

УДК 621.3

СЕНСОР МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРЫ $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

М.С. АЛЕКСАНИЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 26 октября 2009 г.)

В системе $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ изготовлены две группы образцов с разными концентрациями составляющих веществ. В первой группе использован TiO_2 со структурой рутила, во второй – анатаза. Из полученных смесей были осаждены тонкие пленки (до 50 нм толщины). Исследованы чувствительность и избирательность полученных пленок к метану (CH_4). Наноструктура на основе 70% SnO_2 –10% In_2O_3 –20% TiO_2 (анатаз) проявляет достаточную чувствительность к метану.

1. Введение

В последние годы газовые сенсоры получили широкое применение в связи с возможностью их использования в ряде важнейших областей. Большая потребность обнаруживающих газ приборов обусловлена их широким применением в системах безопасности, строениях и транспорте, где требуется высококачественный воздух. Газовые сенсоры необходимы также в производстве для контроля технологических процессов и во время лабораторных анализов. Особенно велика потребность в малогабаритных дешевых сенсорах, обладающих высокой чувствительностью и избирательностью.

Существуют разнообразные газовые сенсоры, работающие на основе различных физических принципов, среди которых особое место занимают полупроводниковые газовые сенсоры. Особенно распространены газовые сенсоры на основе металлоксидных полупроводников. Наиболее распространенные сенсоры повседневного использования основаны на SnO_2 . Эти сенсоры в основном используются для обнаружения ядовитых и легковоспламеняющихся газов. Особенностью данных сенсоров являются высокая чувствительность, простота конструкции, легкость и сравнительно низкая цена. Основным недостатком сенсоров на основе SnO_2 является плохая избирательность.

В последние годы особенно увеличилась потребность к сенсорам метана в связи с ростом его использования в повседневной жизни. Метан используется в автомобилях в качестве топлива, в производстве и в быту. Более того, оказывается, что в парниковом явлении влияние метана на порядок больше, чем

вклад окиси углерода. Исходя из этих соображений, создание высокочувствительных, малогабаритных, обладающих высокой избирательностью и дешевых сенсоров метана является важной задачей для исследователей в этой области (см., в частности, работы [1-9]).

В настоящей работе изготовлены трехкомпонентные наноструктуры в системе $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и исследованы их чувствительность и избирательность к метану.

2. Экспериментальная часть

Из порошков исходных металлоксидов (SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2) взвешивались соответствующие количества и тщательно перемешивались. В составах 60 вес.% SnO_2 –20 вес.% In_2O_3 –20 вес.% TiO_2 и 70 вес.% SnO_2 –10 вес.% In_2O_3 –20 вес.% TiO_2 использовалась двуокись титана с решеткой рутила. Во второй партии с таким же процентным соотношением составляющих элементов использовалась двуокись TiO_2 с решеткой анатаза. Смеси подвергались предварительному отжигу при температуре 800°C в течение 4 ч. Далее составы вновь тщательно перемешивались до полной гомогенизации. Составы прессовались в виде таблеток диаметром 50 мм под давлением 200 Н/см^2 и подвергались спеканию в воздухе при температуре 1350°C в течение 10 ч. Подъем и снижение температуры осуществлялись со скоростью 2°C/мин . Спекание проводилось в программно-регулируемой печи. Полученные образцы имели большое удельное сопротивление ($\sim 10^{11} \text{ Ом см}$). С целью получения пригодных для дальнейших исследований образцов составы подвергались частичному восстановлению в среде CO при температуре 950°C . Процесс восстановления длился 2 часа.

Из восстановленных образцов механической обработкой изготавливались плоскопараллельные мишени толщиной 2 мм и диаметром 40 мм. Мишени очищались в кипящем толуоле, далее в спирте, и затем промывались дистиллированной, деионизированной водой и просушивались.

Из всех изготовленных мишеней методом высокочастотного магнетронного распыления при различных режимах на ситалловые подложки осаждались пленки с различными толщинами (30–50 нм) и различной зернистостью. Далее на чувствительные пленки методом ионноплазменного распыления осаждались гребенчатые омические контакты из золота. Чувствительность изготовленных сенсоров оценивалась как изменение сопротивления чувствительной пленки при впрыскивании в камеру определенного количества метана.

Измерения проводились в газовой камере, в которой нагреватель позволяет нагревать рабочее тело сенсора до 400°C .

3. Результаты и обсуждение

Трехкомпонентные наноструктуры в системе $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ были предназначены для обнаружения метана (CH_4).

Как правило, вопрос повышения избирательности сенсоров на основе металлоксидных полупроводников решается следующими способами [10]: 1) выбором соответствующей рабочей температуры; 2) путем введения примесей или каталитических веществ; 3) разным путем формирования чувствительного вещества, выбором размеров зерен или степени пористости; 4) применением фильтров и поверхностных покрытий; 5) одновременным измерением различных физических величин того же сенсора.

В данной работе для повышения избирательности сенсоров из вышеперечисленных вариантов мы выбрали второй. Меняя процентное соотношение компонентов в системе, можно менять чувствительность и избирательность сенсора.

Механизм чувствительности сенсоров на основе металлоксидов основан на следующем явлении: исследуемый газ входит в реакцию с химически активной поверхностью металлоксида, вследствие чего меняется проводимость полупроводника. Взаимодействие включает и химические, и электрические процессы [11]. Химическое взаимодействие включает в себя адсорбцию газа и его реакцию с находящимся на поверхности полупроводника кислородом. В обычных условиях молекулы кислорода из воздуха хемосорбируются на поверхность полупроводника, взаимодействуют с находящимися в полупроводнике электронами, вследствие чего образуются кислородные анионы ($\text{O}_{\text{адс}}^-$):



В этом случае на поверхности полупроводника образуется обедненная электронами область, т.е. область пространственного заряда.

Адсорбированный газ взаимодействует с хемосорбированными анионами кислорода,

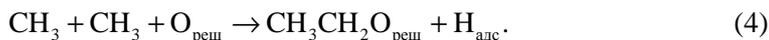


и поглощает их, высвобождая свободные электроны. Вследствие этого увеличивается концентрация электронов, уменьшается толщина пространственного заряда и, следовательно, увеличивается электропроводность полупроводника. Следует отметить, что сопротивление полупроводников *n*-типа при наличии оксидных газов (NO_2) возрастает, т.к. эти газы поглощают электроны.

Рассмотрим более подробно взаимодействие метана с хемосорбированным кислородом. Предполагается, что на поверхности полупроводника метан разлагается на водород и метил [11]:



Затем две соседние метил-группы могут соединяться, образуя этоксил, который содержит решеточный кислород:



Далее, полученные этоксил и водород преобразуются в этилен и воду следующим образом:



Как видно, в этом случае водяные пары удаляются с поверхности полупроводника, образуя кислородные вакансии (V_O). Таким образом, вследствие ряда реакций исследуемый газ поглощает поверхностные ионы кислорода и передает полупроводнику от каждого атома кислорода два электрона. Причем, скорость и активность приведенных реакций зависит от энергии связи атомов полупроводника.

Изменение энергии связи смещает уровень Ферми SnO_2 , что в свою очередь влияет на газочувствительность пленок. Энергии связи чистого SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 равны, соответственно, 486.4, 445 и 453.8 мэВ, а для O 1s ее значение равно 531 мэВ, тогда как, например, в наноструктуре (75 вес.% SnO_2 –25 вес.% In_2O_3) + 20 вес.% TiO_2 энергии связи атомов Sn 3d 5/2, In 3d 3/2, Ti 2p 3/2 и O 1s, соответственно, равны 488.7, 446.7 454.7 и 532 мэВ. Как видно, есть определенная разница между энергиями связи атомов трехкомпонентной системы и энергиями связи составляющих веществ [12,13]. Ясно, что между атомами основного вещества и примеси происходит обмен электронами и даже малейшие изменения энергии связи могут иметь существенное влияние на ход реакций. Из приведенных реакций также следует, что чем более развита поверхность пленки, тем активнее могут протекать эти реакции и тем выше чувствительность. Следует отметить, что примеси вводятся не только для повышения чувствительности, но и для улучшения избирательности. Вышеуказанными соображениями и были обусловлены выбор исследуемых составов и технологических режимов получения пленок.

Из изготовленных наноструктурных сенсоров наибольшую чувствительность к метану проявил состав 70% SnO_2 –10% In_2O_3 –20% TiO_2 (анатаз) при 350°C. На рис.1 приведена зависимость сопротивления этой пленки от времени, когда в камеру впрыскивается метан до достижения концентрации 1%. Как видно из рисунка, при наличии в камере газа сопротивление пленки уменьшается примерно в 5 раз. Из рисунка также видно, что при восстановлении сопротивление образца существенно увеличено по сравнению с первоначальным значением и только через некоторое время достигается исходное значение. Это обусловлено тем, что при открытии камеры температура чувствительного элемента уменьшается по сравнению с рабочей температурой и только через некоторое время восстанавливается до начального значения.

Быстродействие сенсора определяется временами отклика и восстановления. Как видно из рисунка, отклик наноструктурного сенсора 70% SnO₂-10% In₂O₃-20% TiO₂ (анатаз) практически мгновенное, а время восстановления – приблизительно 7 мин. Уменьшить время восстановления можно импульсным увеличением температуры газочувствительного элемента на 30–40°C по сравнению с рабочей температурой. Параметры сенсоров, изготовленных нами, не уступают по параметрам сенсорам, описанными в [12,13], однако преимущество сенсоров, изготовленных нами, в простоте технологии и дешевизне.

Отметим, что при указанной температуре рабочего тела сенсор практически не проявляет чувствительности к другим газам.

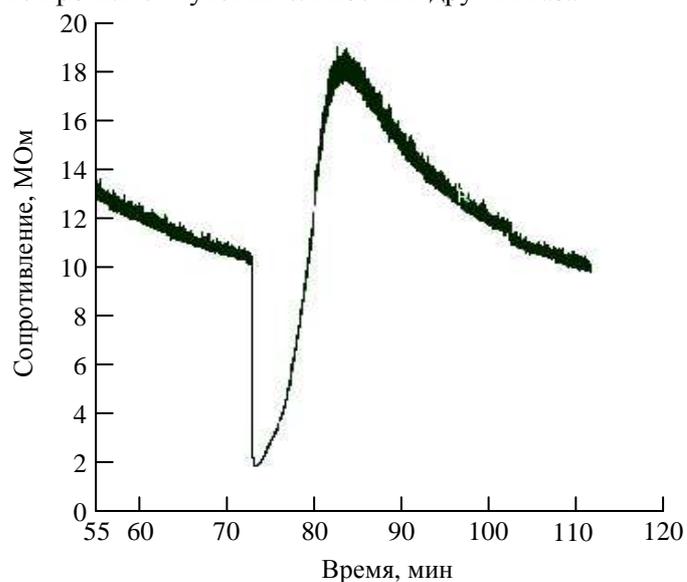


Рис.1. Временная зависимость сопротивления наноструктуры 70% SnO₂-10% In₂O₃-20% TiO₂ (анатаз) при впрыскивании в камеру 1% метана при рабочей температуре 350°C.

4. Заключение

1. В системе SnO₂-In₂O₃-TiO₂ синтезированы трехкомпонентные полупроводниковые керамические образцы с различными составами.
2. Из полученных металлоксидных керамических мишеней методом магнетронного распыления на ситалловую подложку получены полупроводниковые тонкие пленки.
3. Исследована чувствительность изготовленных наноструктурных сенсоров к метану. Наибольшую чувствительность к метану проявила наноструктура на основе 70% SnO-10% In₂O₃-20% TiO₂ (анатаз) при рабочей температуре 350°C.

4. Полученные результаты позволяют надеяться, что некоторое улучшение эксплуатационных параметров изготовленных наноструктурных сенсоров даст возможность их применения в быту и производстве.

Автор выражает благодарность В.М. Аракелян и Х.С. Мартиросяну за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D.Nandini, A.K.Halder, et al.** Material Letters, **60**, 991 (2006).
2. **J.Ch.Kim, H.K.Jun, et al.** Sens. Actuators B, **45**, 271 (1997).
3. **R.K.Roy, M.Pal Chowdhury, A.K.Pal.** Vacuum, **77**, 223 (2005).
4. **P.Bhattacharyya, P.K.Basu, H.Saha, S.Basu.** Sens. Actuators B, **124**, 62 (2007).
5. **L.M.Dorjkin.** Sens. Actuators B, **89**, 76 (2003).
6. **S.Chakraborty, A.Sen, H.S.Maiti.** Sens. Actuators B, **115**, 610 (2006).
7. **S.Chakraborty, A.Sen, H.S.Maiti.** Sens. Actuators B, **119**, 431 (2006).
8. **G.Sarala Devi, H.Takeo, et al.** Sens. Actuators B, **87**, 122 (2002).
9. **N.Barsan, D.Koziej, U.Weimar.** Sens. Actuators B, **121**, 18 (2007).
10. **N.Samotaev, A.A.Asiliev, et al.** Sens. Actuators B, **127**, 242 (2007).
11. **D.Kohl.** J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, R125 (2001).
12. **S.Bai, L.Chen, P.Yang, R.Luo, A.Chen, L.Ch.Chium.** Sens. Actuators B, **135**, 1 (2008).
13. **A.Chen, Sh.Bai, et al.** Sens. Actuators B, **135**, 7 (2008).

ՄԵԹԱՆԻ ՄԵՆՍՈՐ $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ՆԱՆՈՎԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

$\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ համակարգում պատրաստվել են երկու խումբ նմուշներ՝ բաղադրիչ նյութերի տարբեր կոնցենտրացիաներով: Առաջին խմբում TiO_2 -ը վերցվել է ռութիլի բյուրեղային ցանցով, երկրորդ խմբում՝ անատազի: Ստացված բաղադրություններից նստեցվել են բարակ (մինչև 50 նմ հաստությամբ) թաղաթներ: Ուսումնասիրվել են թաղաթների զգայունությունը և ընտրողունակությունը CH_4 (մեթան) գազի նկատմամբ: 70% SnO_2 -10% In_2O_3 -20% TiO_2 (անատազ) նանոկառուցվածքը ցուցաբերել է բավարար զգայունություն մեթանի նկատմամբ:

METHANE SENSOR BASED ON $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NANOSTRUCTURE

M.S. ALEKSANYAN

Two groups of samples in In_2O_3 - SnO_2 - TiO_2 system with different concentrations of components were prepared. In the first group of samples TiO_2 has rutile crystal lattice and in the second group it has anatase crystal lattice. The thin films (up to 50 nm) were deposited using obtained compounds. The sensitivity and selectivity of obtained films was examined in CH_4 (methane) environment. The 70% SnO_2 -10% In_2O_3 -20% TiO_2 (anatase) nanostructure has a sufficient sensitivity to methane gas.