

03;06;12

## Сенсоры угарного газа CO на основе наночастиц SnO<sub>x</sub>

© В.Г. Петрук, А.Г. Кравец

Винницкий национально-технический университет,  
21021 Винница, Украина  
e-mail: s\_yu\_kravets@yahoo.co.uk

(Поступило в Редакцию 11 апреля 2006 г.)

Результаты исследований свидетельствуют о возможности создания высокочувствительных к газам CO сенсоров на основе наноструктур SnO<sub>2</sub>, легированных Ag. Проведены исследования структуры и состава пленок в зависимости от размера наночастиц SnO<sub>2</sub>. Измерены электрические характеристики предлагаемых сенсорных материалов. Показано, что в результате экспонирования наноструктурных пленок газом CO происходит существенное уменьшение сопротивления пленок, а также сдвиг частоты максимума импедансных кривых в область меньших частот. Установлены особенности спектров ИК-отражения в области возбуждения колебаний атомов С и О.

PACS: 07.07.-a, 73.50.-h

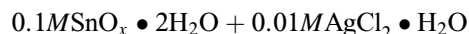
### Введение

Диоксид олова SnO<sub>2</sub> широко используется для создания сенсоров различных газов: сероводорода H<sub>2</sub>S, метана CH<sub>4</sub>, окиси углерода CO и некоторых других [1,2]. Действие таких сенсоров в основном основано на изменении электропроводности слоя SnO<sub>2</sub> в атмосфере детектируемого газа. Несмотря на ряд важных достоинств, к числу которых относятся высокая чувствительность и простота конструкции, указанные сенсоры имеют и существенные недостатки. Одним из них является недостаточная селективность сенсоров по отношению к некоторым газам. Также следует отметить инертность процессов насыщения отклика сенсоров в процессе поглощения ими различных газов. В этой связи представляет интерес исследование свойств оксида олова в наноструктурном состоянии применительно к задаче детектирования различных газов. Частицы оксида SnO<sub>2</sub> диаметром 10–30 nm способны адсорбировать значительно большее количество молекул различных газов по сравнению с массивными материалами, благодаря более разветвленной структуре их поверхности. Следует также отметить, что в работах [3–5] было установлено повышение чувствительности традиционных газовых сенсоров, использующих принцип изменения электропроводности рабочего слоя путем легирования диоксида олова медью. Такие структуры, очевидно, привлекают к себе внимание в первую очередь.

В настоящей работе предлагается легировать наночастицы диоксида олова серебром, что также значительно повышает их чувствительность к газовым потокам, а также увеличивает их быстродействие. Также были изучены электрические и оптические характеристики наночастиц SnO<sub>2</sub> и исследовано влияние окиси углерода CO на данные характеристики.

### Приготовление образцов

Осаждение наноструктурированных тонких слоев SnO<sub>x</sub>, а также SnO<sub>x</sub>:Ag осуществлялось в ультразвуковой ванне. Для этого брались предварительно приготовленные наночастицы SnO<sub>x</sub> размером ~ 20 nm, которые растворялись в этиловом спирте и помещались в пробирку. Пробирка помещалась в ультразвуковую ванну и под действием ультразвука происходило выбивание наночастиц и их осаждение на подложки *p*-Si или *n*-Si с кристаллической ориентацией (100). Сопротивление подложек без осажденных пленок составляло ~ 100–1000 GΩ. Подложки размещались на высоте порядка 1 cm над уровнем верхнего слоя суспензии наночастиц SnO<sub>x</sub>. На подложки напылялись электроды Pd или Au для осуществления электрических контактов в процессе измерений. Длительность осаждения раствора на подложку составляла 10–15 min. Легирование серебром осуществлялось из раствора



в этиловой спирте. Здесь *M* — молярная концентрация соответствующего вещества. После осаждения наночастиц на поверхность подложек проводился их отжиг в атмосфере кислорода при температуре подложки 350°C в течение 30 min, при этом расход кислорода составлял 0.1 l/min. Этот технологический процесс осуществлялся с целью получения стехиометрического оксида SnO<sub>2</sub>. Кроме того, процесс отжига способствовал установлению электрических контактов между наночастицами. Толщина пленок составляла порядка 200 nm, а линейные размеры осажденной области — несколько миллиметров.

Размеры наночастиц определялись с помощью рентгеноструктурного анализа, а также непосредственно путем применения электронной сканирующей микроскопии.

Отжиг пленок в кислороде приводил к увеличению диаметра наночастиц приблизительно на 3–5 nm. Состав полученных наноструктурированных пленок определялся с помощью измерения оже-спектров.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На полученных образцах было измерено электрическое сопротивление при постоянном и переменном токе. Чтобы изучить влияние окиси углерода  $\text{CO}$  на электрические характеристики, исследуемые образцы помещались на некоторое время в газовую кювету, которая предварительно откачивалась до вакуума  $10^{-2}$  mm Hg, а затем наполнялась через фильтр осушенным воздухом. С помощью игольчатого натекавателя в кювету подавалась определенная доза  $\text{CO}$ . Система позволяла осуществлять натекание газа  $\text{CO}$  со скоростью 150 ml/min. Объем ячейки составлял  $150 \text{ cm}^3$ , и концентрация газа могла меняться в пределах от 0.00001 до 0.01 объема всей кюветы. При этом была предусмотрена возможность нагрева образцов до температуры в  $350^\circ\text{C}$ .

Отношение сопротивления наноструктурированной пленки, полученное на воздухе  $R_a$ , к ее же сопротивлению в атмосфере исследуемого газа ( $\text{CO}$ ) и воздуха, обозначенного через  $R_g$ , будет представлять чувствительность сенсорного устройства  $S = R_a/R_g$ .

Были проведены также исследования изменения отражения  $R(\lambda)$  в ИК-области спектра при поглощении наночастицами  $\text{SnO}_2$  определенной дозы  $\text{CO}$ . Для этого использовался инфракрасный (ИК) фурье-спектрометр типа BRUKER IFS 66v/s. В качестве стандартного отражателя использовалось зеркало Al. Наиболее детально исследовалась спектральная область  $1000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$  со спектральным разрешением  $4 \text{ cm}^{-1}$ , где проявляются особенности, связанные с колебаниями атомов  $\text{CO}$ .

Рентгеновский дифракционный анализ показывает, что исходные  $\text{SnO}_x$  нанокристаллы состоят из смеси тетрагональной и орторомбической фаз  $\text{SnO}_2$ , причем последняя фаза дает слабые дифракционные пики, которые исчезают после отжига образцов при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 0.5 h в атмосфере кислорода. Дифракционные пики, соответствующие тетрагональной фазе, регистрировались при углах падения излучения  $2\theta = 26.7^\circ$  от плоскостей (110),  $34.1^\circ$  — (101), и  $52.1^\circ$  — (211). Положение последнего дифракционного пика и его полуширина использовались для определения диаметра наночастиц, который равнялся 8.5, 10, 15 и 20 nm.

На рис. 1 показана топология поверхности пленки, полученная на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Образцы для исследований с помощью СЭМ приготавливались путем осаждения  $\text{SnO}_x$  на специальные подложки, покрытые карбидом меди. Изображение свидетельствует, что в центре образуется облако, состоящее из набора наночастиц. Детальный анализ данных СЭМ показывает, что распределение наночастиц по диаметру получается довольно узким в пределах

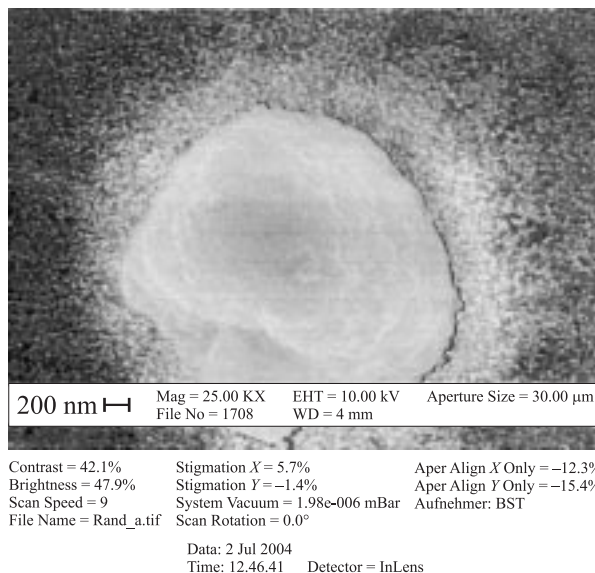


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности наноструктурной пленки  $\text{SnO}_x$ .

$20 \pm 2$  nm. Данные относительно размера наночастиц между рентгеновской дифракцией в СЭМ коррелируют между собой. Можно видеть, что между частицами существует связь, что способствует перемещению зарядов при приложении напряжения.

Состав полученных наноструктур на основе  $\text{SnO}_x$  определялся с помощью оже-электронной спектроскопии. На рис. 2 представлены зависимости оже-спектров как функция размера наночастиц. Как можно видеть, размер частиц не влияет на их состав. Пик в оже-спектре для атомов Sn соответствует переходам электронов между энергетическими уровнями ( $MNN$ ) и состоит из двух максимумов при энергиях  $\sim 421$  и  $429 \text{ eV}$ . Главный максимум для атомов O образуется при участии электронных переходов между уровнями ( $KLL$ ) и локализуется при  $\sim 510 \text{ eV}$ . Отношение значений интенсивностей между этими пиками использовалось

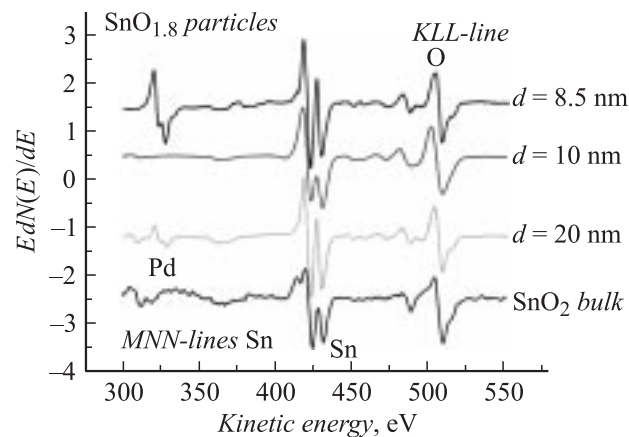
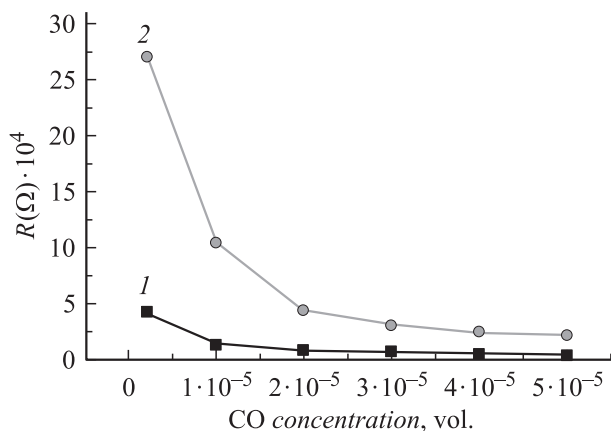


Рис. 2. Зависимости оже-спектров от размера наночастиц  $\text{SnO}_x$ .

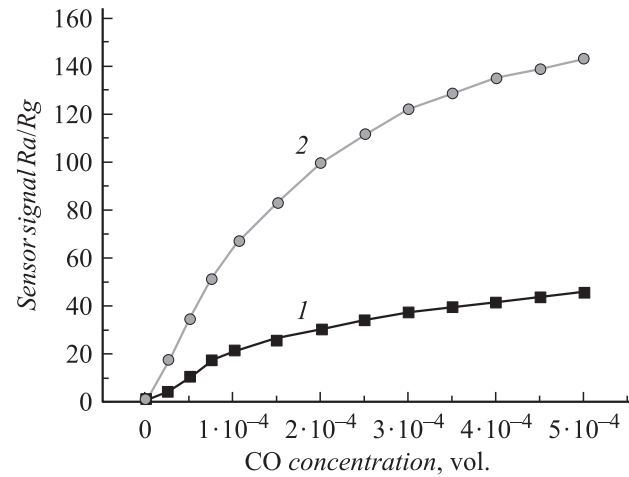
для определения состава нанокристаллов. В качестве сравнения использовалось подобное соотношение между интенсивностями для объемного кристалла  $\text{SnO}_2$ . Было установлено, что для исходного состояния образцов величина  $x$  равняется 1.75, а последующий отжиг в течение 0.5 h при  $300^\circ\text{C}$  в атмосфере чистого  $\text{O}_2$  увеличивает значение  $x$  примерно на 0.2. Незначительный пик в области энергий 272 eV (не показанный на спектре из-за малой величины) есть проявление атомов углерода C на поверхности пленок и соответствует оже-переходам электронов между уровнями (*KLL*). Также на рис. 2 можно видеть оже-пик в области 333 eV от атомов Pd вблизи электродной области. Полученные результаты свидетельствуют об очень малом количестве атомов углерода ( $\sim 1$  at.%) на поверхности пленки до ее экспозиции газом CO. После такой экспозиции в оже-спектре преобладает пик при 272 eV.

На рис. 3 представлена зависимость эволюции сопротивления сенсора на основе 20 nm частиц  $\text{SnO}_2$  при изменении количества газа CO в измеряемой ячейке. Приведенные результаты демонстрируют существенное влияние на электрические характеристики наноструктур температуры нагрева образца. При увеличении температуры нагревания сенсора с  $250^\circ\text{C}$  (1) до  $350^\circ\text{C}$  (2) существенно возрастает чувствительность такого сенсора к газу CO. На рис. 3 показано влияние очень малых объемных доз газа CO в измерительной камере на сопротивление наноструктурных пленок  $\text{SnO}_2$ , что демонстрирует высокую чувствительность такого сенсора.

На рис. 4 приведены зависимости чувствительности  $S$  сенсора на основе нанокристаллов  $\text{SnO}_2$  с диаметром  $\sim 20$  nm (1) к концентрации CO в клетке, наполненной воздухом, и ее увеличение при легировании нанокристаллов серебром. Температура подложки равнялась  $200^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что чувствительность наноструктур  $\text{SnO}_2$  к содержанию CO при их легировании незначительным количеством Ag (2) возрастает в 3–5 раза. Результаты измерений, приведенные на рис. 3 и 4, свидетельствуют, что чувствительность

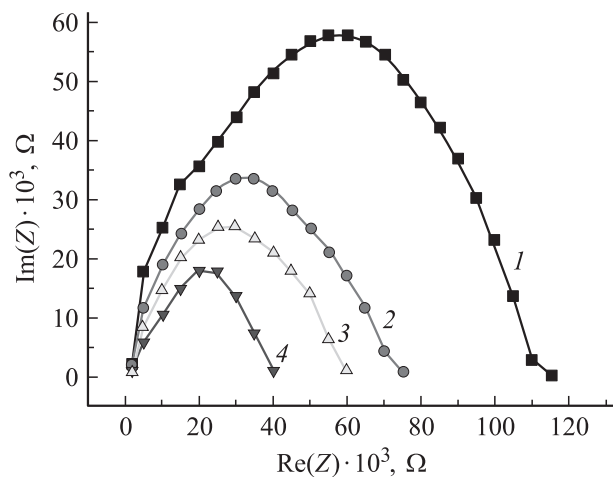


**Рис. 3.** Зависимость изменения сопротивления сенсора на основе 20 nm частиц  $\text{SnO}_2$  от объемного количества газа CO.



**Рис. 4.** Чувствительность  $S$  сенсора на основе нанокристаллов  $\text{SnO}_2$  ( $D \sim 20$  nm) к объемной концентрации CO.

предлагаемого сенсора возрастает как при его нагреве до  $T = 300^\circ\text{C}$  по сравнению с начальным состоянием  $T = 150^\circ\text{C}$ , так и при легировании полупроводниковых структур серебром. Это связано с тем фактом, что в процессе нагрева полупроводника  $n$ -типа  $\text{SnO}_2$  в нем увеличивается концентрация электронов проводимости. Металлический Ag также будет способствовать созданию дополнительных примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника вблизи зоны проводимости и, следовательно, увеличению вероятности заполнения этой зоны электронами. Следует отметить, что чистые стехиометрические полупроводниковые кристаллы SnO и  $\text{SnO}_2$  обладают достаточно большим электрическим сопротивлением и характеризуются запрещенной зоной порядка 3.6 eV. Собственная плотность электронных состояний проводимости беспримесного кристаллического  $\text{SnO}_2$  равняется приблизительно  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  [6]. Такая высокая плотность электронов проводимости в  $n$ -типа полупроводнике  $\text{SnO}_2$  определяется несовершенством структуры монокристалла: вследствие существования вакансий O, дислокаций и других факторов. Согласно результатам измерения эффекта Холла [7], в нанокристаллах  $\text{SnO}_2$  было установлено, что при поглощении атомов газа увеличиваются как концентрация электронов проводимости, так и их подвижность. Это влечет за собой повышение проводимости сенсоров на основе наноструктур  $\text{SnO}_2$  — последнее эквивалентно падению сопротивления. В этих процессах существенную роль играют дефектные состояния поверхности наночастиц, количество которых возрастает при облучении наноструктур газами, подобными к CO. Также следует отметить, что на контактах „гранула с гранулой“ возникает потенциальный барьер для движения электронов. Величина этого электрического барьера зависит от насыщенности поверхностных связей газовой компонентой [1,3–5]. Уменьшение величины барьера увеличивает вероятность тунелирования электронов между частицами и, следовательно, проводимость возрастает.



**Рис. 5.** Зависимость изменения действительной и мнимой частей электрического сопротивления для наноструктур SnO<sub>2</sub> от объемного количества газа CO: 1 —  $10^{-5}$ , 2 —  $2 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{-5}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-5}$  vol. CO.

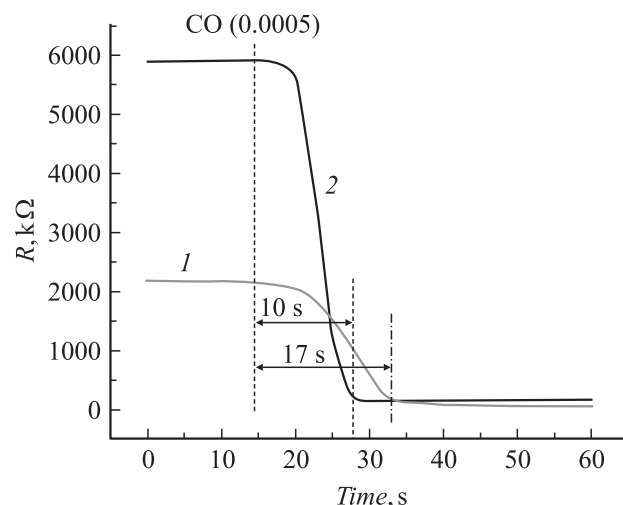
Как показывают проведенные эксперименты и анализ литературных данных [1–3], чувствительность электрических характеристик к концентрации окружающих газов увеличивается при измерении в переменных высокочастотных электрических полях. На рис. 5 представлена зависимость изменения действительной и мнимой частей электрического сопротивления для наноструктур на основе SnO<sub>2</sub> при облучении их газами CO. Можно видеть, что при облучении этих частиц потоком CO вид кривых существенно изменяется. Измерение комплексного сопротивления осуществлялось при изменении частоты переменного тока от 10 Hz до 10 MHz. Величина напряжения, приложенного к пленке, равнялась 1 V. Кривые, представленные на рис. 5, отображают простой вид релаксационного процесса, протекающего в пленке. Этот экспериментальный факт позволяет представить пленочную структуру в виде простой параллельной RC-цепочки, где  $R$  — активное сопротивление, а  $C$  — емкость структуры. Это связано с тем, что для малых частиц будет возникать емкостной контакт между поверхностями наночастиц, а также между слоем наночастиц и металлическим низкоомным контактом. В этом случае комплексное сопротивление может быть записано как [8,9]:

$$Z = \frac{1}{1/R_b + i\omega C_b}, \quad (1)$$

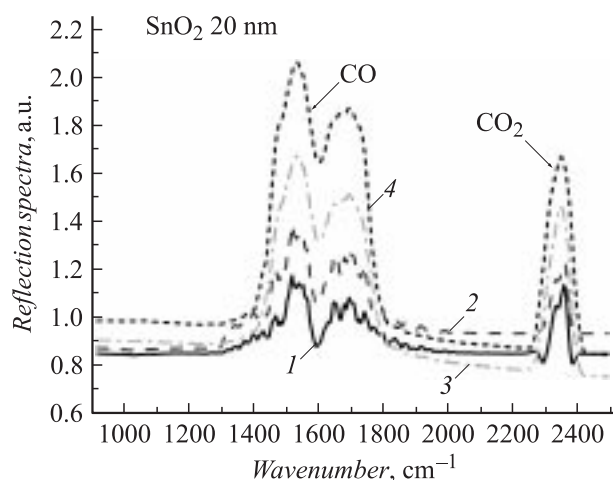
где  $\omega$  — частота переменного тока,  $R_b$  — эквивалентное объемное сопротивление пленочной структуры,  $C_b$  — эквивалентная емкость этой структуры. На практике  $R_b$  определяют как диаметр полукруга (рис. 5). А эквивалентная емкость  $C_b$  может быть определена из соотношения  $\omega_{\max} R_b C_b = 1$ , где  $\omega_{\max}$  — круговая частота, для которой наблюдается максимальное значение (рис. 5). Представленные зависимости показывают, что с увеличением концентрации CO максимум кривых сдвигается

в область меньших значений  $R_b$  и  $1/(\omega C_b)$ . Таким образом, полученные зависимости влияния газа CO на соотношение между реальной и мнимыми частями комплексного сопротивления показывают, что с ростом концентрации CO максимум такой функции сдвигается в область меньших частот. Такая тенденция позволяет установить соотношение между концентрацией газа CO и позицией максимума на плоскости  $\text{Re}(Z)$ ,  $\text{Im}(Z)$ .

Одним из важнейших параметров газовых сенсоров является быстрейшее, которое характеризуется временем отклика и временем восстановления. За время отклика принимают временной интервал, за который фиксируемая величина изменяется до 0.9 от максимального значения. Время восстановления определяют как промежуток времени, в течение которого измеряемый параметр восстанавливается до 0.1 от максимальной



**Рис. 6.** Изменение сопротивления наноструктур SnO<sub>2</sub> (1) и SnO<sub>2</sub> + 0.1Ag (2) при их облучении потоком газа CO, как функция времени.



**Рис. 7.** ИК-спектры отражения от наноструктур SnO<sub>2</sub>, насыщенных газом CO, в области возбуждения вибрационных колебаний C–O (1 — 0.00005, 2 — 0.0001, 3 — 0.0002, 4 — 0.0003 vol. CO.)

величины. На рис. 6 представлена временная характеристика изменения сопротивления наноструктур SnO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub> + 0.1Ag при их облучении потоком CO, температура подложки — 250°C. Следует отметить, что при легировании серебром нанокристаллов SnO<sub>2</sub> происходит не только увеличение чувствительности их к CO, но также уменьшается время отклика сенсора на поток газа.

Инфракрасная спектроскопия позволяет установить наличие абсорбированных молекул газов на поверхности чувствительных элементов. Этот метод позволяет также определить, в каком состоянии находятся поглощенные молекулы. На рис. 7 представлены результаты измерения ИК-спектров отражения от наноструктур SnO<sub>2</sub> насыщенного газом CO в области возбуждения вибрационных колебаний между атомами С и О. Полученные результаты свидетельствуют, что при увеличении концентрации CO интенсивность пиков при  $\nu = 1530$  и  $1692 \text{ cm}^{-1}$ , которые соответствуют колебательным спектрам молекулы CO, существенно возрастает. Следует также отметить, что в фурье-спектрах проявляются также колебания при  $\nu = 2350 \text{ cm}^{-1}$ , которые сопоставимы колебаниям в молекуле CO<sub>2</sub> [10]. По-видимому, на поверхности чувствительной наноструктуры происходит образование также двуокиси углерода.

## Выводы

В результате проведенных измерений было установлено, что легирование наноструктур на основе SnO<sub>2</sub> атомами Ag существенно увеличивает чувствительность их электрических свойств к присутствию на поверхности молекул CO. Также создание чувствительного элемента на основе наноструктур SnO<sub>2</sub>:Ag увеличивает их быстродействие, отклик становится более резким, особенно на начальной стадии поглощения молекул CO. Измерения в переменном электрическом поле позволяют с большей точностью (до 0.000005) определять концентрацию газа CO, так как можно установить соответствие между частотой переменного тока и появлением максимума на зависимостях  $\text{Im}(Z)$  от  $\text{Re}(Z)$ . Насыщенность наноструктурной пленки SnO<sub>2</sub> газами CO подтверждают результаты исследования оже-электронной и ИК-спектроскопии.

## Список литературы

- [1] *Güpel W., Schierbaum K.D.* // Sensors Actuators. В. 1995. Vol. 26–27. P. 1–23.
- [2] *Nanoparticles — From Theory to Applications / Ed. by G. Schmidt.* Wiley VCH, 2004. 573 p.
- [3] *Williams D.* // Sensor Actuators. В. 1999. Vol. 57. P. 1–16.
- [4] *Слободчиков С.В., Руссу Е.В., Иванов Э.В.* и др. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1234–1237.
- [5] *Слободчиков С.В., Руссу Е.В., Иванов Э.В.* и др. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 12. С. 1426–1428.
- [6] *Alterkop B., Parkansky N., Goldsmith S., and Boxman R.L.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 552–558.
- [7] *Ogawa H., Nishikawa M., and Abe A.* // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 6. P. 4448–4453.
- [8] *Ross Mac Donald J.* Impedance Spectroscopy. Wiley, 1987. 315 p.
- [9] *Varghese O.K., Malhotra L.K.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 7457–7463.
- [10] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Газовые лазеры. М.: Атомиздат, 1971. 152 с.