

СТИМУЛИРОВАННАЯ СВЕТОМ ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК SnO₂**С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, В.М. Аль-Тамеми, К.Н. Багнюков**

Исследовались датчики газов, изготовленные по микроэлектронной технологии, с чувствительными слоями SnO₂, легированными водным раствором AgNO₃ концентрацией 0,006М. Использовался маломощный (~70 мВт) светодиод фиолетового спектра излучения. Установлено стимулирующее влияние света на газовую чувствительность к аммиаку пленок SnO₂

Ключевые слова: сенсоры газов, чувствительность, комнатная температура, аммиак, стимулирование светом

Твердотельные полупроводниковые металлооксидные сенсоры [1] реагируют на присутствие в атмосфере широкого спектра газов изменением электросопротивления. Они обладают малым временем отклика на изменение концентрации газа при температуре несколько сотен градусов Цельсия и высокой чувствительностью, позволяющей определять присутствие большинства неорганических и органических газов при концентрациях всего несколько промилле (ppm) в воздухе. Недостатком существующих твердотельных сенсоров газов является их невысокая селективность и необходимость работы при высоких температурах.

В последние годы достаточно заметно расширился круг металлооксидных материалов, используемых для изготовления сенсоров. Начали использоваться, кроме традиционных оксидов ZnO и SnO₂, также NiO, TiO₂ и их композиты. Интенсифицировались работы в области газовых сенсоров на органических пленках. Однако, преимущество в области исследования пока принадлежит сенсорам на основе пленок SnO₂ (SnO_{2-x}) благодаря их наименьшей рабочей температуре, требующей минимальной затраты энергии на нагрев, достаточно высокой чувствительности, большой вариации методов изготовления. Проблема избирательности и снижения рабочих температур сенсоров решается с помощью введения примесных добавок и каталитических покрытий [2, 3].

Выполненные ранее исследования [4] показали, что микролегирование сенсорного элемента датчика газов примесью серебра позволяет активировать процессы взаимодействия некоторых газов с поверхностью и обнаруживать газообразный аммиак в воздухе при комнатной температуре, в отличие от выявления других токсичных и взрывоопасных газов, контролируемых при повышенных температурах. Еще одним способом активации адсорбционных процессов на поверхностных состояниях полу-

проводникового сенсора является оптическое воздействие на сенсорные элементы.

Ранее было обнаружено, что излучение оптического диапазона от мощных ультрафиолетовых источников может значительно улучшить чувствительность металлооксидного датчика газов за счет оптической активации поверхностных состояний [5, 6]. Освещение металлооксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла, может снизить обычно высокую рабочую температуру датчика до комнатной температуры. Это позволяет использовать его в тех областях, где недопустимо работать при более высокой температуре, тем самым, расширяя диапазон применения и снижая потребляемую мощность.

Целью работы являлось исследование возможности повышения чувствительности к парам аммиака сенсоров на основе SnO₂, легированного серебром, с помощью оптического излучения маломощных светодиодов.

Объект исследования - чувствительный элемент (ЧЭ) газового датчика. Кристалл газового датчика размером 1 × 1 мм² содержит следующие элементы: на кремниевой окисленной подложке расположены нагреватель и контакты для чувствительного слоя в виде встречно-штыревой структуры, выполненные из платины с расстоянием между контактами 10 мкм, и два газочувствительных элемента на основе пленки диоксида олова [7], один из которых легирован водным раствором AgNO₃ в количестве 0,006 М (раствор = 50 мг AgNO₃ в 50 мл воды), а второй чувствительный элемент оставлен нелегированным и использован для сравнительной характеристики. Данная концентрация была выбрана как проявляющая наилучшую чувствительность к аммиаку по результатам проделанной работы [4].

Перед измерением датчики, длительно хранившиеся на воздухе, отжигались не менее 1 часа при температуре 400 °С для десорбции атмосферных газов с поверхности SnO₂ и стабилизации электросопротивления чувствительного элемента. Для исследования влияния света на характеристики датчика проводились измерения сопротивления чувствительных элементов при комнатной температуре и включенном светодиоде в затемненной измерительной ячейке. Для облучения использовали фиолетовый светодиод ARL2-5213 UVC с длиной волны 400

Рембеза Станислав Иванович - ВГТУ, д-р физ.-мат. наук, профессор, тел. (473)243-76-95

Свистова Тамара Витальевна - ВГТУ, канд. техн. наук, доцент, тел. (473)243-76-95

Аль-Тамеми Васфи Мохаммед - ВГТУ, University of Diyala, Iraq, аспирант, тел. (473)243-76-95

Багнюков Кирилл Николаевич - ВГТУ, аспирант, тел. (473)243-76-95, e-mail: venomeye@mail.ru

нм и мощностью 76 мВт, который располагался на расстоянии 2 мм от газочувствительной пленки.

Исследовалась газовая чувствительность к парам водного раствора аммиака в воздухе при комнатной температуре. Газовая чувствительность S_g определялась, как отношение сопротивления пленки на воздухе (R_B) к сопротивлению пленки при напуске в измерительную камеру объемом 10 литров известной концентрации исследуемого газа (R_T): $S_g = R_B / R_T$ [8]. Сопротивление ЧЭ измерялось мультиметрами фирмы Mastech серии MY64.

Концентрация газообразного аммиака, определялась методом контролируемого разбавления водного раствора нашатырного спирта. Во время экспериментов наблюдалось большое выделение влаги в измерительной камере и возникла необходимость в проведении дополнительных измерений по оценке влияния влажности на чувствительные элементы, легированные серебром.

Для учета воздействия влаги на датчик была выполнена серия измерений по определению влияния паров воды на сопротивление нелегированных и легированных серебром ЧЭ датчика газов. В рабочий объем вводилось количество воды, соответствующее определенной концентрации водного раствора аммиака. Например, раствор, соответствующий 1000 ppm аммиака в рабочей камере содержит 1388 ppm воды, что соответствует 57 % относительной влажности, а в растворе 5000 ppm аммиака содержится 6944 ppm воды, что соответствует 89 % относительной влажности. Результаты определения чувствительности к парам воды при комнатной температуре сенсора, легированного серебром до 0,006 М приведены на рис. 1. Из рисунка видно (кривая 1), что влияние влажности наблюдается при концентрациях H_2O , превышающих 2000 ppm, что соответствует относительной влажности воздуха 71 %. Поэтому исследованные легированные серебром сенсоры могут использоваться как датчики для контроля влажности от 71 % и выше, показывая отклик равный $S = 3,8$ отн.ед. Минимальная газовая чувствительность наблюдается к парам воды концентрацией 1000 ppm и $S=1,06$ отн. ед при 57 % влажности. С увеличением концентрации величина реакции датчика газов растет (кривая 3), достигая $S = 8,5$ отн.ед. при 10000 ppm и относительной влажности 93 %. Нелегированные образцы практически не проявляют реакции на повышенную влажность при комнатной температуре.

Газовая чувствительность к аммиаку, полученная вычитанием значений чувствительности в парах воды из чувствительности в парах водного раствора аммиака представлена на рис. 1 (кривая 2).

Как было установлено нами ранее [9], при освещении датчика синим светодиодом характер изменения сопротивления сенсорной пленки SnO_2 описывается сложной зависимостью, отражающей быстрые и медленные процессы генерации и релаксации неравновесных носителей зарядов, а также, возможно, ионные процессы. При этом релаксационные процессы на этапах включения и выключения

света удовлетворительно описываются тремя экспоненциальными зависимостями.

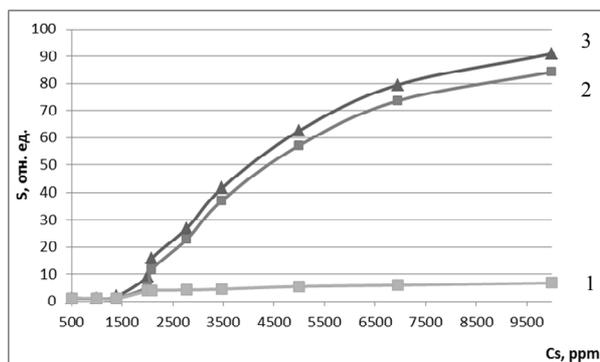


Рис. 1. Зависимость газовой чувствительности легированного 0,006 М раствором $AgNO_3$ ЧЭ от концентрации паров газа в воздухе при $T = 21$ °C: водного раствора аммиака (3), чистого аммиака (2) и воды(1)

Для упрощения анализа светового воздействия на датчик газов можно рассматривать эффективные времена релаксации, характеризующие длительность быстрого изменения сопротивления при включении света $\tau_{1эф}$, длительность последующей медленной релаксации $\tau_{2эф}$ и релаксацию $\tau_{3эф}$ после выключения света. Каждое из эффективных времен релаксации описывается несколькими экспоненциальными зависимостями.

Воздействие фиолетового света на сопротивление чувствительного элемента приводит к уменьшению электросопротивления почти на 14 % за счет генерации неравновесных носителей зарядов (рис.2). Длительность достижения наименьшего значения сопротивления ($\tau_{1эф}$) составляет порядка 1,5 минуты, медленной релаксации $\tau_{2эф} = 2,5$ минуты и релаксации после выключения света $\tau_{3эф} = 2$.

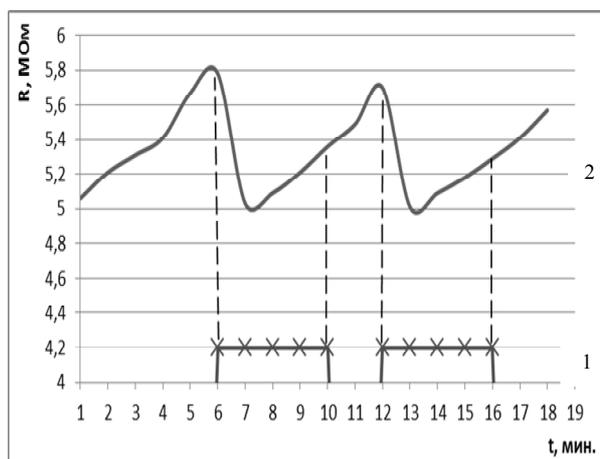


Рис. 2. Изменение сопротивления нелегированного чувствительного элемента (2) под действием импульсов света фиолетового светодиода (1)

Электросопротивление чувствительных элементов, легированных серебром при освещении све-

тодиодом не изменяется, что может быть следствием экранирования полупроводникового слоя SnO_2 пленкой соли AgNO_3 . Подтверждением этого механизма могут служить результаты нашей работы [4], в которой показано, что нанесение пленки AgNO_3 на поверхность SnO_2 снижает электросопротивление чувствительных элементов.

При взаимодействии с газом может происходить перезарядка поверхностных состояний под действием света. Поэтому было исследовано изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков газов при взаимодействии с парами аммиака (500 – 5000 ppm) в воздухе под действием четырех видов излучения – фиолетового, синего, зеленого и красного. По результатам исследований был отобран светодиод с фиолетовым излучением как вносящий наиболее значимый вклад в изменение величины газовой чувствительности (рис. 3).

На графике приведена зависимость изменения сопротивления легированного (3) и контрольного (1) ЧЭ от концентрации аммиака в воздухе без воздействия и под действием фиолетового излучения (2, 4) при комнатной температуре.

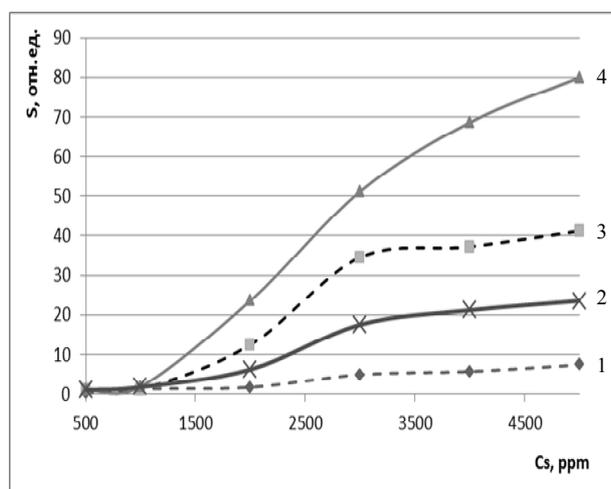


Рис. 3. Зависимость газовой чувствительности датчика газов от концентрации паров аммиака в воздухе при температуре 21 °C: 1 – нелегированный ЧЭ, 3 – ЧЭ; легированный Ag; под действием фиолетового излучения: 2 – нелегированный ЧЭ; 4 – ЧЭ, легированный ЧЭ

Изменение сопротивления ЧЭ, легированного серебром ($S_{\text{лег}}$), в парах аммиака в воздухе (500 ppm) составило 20 %, тогда как сопротивления нелегированного ЧЭ ($S_{\text{контр}}$) не изменяется. При рассмотрении кривых (1), (3) видна разница в чувствительности между легированным и контрольным образцом в интервале концентраций паров аммиака от 1000 до 5000 ppm. Для сравнения, показания чувствительности контрольного образца в этом диапазоне $S_{\text{контр}} = 1,2 \div 7,4$ отн.ед, тогда как для образца, легированного Ag, $S_{\text{лег}} = 1,3 \div 41,2$ отн.ед. Что указывает на заметный вклад легирования поверхностных оксидов металлов благородными металлами при больших кон-

центрациях газов. Наблюдалось два наклона кривых чувствительности, что говорит о двух разных механизмах взаимодействия пленки SnO_2 с газом, существующих как до, так и после легирования.

При сравнении кривых (2), (4) заметно явное увеличение чувствительности под воздействием света фиолетового светодиода. Так, величина чувствительности контрольного (нелегированного) образца в диапазоне концентраций аммиака 1000÷5000 ppm изменяется в пределах $S_{\text{контр}} = 1,8 \div 23,6$ отн.ед, тогда как для образца, легированного серебром, $S_{\text{лег}} = 1,9 \div 80$ отн.ед. Это может быть следствием оптической активации поверхностных состояний под действием света при их взаимодействии с молекулами газа. Механизмы взаимодействия сохраняются, о чем свидетельствует характер кривых чувствительности с двумя наклонами.

Таким образом, значительные отличия значений величины газовой чувствительности в зависимости от методики измерения наблюдаются в интервале концентраций от 1000 до 5000 ppm. В данном случае свет может воздействовать не только на поверхностные состояния пленки SnO_2 непосредственно, но и на адсорбированные на них атомы и кластеры серебра, а также на молекулы взаимодействующего с ними аммиака. Таким образом можно заключить, что воздействие света фиолетового светодиода повышает газовую чувствительность к аммиаку при комнатной температуре пленочных сенсоров SnO_2 , поверхностно-легированных серебром, а также стимулирует чувствительность нелегированных ЧЭ.

Заключение

В данной работе выполнены исследования влияния влажности на газовую чувствительность пленки SnO_2 , легированной 0,006 М раствором серебра. Установлено, что при относительной влажности воздуха 57 % чувствительность составляет 6 %, а при 89 % - 540 %, что указывает на перспективное использование пленок оксида олова, легированных Ag, для измерения влажности воздуха превышающей 60 %. При использовании водных растворов аммиака как источников высоких концентраций газа (>2000 ppm) необходимо учитывать при расчете газовой чувствительности влияние относительной влажности воздуха в измерительной камере.

Воздействие фиолетового света маломощного светодиода (~70 мВт) на сопротивление нелегированного чувствительного элемента приводит к уменьшению электросопротивления почти на 14 % за счет генерации неравновесных носителей зарядов и не влияет на сопротивление легированных образцов.

В то же время при одновременной подаче газа и включении света фиолетового светодиода в несколько раз повышается газовая чувствительность к аммиаку при комнатной температуре пленочных сенсоров SnO_2 , поверхностно-легированных серебром, а также почти в два раза возрастает чувствительность контрольных сенсоров. При этом свет

может воздействовать не только на поверхностные состояния пленки оксида олова непосредственно, но и на адсорбированные на них атомы и кластеры серебра, а также на молекулы взаимодействующего с ними аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-02-91373 СТ_а и 13-02-97509 р_центр_а.

Литература

1. Виглеб Г. Датчики: Устройство и применение / Пер. с нем. - М.: Мир, 1989. - 196 с.
2. Papadopoulos C.A., Avaritsiotis J.N. A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts // *Sensors and Actuators*, B.-V.28.- 1995.- P.201-210.
3. Максимова Н.К., Катаев Ю.Г., Черников Е.В. Структура, состав и свойства газочувствительных пленок SnO₂, легированных платиной и скандием // *Журнал физической химии*.- 1997.- Т.71.- №8.- С.1492-1496.
4. Влияние микролегирования пленки SnO₂ серебром на чувствительность датчика газа к аммиаку при комнатной температуре/ К.Н. Багнюков, С.И. Рембеза, В.А. Буслов, А.В. Асесоров//*Вестник Во-*

ронезского государственного технического университета. 2013. Т.9. № 2. С. 80-83.

5. Camagni P. Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature / P. Camagni, G. Faglia, P.Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, G.Sberveglieri // *Sensors and Actuators B Chemical*., 1996. – Vol. 31. – P.99-103.

6. Comini E. UV light activations of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperature / E. Comini, G. Faglia, G.Sberveglieri // *Sensors and Actuators B Chemical*., 2001. –Vol.78. – P.73-77.

7. Рембеза С. И. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлоксидных интегральных сенсоров газов/ С.И. Рембеза, Д. Б. Просвирин, О. Г. Викин, Г. А. Викин, В. А. Буслов, Д. Ю. Куликов // *Сенсор*, 2004. – №1 – С.20 – 26

8. Watson J. The tin dioxide gas sensor / Watson J., Ihokura K., Colest G.S.V. // *Meas. Sci. Technol.*, 1993. - № 4. - P.717-719.

9. Русских Д. В. Влияние оптического возбуждения на изменение электросопротивления чувствительного слоя тестовых структур датчиков газов на основе SnO₂ / Д. В. Русских, Д. Ю. Куликов, С. Ю. Жиронкин // *Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы VII Междунар. науч. конф. Кисловодск*, 2007. С. 273 – 275.

Воронежский государственный технический университет
University of Diyala, Iraq

GAS SENSITIVITY OF SNO₂ FILMS STIMULATED WITH LIGHT

S.I. Rembeza, T.V. Svistova, V.M. Al-Tamiemi, K.N. Bagnyukov

Gas sensors, prepared with microelectronic technology and with SnO₂ sensor layers, doped with aqua solution of AgNO₃ with concentration 0,006M were investigated. Violet light diode of small power (~70mW) was used. Stimulated influence of light on ammonium gas sensitivity SnO₂ films was obtained

Key words: gas sensors, sensitivity, room temperature, ammonium, light stimulation