

Резистивные газовые сенсоры с повышенной чувствительностью к спиртам на основе нанокристаллических плёнок оксидов олова с аддитивами тербия и сурьмы

А. М. ГУЛЯЕВ¹, О. Б. САРАЧ², В. А. КОТОВ¹, А. А. ВАНИН¹,
Ю. В. АНУФРИЕВ², А. В. КОНОВАЛОВ²

¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Москва, Россия, e-mail: guljaev@mpei.ru

² Институт нанотехнологии микроэлектроники РАН, Москва, Россия

Изготовлены резистивные газовые сенсоры на основе нанокристаллических плёнок оксидов олова с аддитивами тербия и сурьмы. Исследованы чувствительность и её температурная зависимость, избирательность и временные зависимости реакции сенсоров на реагенты. Установлена высокая чувствительность сенсоров к спиртам, а также к толуолу и ортокрезолу по сравнению с ацетоном, бензолом, глицерином, диэтилгликолем.

Ключевые слова: резистивные газовые сенсоры, редкоземельные металлы, нанокристаллические плёнки.

The thin SnO_{2-x} -Tb,Sb nanocrystalline films for resistive gas sensors were prepared reactive magnetron evaporation. The sensors have very high sensitivity to methyl, ethyl, isopropyl, propanol, butanol spirites, not so high sensitivity to toluol, ortocryosol and have no reaction on acetone, bensol, glyzerin, diethylglycol. The temperature and dose dependences of the sensors sensitivity were investigated.

Key words: gas resistive sensors, nanocrystalline films.

Среди газовых сенсоров различных типов резистивные сенсоры занимают достаточно большую нишу благодаря высокой чувствительности и относительной простоте их функционирования, несмотря на серьёзные проблемы с избирательностью. Указанные сенсоры используются в качестве пороговых датчиков, а также содержатся в матрицах устройств типа «электронный нос».

Из весьма широкого набора материалов предпочтение часто отдаётся оксидам олова, применение которых повышает чувствительность резистивных сенсоров к большому количеству реагентов. Избирательность этих сенсоров создаётся введением аддитивов в объём материала, а также нанесением кластеров редких металлов (Pt, Pd, Au) на поверхность сенсоров [1–3]. Применение редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве аддитивов сенсоров началось очень давно [4, 5]. Была замечена повышенная чувствительность этих сенсоров к этиловому и метило-вому спиртам. Существует много работ по исследованию первой лёгкой группы РЗМ, вторая группа тяжёлых РЗМ изучена мало. В [6] сообщается об использовании в качестве аддитива тербия Tb. Данная работа является продолжением разработок и исследований указанных сенсоров с добавками РЗМ в последние годы [7, 8].

Нанокристаллические пленки SnO_{2-x} с аддитивами Tb и сурьмы Sb получали реактивным магнетронным распылением составной мишени, содержащей указанные компоненты, в атмосфере 90 % $\text{Ar}+10\%$ O_2 . Размеры компонентов мишени выбирали так, чтобы количество Tb составляло 15 % масс., Sb – в пределах 1 % масс. согласно электронно-дисперсионному анализу полученных плёнок. Сурьма являлась донором и определяла сопротивление сенсоров в интервале от десятков килоом до десятков

мегаом при рабочей температуре сенсоров. Выбор сопротивления зависел от режима магнетронного разряда в соотношении приложенного напряжения и давления газовой смеси в реакционной камере [9]. При малых давлениях получали проводящие плёнки, близкие по составу к SnO_{2-x} . Повышения давления и смещения увеличивали концентрацию кислорода в оксиде (значение x). Очевидно, что при этом изменялись содержания сурьмы и тербия. Плёнки, близкие по составу к SnO_2 , имеют сопротивления порядка единиц гигаом. В данном случае требовалось добиться сопротивления плёнок в интервале от сотен килоом до 10 МОм с при температуре 200–300 °С. Режимы получения таких плёнок подбирали экспериментально.

Исследования поверхности плёнок с помощью силового сканирующего микроскопа показали, что размеры кристаллитов в плёнках толщиной порядка 100 нм для всех режимов получения лежат в пределах 10–60 нм. Сенсоры (всего 25 приборов) наносили на шероховатую поверхность (неровности 1–4 мкм) кварцевых пластин размером 25×25×0,2 мм. Вначале магнетронным напылением на отдельной установке через трафареты создавали двухслойные встречно-штырьевые контакты Mo/Pt с сенсорами, а затем на обратную сторону пластин также через трафареты (площадь окон 2×2 мм) напыляли волнообразные нагреватели. После этого пластину нагревали на воздухе до 350–400 °С и выдерживали в течение часа. Остывшую пластину разрезали на 25 частей. К контактам сенсоров и нагревателей припаивали проводники, с помощью которых шесть сенсоров присоединяли к контактам измерительных плат. Платы помещали под стеклянный колпак объёмом $V_k=10,5$ л на металлическом основании. Реагенты вводили в подколпачное пространство хроматографическими

шприцами объёмами 1–10 мкл на фильтровальную бумагу, позволяющую контролировать процесс испарения, минимальная доза составляла 0,2 мкл. Сопротивления шести сенсоров последовательно измеряли с минутными интервалами.

Температуру сенсоров определяли по мощности, подаваемой на нагреватель. Мощность предварительно находили с использованием градуировочного образца, содержащего два волнообразных нагревателя. Один из нагревателей был изготовлен из платины Pt, он служил в качестве термосопротивления. Рабочей температуры 250 °С достигали при мощности нагрева 430 мВт.

Сопротивления сенсоров измеряли цифровым омметром. Относительную чувствительность ($S < 1$) сенсоров к исследуемым реагентам находили по формуле

$$S = (Z_0 - Z) / Z_0,$$

где Z_0 – сопротивление сенсора до введения реагента; Z – минимальное сопротивление после введения реагента.

Абсолютную чувствительность S_0 (в миллионных долях, ppm) определяли как отношение относительной чувствительности S к дозе реагента. Дозу V_r/V_k рассчитывали из известного соотношения объёмов введённой жидкости v и колпака V_k :

$$pV_r = mRT/M,$$

где $p = 1,01 \cdot 10^5$ Па – атмосферное давление; V_r – парциальный объём газа реагента; $m = \rho V$, ρ – удельный вес; $T = 300$ К; M – молекулярная масса реагента; $R = 8,31$ Дж·К·моль – универсальная газовая постоянная.

Одна из задач исследования – определение избирательности сенсоров, т. е. последовательное сравнение абсолютных чувствительностей сенсоров к заданным реагентам в воздушной атмосфере колпака. В качестве реагентов были выбраны набор спиртов (метилловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый и пропанол-1), а также ацетон, бензол, толуол, глицерин, ортокрезол, диэтиленгликоль. На рис. 1 представлены абсолютные чувствительности, измеренные при рабочей температуре 250 °С, трёх сенсоров с начальными сопротивлениями 0,8; 1,5; 3 МОм. Установлено, что чувствительность возрастает вместе с массой спирта (от метилового к пропиловому и бутиловому). Чувствительности к спиртам высокие, что согласуется с данными [4]. Распространение этой прямой зависимости на более «тяжёлые» спирты свидетельствует о единстве процессов взаимодействия реагентов и спиртов. Сенсоры обладают достаточно высокой чувствительностью к толуолу и ортокрезолу и заметно меньшей к другим реагентам.

Было выбрано несколько режимов напыления полупроводниковых плёнок для получения сенсоров, сопротивление которых варьировалось в достаточно большом интервале значений. На рис. 2 приведена температурная зависимость чувствительности к изопропиловому спирту концентрацией 12 ppm трёх сенсоров с различными начальными сопротивлениями. Сенсоры с высоким начальным сопротивлением имеют более высокую чувствительность при малой (12 ppm) дозе реагента в области рабочих температур 250–350 °С, для низкотомных приборов требуется рабочая температура более 300 °С.

Для нахождения предельной чувствительности сенсо-

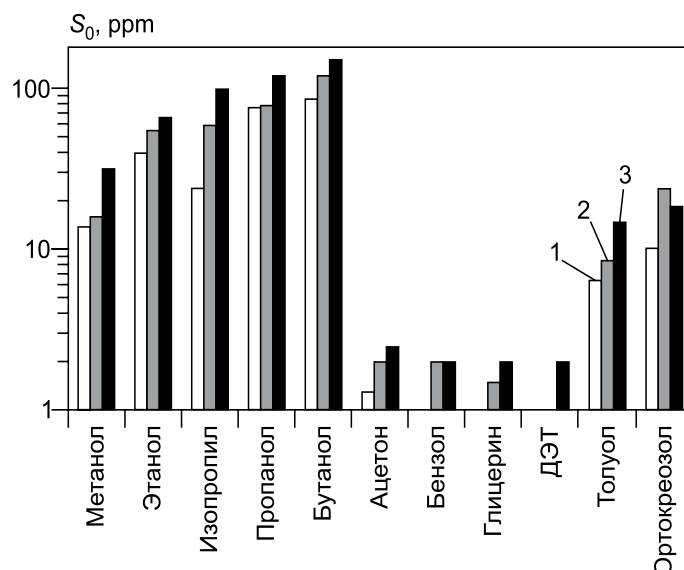


Рис. 1. Абсолютная чувствительность трёх сенсоров при 250 °С с начальными сопротивлениями 0,8 (1); 1,5 (2); 3 (3) МОм

ров использовали растворы в воде изопропилового спирта содержанием 1:5; 1:10. Введение дозы дистиллированной воды объёмом 0,25 мкл не изменяет сопротивления сенсоров. Затем несколько раз вводили дозы указанных растворов того же объёма для двух сенсоров сопротивлением 1,2–1,3 МОм при рабочей температуре 250 °С. Чувствительности сенсоров составили 0,50...0,37; 0,33...0,25. Таким образом, можно считать, что пороговая чувствительность была в интервале 0,05–0,07 ppm.

Важной характеристикой сенсоров является динамический диапазон чувствительности, в котором реакция сенсора на увеличение дозы реагента изменяется или линейно, или достаточно, для того чтобы при предварительной градуировке определить соответствие реакции и дозы. На рис. 3 представлены зависимости чувствительности от дозы изопропилового спирта трёх сенсоров с различным начальным сопротивлением. Динамический диапазон чувствительности сенсоров с минимальными и максимальными начальными сопротивлениями составляет 30–35 ppm, наиболее чувствительные сенсоры

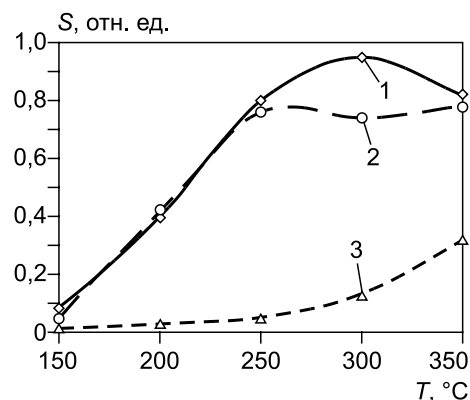


Рис. 2. Температурная зависимость чувствительности к изопропиловому спирту концентрацией 12 ppm трёх сенсоров с начальными сопротивлениями в интервалах 1,5...1,3 МОм (1); 0,8...0,5 МОм (2); 0,3...0,2 МОм (3)

(сопротивлением 0,9 МОм) позволяют различать дозы в пределах 12–15 ppm.

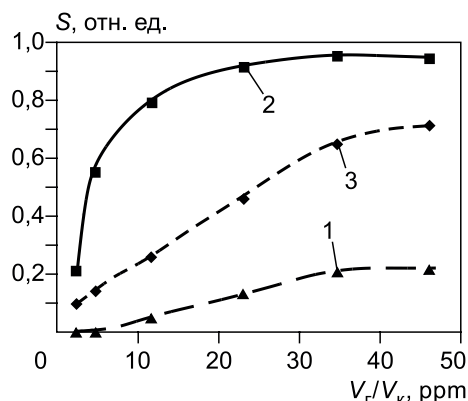


Рис. 3. Зависимости чувствительности от дозы изопропилового спирта сенсоров при 250 °С с начальными сопротивлениями 1,80 (1); 0,90 (2); 0,35 (3) МОм

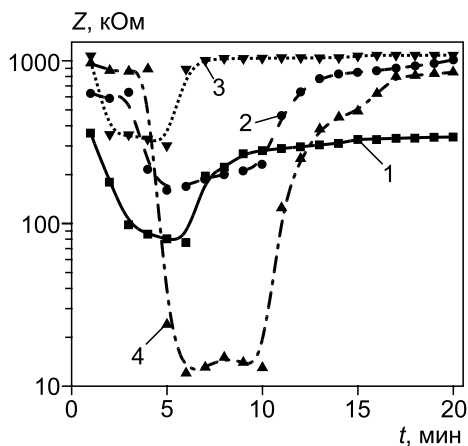


Рис. 4. Временные зависимости реакции четырёх сенсоров на пары изопропилового спирта концентрациями 6 и 115 ppm при рабочих температурах 250 °С (кривые 1, 2, соответственно) и 350 °С (кривые 3, 4, соответственно)

Определённой проблемой для сенсоров с аддитивами РЗМ является временная зависимость реакции сенсоров от концентрации реагентов. Для этого были измерены временные зависимости реакции четырёх сенсоров с различным сопротивлением в интервале 200–1000 кОм от концентрации изопропилового спирта 6 и 115 ppm при рабочих температурах 150–350 °С (рис. 4). Характерными чертами указанных зависимостей являются:

относительно большое ($t = 3...15$ мин) время восстановления сопротивления после разгерметизации колпака (5 и 10 мин). При этом 70–80 % изменений сопротивления происходит в течение $t = 1...2$ мин (быстрое изменение), а время медленного изменения зависит от сопротивления сенсоров, дозы реагента и температуры;

время t реакции сенсоров на введение реагента в начальный момент составляет 1–3 мин и также определяется указанными факторами.

Характер приведённых изменений сопротивления сенсоров под воздействием изопропилового спирта типичный. Такие же исследования были проведены для остальных спиртов, установлены небольшие количественные отклонения, соответствующие различиям чувствительности сенсоров (см. рис. 1). Отметим, что согласно повторным измерениям 70–80 % начальной чувствительности сохраняется в течение года, т. е. эта величина стабильная.

Заключение. Резистивные сенсоры на основе нанокристаллических плёнок SnO_{2-x} с аддитивами Tb и Sb можно применять для определения концентрации широкого набора спиртов, а также толуола и ортокреозола на фоне других органических растворителей (ацетона, бензола, этилового эфира).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 07-00311.14 «Разработка устройств типа «электронный нос» на основе нанокристаллических плёнок окислов олова и редкоземельных металлов»).

Л и т е р а т у р а

1. Кривцов В. В., Румянцева М. Н., Гаськов А. М. Химически модифицированные нанокристаллические оксиды олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 10. С. 917–941.
2. Soumen Das, Jayaraman V. SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors // Progress in Materials Sci. 2014. No. 66. P. 112–255.
3. Korotcenkov G., Cho B. K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. No.12. P. 117.
4. Shik Chi Tsang, Colin Bulpitt. Rare earth oxide sensors for ethanol analysis // Sensors and Actuators B 52. 1998. P. 226–235.
5. Hamide Mohammad Aliha, Abbas Ali Khodadadi, Yadollah Mortazavi. The sensing behaviour of metal oxides (ZnO , CuO and Sm_2O_3) doped- SnO_2 for detection of low concentrations of chlorinated volatile organic compounds // Sensors and Actuators B. 2013. V. 181. P. 637–643.
6. Gurpreet Singh, Rengasamy Thangaraj, Ravi Chand Singh. Effect of crystallite size, Raman surface mode and surface basicity on the gas sensing behavior of terbium-doped SnO_2 nanoparticles // Ceramics Intern. 2015. V. 42. Iss. 3. P. 3725–4636.
7. Guljaev A. M., Sarach O. B., Vanin A. A., Slepneva M. A. The «Electronic Nose» on the base of nanocrystalline films of tin and rare earth oxides // SPITSE–2014: Simp. Sense/Enable. Ilmenau, Germany, 2014.
8. Сарач О. Б. Газовые сенсоры на основе тонких плёнок SnO_{2-x} с аддитивом гадолиния // Вестник МЭИ. 2015. № 4. С. 62–66.
9. Гуляев А. М., Мухина О. Б., Варлашев И. Б., Сарач О. Б., Титов А. В., Бурцев М. С., Прохоров В. В. Особенности технологии и свойства тонкопленочных сенсоров на основе SnO_2 , полученных реактивным магнетронным напылением // Сенсор. 2001. С. 10–21.

Дата принятия: 23.05.2017.