**Влияние поверхностной модификации катализаторами на газовую чувствительность пленок SnO2+3% SiO2**

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

¶) rembeza@yandex.ru

**1. Введение**

Пленки SnO2 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 SnO2, приводящими к изменению ее электропроводности [7]. Датчики газов на основе SnO2 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 SnO2 различными примесями и катализаторами [9, 10], что позволяет снизить рабочие температуры (уменьшить энергопотребление датчика) и улучшить селективность датчика газов. Подобный эффект дает синтез многокомпонентных пленок (SnO2 : SiO2; SnO2 : Y2O3; SnO2 : ZrO2 и т.п.), приводящий к уменьшению размеров зерен до 5 нм и к улучшению характеристик газочувствительных свойств пленок SnO2 [11 - 13].

Примеси-катализаторы можно не только вводить в объем пленки SnO2 при её 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 SnO2 при её поверхностной модификации примесями серебра и палладия.

 **2. Методика эксперимента и образцы**

В качестве объекта исследований использовалась тестовая структура датчика газов, разработанного кафедрой полупроводниковой электроники и наноэлектроники 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 (ЧЭ) с встречно-штыревыми контактами. Площадь каждого ЧЭ около 200 мкм2. Расстоянием между контактами к ЧЭ 10 мкм. Нагреватель и электрические контакты изготовлены из платины, а сенсорный слой представляет собой пленку SnO2 толщиной 250 нм с добавкой 3 % вес. SiO2. Ранее было показано [11], что композит SnO2 с добавкой 3 % вес. SiO2 содержит нанозерна размером около 5 нм и обладает высокой чувствительностью к газам-восстановителям.

Для магнетронного реактивного синтеза пленки SnO2 на постоянном токе использовалась металлическая оловянная мишень с вставками кремния. Распыление осуществлялось в контролируемой атмосфере Ar + O2. Элементный состав определялся на рентгеновском микроанализаторе Jeol-840. Для стабилизации параметров сенсорного слоя готовая пластина кремния с датчиками отжигалась на воздухе при Т = 500 °С в течение нескольких часов. При исследованиях датчиков один чувствительный элемент использовался как контрольный, а на второй наносился водный раствор солей нитрата серебра (AgNO3) или хлорида палладия (PdCl2). Измерялась температурная зависимость газовой чувствительности $S=\frac{R\_{в}}{R\_{г}}$, (где RВ – сопротивление SnO2 на воздухе, RГ – сопротивление SnO2 в газовой атмосфере) в замкнутом объеме 10 л с контролируемой смесью исследуемого газа и воздуха.

Поверхностная модификация пленки SnO2 примесями катализаторов осуществлялась под микроскопом нанесением микрокапли водного раствора известной концентрации солей нитрата серебра (AgNO3) или хлорида палладия (PdCl2) 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 минут при 500 °С.

**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 AgNO3).

Осадок раствора солей Pd анализировался с помощью растрового электронного микроскопа и элементного анализа на площади 500 мкм2. На поверхность пластины кремния наносился водный раствор PdCl2 различных концентраций и затем высушивался. Осадок имеет вид островков и агломератов различного размера – от единиц до десятков микрометров. Средняя плотность островков размером 1 мкм для концентрации 3 ммоль составляет 0,1 мкм-2, для 6 ммоль – 0,2 мкм-2, для концентрации 12 ммоль – 0,35 мкм-2. Элементный анализ поверхности показал наличие Pd, Cl и O2 в количествах, достаточных для образования соединений PdCl2 и PdO, в соответствии с химической реакцией: PdCl2+H2O=PdO+2HCl. Таким образом, можно предположить, что осадок содержит соединения палладия PdCl2 и PdO.

На рис. 1 приведены температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта (3000 ppm) контрольного сенсора (1) и сенсоров, модифицированных палладием с возрастающими концентрациями от 3 ммоль (2) до 12 ммоль (5). Установлено, что по мере увеличения концентрации палладия температура максимальной газовой чувствительности модифицированных сенсоров непрерывно снижается от 300 до 50 0С (рис. 2). При этом величина газовой чувствительности в максимуме изменяется в зависимости от концентрации раствора палладия не столь однозначно. Вначале при 3 ммоль и 6 ммоль газовая чувствительность по сравнению с контрольным образцом возрастает в 15 и почти в 30 раз, соответственно, а при 9 ммоль 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 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 0С, а величина газовой чувствительности увеличивается в 1.3 раза (аммиак), 1.5 раза (ацетон) и в 18 раз (изопропиловый спирт).

Таким образом, пленки SnO2+3%SiO2, поверхностно-модифицированные солями палладия, оказались наиболее чувствительными к парам этилового и изопропилового спиртов в воздухе.

Исследовалось каталитическое влияние растворов нитрата серебра на поверхности пленки SnO2+3%SiO2 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 0С в случае этилового спирта (2000 ppm) и аммиака (3000 ppm) и на 100 0С для изопропилового спирта в воздухе. Величина газовой чувствительности к спиртам почти не изменилась (3.5 – 5 отн. единиц), а газовая чувствительность к аммиаку возросла почти в 2 раза (от 33 до 60 единиц). Таким образом, пленки SnO2+3%SiO2, поверхностно-модифицированные солями серебра, проявляют наибольшую чувствительность к парам аммиака в воздухе.

Наиболее интересные результаты были получены при комнатной температуре. Пленки SnO2+3%SiO2 (контрольные образцы) проявляют газовую чувствительность к парам аммиака в воздухе (3000 ppm) не только при повышенной (~ 400 0С), но и при комнатной температуре (S = 5 отн. единиц). Процесс адсорбции молекул аммиака поверхностью сенсора при комнатной температуре происходит медленнее, чем при высоких температурах и достигает насыщения в течение 15 минут. 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 (1) и сенсора, поверхностно модифицированного раствором 6 ммоль нитрата серебра (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 отн. единиц при 5000 ppm аммиака. Таким образом, сенсоры на основе SnO2+3% SiO2, 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 нестихиометричных пленок SnO2 взаимодействуют с воздухом и адсорбируют ионы $О\_{2}^{-}$. При нагревании пленки выше 200 оС адсорбированный молекулярный кислород переходит в атомарную форму $О^{-}$, которая активно взаимодействует с газами-восстановителями [18]. Таким образом, поверхностная плотность хемосорбированного кислорода $О\_{2}^{-}$ определяет величину газовой чувствительности, а температура перехода кислорода $О\_{2}^{-}$ в атомарную форму $О^{-}$ определяет температуру максимальной газовой чувствительности к газам-восстановителям, поскольку она напрямую связана с оксислительными процессами газов на поверхности пленки SnO2.

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 SnO2, и за счет окислительно-восстановительных реакций и перераспределения электронов между кислородом и молекулами газа, высота потенциального барьера на поверхности SnO2 снижается, что приводит к увеличению электропроводности сенсора. Практически эти процессы способствуют снижению температуры окислительных процессов на поверхности пленки SnO2 и снижению температуры максимальной газовой чувствительности, как нами было показано ранее при исследовании каталитических свойств примеси палладия [10]. Наличие катализатора на поверхности пленки SnO2 также способствует увеличению плотности центров адсорбции кислорода из воздуха.

Другой механизм повышения газовой чувствительности пленок SnO2 обусловлен тем, что в отличие от n-типа пленок SnO2 оксиды Ag2O и PdO имеют p-тип проводимости [23]. Размещаясь на поверхности пленки n-SnO2 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 SnO2. Наличие обедненных областей уменьшает «эффективный» размер зерна поликристалла и повышает электросопротивление сенсорной пленки SnO2, 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. Выводы и заключение**

Для газосенсорных пленок SnO2+3%SiO2, 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 SnO2+3%SiO2, на температуру и величину газовой чувствительности к газам – восстановителям.

Определены оптимальные значения концентраций водных растворов Ag(NO3) и PdCl2, составляющие 6 ммоль, которые дают наилучшие результаты по увеличению газовой чувствительности и снижению рабочих температур.

Нанесение Pd на поверхность пленки SnO2+3% SiO2  снижает температуру максимальной газовой чувствительности для всех видов газов – восстановителей примерно на 150 °С, 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 - 200 °С, а в случае аммиака также увеличивает газовую чувствительность в несколько раз. Обнаружена газовая чувствительность пленок SnO2+3%SiO2 к парамаммиака 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 SnO2+3%SiO2. Снижение температуры максимальной газовой чувствительности происходит из-за каталитической активации и снижения температуры перехода адсорбированного поверхностью молекулярного кислорода $О\_{2}^{-}$ в атомарные формы $О^{-}$ и $О^{2-}$, 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 уменьшается, 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 металлооксидынх пленок других составов.

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

**Аннотация**

Тонкие (250 нм) пленки SnO2+3%SiO2, изготовленные методом магнетронного распыления в контролируемой атмосфере Ar+O2, 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 Ag(NO3) или хлорида палладия PdCl2.

Установлено, что поверхностная модификация катализаторами снижает температуру максимальной газовой чувствительности SnO2+3% SiO2 на 100 – 200 оС, а в некоторых случаях также и увеличивает величину максимальной газовой чувствительности в несколько раз.

Ключевые слова: Датчик газов, поверхностная модификация, соли серебра и палладия, газы-восстановители

**PACS:** 81.15.Cd, 81.07.Bc, 68.55.-a, 68.37.-d

**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 gas sensor fabricated according to the microelectronic technology. Sensor has two sensitive elements, one of which was used as check-element, and on the surface of another one the water solutions (3, 6, 9, 12 mM) of silver nitrate g(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 on 100 – 200 0C, and in some cases it also increased the value of maximal gas sensitivity by several times.

**Key words:**

gas sensor, surface modification, silver and palladium salts, redox-gases

Список литературы

[1] Г.С. Хрипунов, А.В. Пирогов, Т.А. Горстка. Физика и техника полупроводников, **49** (3), 406 (2015)

[2] М. Мейтин.Электроника: Наука, Технология, Бизнес, **6,** 40 (2000)

[3] D. Hong, G. Yerubandi, H. Q. Chiang. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **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. *Физико-химия поверхности полупроводников* (М., Наука, 1973)

[8] Г. Виглеб. *Датчики: устройство и применение* (М., Мир, 1989)

[9] A. Lewandowska, I. Kocemba, J. Rynkowski. Polish journal of 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. Физика и техника полупроводников, **46** (9), 1213 (2012)

[14] Е.Ю. Севастьянов, Н.К. Максимова, В.А. Новиков. Физика и техника полупроводников, **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. Известия Южного федерального университета. 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. Jap.J. Appl. Phys., **27** (3), 1798 (1988)

[22] С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева. Физика и техника полупроводников, **47** (8), 1022 (2013)

[23] В.Б. Лазарев, В.Г. Краснов, И.И. Шаплыгин *Электропроводность окисных систем и пленочных структур* (М., Наука, 1979)

Иллюстрации к статье

**Влияние поверхностной модификации катализаторами на газовую чувствительность пленок SnO2+3% SiO2**

С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева

Аль Тамееми Васфи Мохаммед Кадим

Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

*2*

*1*

Рис. 6

Подрисуночные подписи к статье

**Влияние поверхностной модификации катализаторами на газовую чувствительность пленок SnO2+3% SiO2**

С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева,

Аль Тамееми Васфи Мохаммед Кадим

Рис. 1. Температурные зависимости газовой чувствительности (S) контрольного ЧЭ на основе SnO2+3%SiO2(1) и ЧЭ, модифицированного раствором хлорида палладия (PdCl2) 3 ммоль (2), 6 ммоль (3), 9 ммоль (4), 12 ммоль (5), к парам этилового спирта (3000 ppm) в воздухе

Рис. 2. Зависимость величины (1) и температуры (2) максимальной газовой чувствительности ЧЭ 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 –ЧЭ на основе SnO2+3%SiO2, модифицированного раствором хлорида палладия (PdCl2) 6 ммоль; 2 - контрольного ЧЭ

Рис. 4. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе: 1 – ЧЭ, модифицированного раствором нитрата серебра (AgNO3) 12 ммоль; 2 - контрольного ЧЭ

Рис. 5. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам аммиака (3000 ppm) в воздухе: 1 – ЧЭ, модифицированного раствором нитрата серебра (AgNO3) 12 ммоль; 2 - контрольного ЧЭ

Рис. 6. Зависимость газовой чувствительности от концентрации паров аммиака в воздухе при Т=20 оС: 1 – контрольного ЧЭ; 2 - ЧЭ, модифицированного раствором нитрата серебра (AgNO3) 6 ммоль