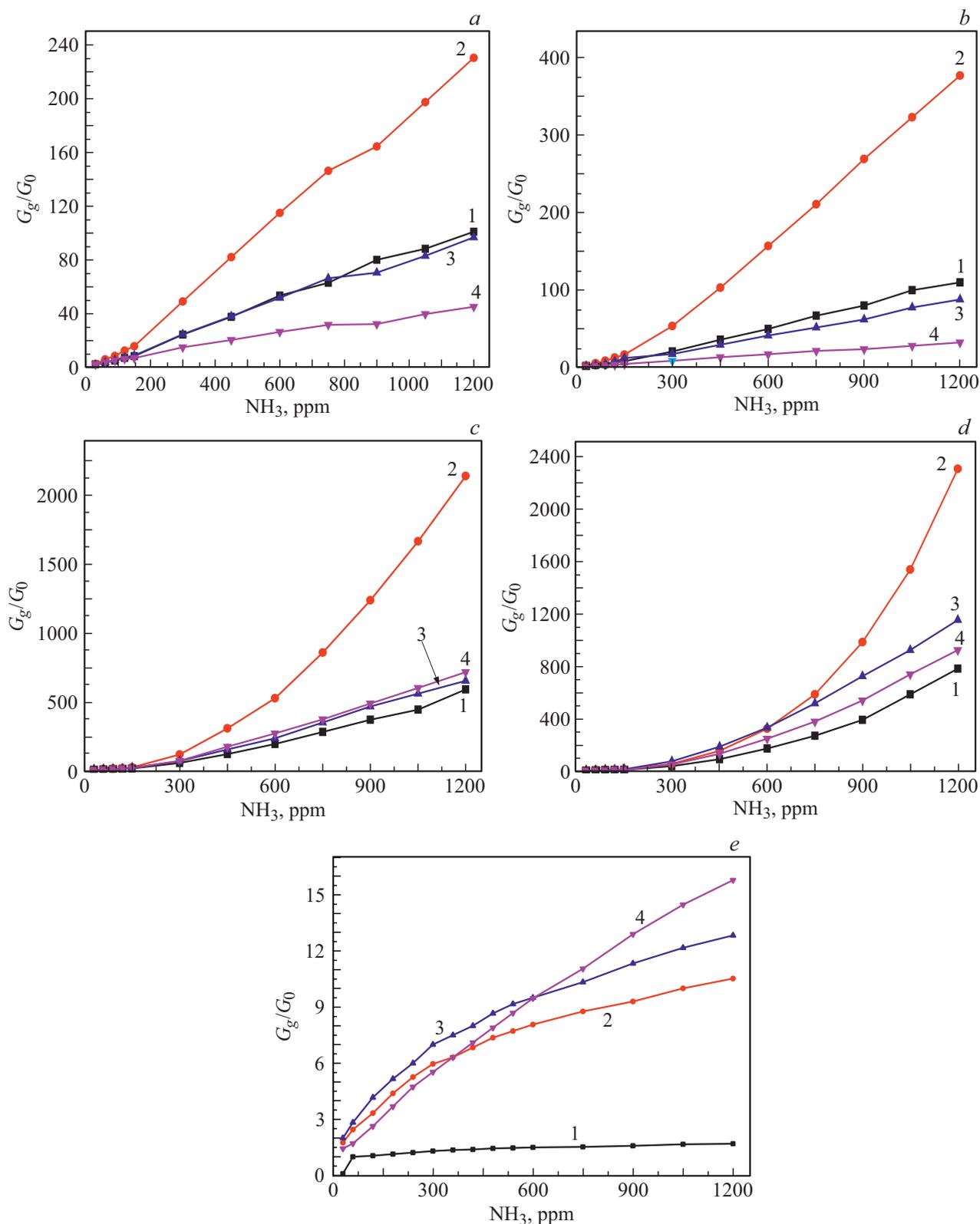
каждого цикла задаются определенная температура и длительность цикла [8].

Целью настоящей работы является установление параметров циклов нагрева и охлаждения, обеспечивающих высокий отклик сенсоров аммиака при меньшей потребляемой мощности.

Тонкая пленка диоксида олова (150–200 nm) была получена методом высокочастотного магнетронного распыления мишени  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  на ненагретую сапфировую подложку в газовой смеси кислород/аргон (60 vol.% кислорода). В качестве катализатора на поверхность пленок наносилась тем же способом мелкодисперсная платина. Платиновые электрические контакты и нагреватель на поверхности сапфировой подложки формировались



**Рис. 1.** Зависимость отклика сенсоров от концентрации аммиака в режиме постоянного нагрева. Цифры около кривых соответствуют номерам сенсоров.



**Рис. 2.** Зависимость отклика сенсоров от концентрации аммиака в режиме термоциклирования (цикл охлаждения): 400°C(8s)–200°C (5s) (a), 400°C(8s)–100°C (5s) (b), 400°C(6s)–100°C (5s) (c), 400°C(4s)–50°C (5s) (d), 350°C(8s)–50°C (5s) (e). Обозначение кривых то же, что на рис. 1.

с помощью фотолитографии до получения оксидной пленки. Для повышения стехиометрии пленка диоксида олова отжигалась в камере в воздушной среде в течение 24 h при температуре 425°C. После отжига сапфировая пластина с нанесенными пленкой SnO<sub>2</sub>, электродами и нагревателем разрезалась на отдельные образцы размером 1.4 × 1.4 mm. Изготовление датчиков заканчивалось распайкой Pt-контактов и нагревателя на кристалл-держатель с помощью золотой проволоки диаметром 50 μm и размещением их в корпусе.

Все измерения проводились в изолированной стеклянной камере объемом один литр с использованием специальной разработанной измерительной установки и устройства, обрабатывающего и передающего сигнал на компьютер. Данное оборудование позволяет измерять изменения сопротивления (либо проводимости) со временем в зависимости от концентрации анализируемого газа, определять влажность в измерительной камере, контролировать температуру нагрева (или охлаждения) одновременно для четырех сенсоров. Газовая смесь N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (96.96/3.04 vol.%) подавалась в систему с использованием шприца-дозатора. Размещенное внутри камеры устройство обеспечивало равномерное распределение анализируемого газа по всей камере и позволяло поддерживать постоянной во время проведения измерений относительную влажность (в наших экспериментах RH = 32–34%). В работе рассматриваются четыре газовых сенсора из одной партии (далее образцы № 1–4).

Отклик сенсоров  $G_g/G_0$  определялся как отношение проводимости образца в газовой смеси NH<sub>3</sub>/воздух ( $G_g$ ) к проводимости в воздушной среде ( $G_0$ ). Измерения отклика сенсоров осуществлялись в режимах непрерывного нагрева и термоциклирования. В режиме постоянного нагрева отклик сенсоров измерялся при  $T_w = 340^\circ\text{C}$ . Значения  $T_w$  определялись по предварительно измеренной температурной зависимости  $G_g/G_0$  при фиксированной концентрации газа.

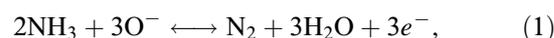
При использовании термоциклирования температура в цикле нагрева  $T_h$  поддерживалась равной 350–400°C, длительность импульсов  $t_h$  варьировалась в интервале 8–4 s. Температура цикла охлаждения ( $T_c$ ) изменялась от 200 до 50°C при постоянной длительности  $t_c = 5$  s.

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости отклика сенсоров в режиме постоянного нагрева. Отношение  $G_g/G_0$  не превышает 40–50 при концентрации аммиака 1200 ppm. Отклик в режиме термоциклирования в цикле нагрева имеет примерно такие же значения, если  $T_h = 400^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 показаны зависимости откликов сенсоров от концентрации аммиака также при использовании режима термоциклирования, но отношение  $G_g/G_0$  рассчитывалось для цикла охлаждения при нескольких значениях  $T_c$  и длительностях цикла нагрева  $t_h$ . Согласно представленным данным, при измерении в цикле охлаждения отклик сенсоров увеличился в 3–4 раза при использовании  $T_h = 400^\circ\text{C}$  ( $t_h = 8$  s) и  $T_c = 200^\circ\text{C}$  ( $t_c = 5$  s) по сравнению с полученным в режиме постоянного нагрева

(рис. 2, a). При снижении  $T_c$  до 100°C отклик увеличился еще в 2 раза (рис. 2, b). Дальнейшее повышение чувствительности сенсоров было получено после снижения длительности цикла нагрева до 6 s, и отношение  $G_g/G_0$  возросло до 2200 для образца № 2 и до 600 для образцов № 1, 3 и 4 (рис. 2, c). Для всех сенсоров отклик увеличился, когда длительность цикла нагрева была уменьшена до 4 s при  $T_c = 50^\circ\text{C}$  (рис. 2, d).

Отклик сенсоров объясняется реакцией молекул аммиака с кислородом, химически адсорбированным на поверхности диоксида олова по реакции



где  $e^-$  — электрон, который поступает в зону проводимости полупроводника и обеспечивает рост проводимости сенсора  $G_g$ . Считается, что на поверхности пленки в присутствии платины происходят каталитические реакции [9], в результате которых происходит разложение молекулы аммиака на азот и атомарный водород. Атомарный водород и кислород на поверхности вступают в реакцию, образуя молекулы воды. Таким образом уменьшаются плотность хемосорбированного кислорода и, как следствие, ширина области пространственного заряда кристаллитов оксидной пленки. В свою очередь количество отрицательно заряженных ионов кислорода  $\text{O}^-$  на поверхности полупроводниковой пленки регулируется соотношением температур в циклах нагрева и охлаждения и их продолжительностью. Рост отклика сенсора при снижении температуры  $T_c$  объясняется тем, что атомарный кислород, сформированный в цикле нагрева, не успевает ассоциироваться в молекулярный при низких температурах [8].

Если температура нагрева недостаточно высокая (например, 350°C), чтобы обеспечить необходимую плотность ионов  $\text{O}_a^-$ , то отклик сенсоров резко падает (рис. 2, e). На основании данных, представленных выше, можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является следующий режим работы сенсора: 400°C(4s)–50°C (5s). В этих условиях резко увеличивается чувствительность сенсоров по сравнению с чувствительностью в режиме постоянного нагрева при меньшей потребляемой мощности.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Timmer B., Olthuis W., van den Berg A. // Sensors Actuators. B. 2005. V. 107. P. 666–677. <https://doi.org/10.1016/snb.2004.11.054>
- [2] Xiong Y., Xu W., Ding D., Lu W., Zhu L., Zhu Z., Wang Y., Xue Q. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 341. P. 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.060>

- [3] *Marikutsa A., Krivetskiya V., Yashina L., Romyantseva M., Konstantinova E., Ponzoni A., Comini E., Abakumov A., Gaskov A.* // *Sensors Actuators B.* 2012. V. 175. P. 186–183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.03.003>
- [4] *Wagh M.S., Jain G.H., Patil D.R., Patil S.A., Patil L.A.* // *Sensors Actuators B.* 2006. V. 115. P. 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.030>
- [5] *Xu C.N., Miura N., Ishida Y., Matsuda K., Yamazoe N.* // *Sensors Actuators B.* 2000. V. 65. P. 163–165. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00413-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00413-X)
- [6] *Marikutsa A., Romyantseva M., Gaskov A.* // *Chemosensors.* 2015. V. 3. P. 241–252. DOI: 10.3390/chemosensors3040241
- [7] *Звягинцев О.Е.* // *ЖПХ.* 1959. Т. XXXII. В. 9. С. 1889–1899.
- [8] *Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Серегейченко Н.В., Черников Е.В.* Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 164 с.
- [9] *Зятков И.И., Максимов А.И., Мошников В.А.* Сенсоры на основе полевых транзисторов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2002. 55 с.