

PERSPECTIVE MATERIAL FOR THIN FILM GAS SENSORS

S.I.Rembeza, T.V.Svistova, E.S.Rembeza, T.V.Avdeeva

Voronezh State Technical University (VSTU)
Moscow av., 14, Voronezh, 394026 Russia

INTRODUCTION

Interest to the film-composites on the base of multicomponents as $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ and some others which can be used as sensitive elements in gas sensors, in particular towards hydrogen, has recently increased. Application of film-composites allows to decrease gas sensitivity and selectivity to the certain gases and to diminish temperature of higher gas sensitivity which is really important at the fabrication of gas sensors.

This work is devoted to the synthesis and investigation of physical properties of $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ films with SiO_2 from 0 to 15 % vol.

RESULTS AND DISCUSSION

Nonstructural composites of SnO_2 stabilized with SiO_2 were prepared by reactive ion-beam sputtering. Sputtering equipment has been designed on the base of vacuum unit UVN-2M.

The film thickness was measured with an MII-4 interference microscope and ranged from 0,6 to 1,7 μm depending on amount of SiO_2 . Optical properties of the films were measured with spectrophotometer SF-16 in the range of wave length from 0,4 to 1,2 μm . Sheet resistance of the films was measured by the four-point-probe technique with a TsIUS-1 device and two-point-probe technique. The concentration and mobility of free carriers were determined by the van der Pauw method of Hall effect. Gas sensitivity of the films was measured according to the standard method $S_g = R_a/R_g$, where R_a – film resistance on the air, R_g – film resistance in the mixture of the gas and the air. All films had yellow color and unstable electrical parameters. To stabilize the SnO_2 film's parameters a two stage isothermal annealing at 400 up to 500 $^\circ\text{C}$ was carried out.

It was found that with increasing of SiO_2 % vol. the thickness of the films was decreased because of the low sputter coefficient for quartz compared with coefficient for tin.

Films have optical adsorption 70 –80 % in the range of waves length 0,6 – 1,2 μm depending on SiO_2 amount. The adsorption coefficient α was calculated according to standard method in the energy range $E = 2,07 - 3,1$ eV and varies from $1 \cdot 10^2$ to $2,4 \cdot 10^4$ cm^{-1} . Adsorption spectra provide a better linearization at $\alpha^2 = f(E)$, which denotes the preferable adsorption by phase with straight band structure. Band gap estimation from adsorption spectra gives value closed to $E_g = 2,5 - 2,8$ eV.

By measuring of concentration and mobility of free charge carriers in nanocomposite films with van der Pauw method of Hall effect it was found that the increase of SiO_2 from 0 to 15 % leads to the decrease of charge carriers concentration from 10^{19} to 10^{18} cm^{-3} and mobility from 0,8 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ to 0,3 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Films $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ after annealing have sheet resistance of several hundreds kOhms while annealed SnO_2 have only several kOhms.

Investigations of sheet resistance dependence on temperature for film-composites were done. It was found that this dependence is semiconductor like, it means that resistance decreases with temperature increase.

Gas sensitivity of nanocomposite films towards vapors of alcohol, acetone and ammoniac in the air was studied. Temperature of higher gas sensitivity of SnO_2 and $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ films towards these gases was determined. Undoped films SnO_2 have higher sensitivity to alcohol vapor at 330 $^\circ\text{C}$, to acetone vapor and ammoniac at 360 $^\circ\text{C}$. Films-composites with 5 % SiO_2 have higher sensitivity to alcohol vapor at 260 $^\circ\text{C}$, to acetone at 140 $^\circ\text{C}$ and to ammoniac at 180 $^\circ\text{C}$. Films SnO_2 : (15 %) SiO_2 have higher sensitivity to alcohol vapor at 90 $^\circ\text{C}$, to acetone vapor at 100 $^\circ\text{C}$, to ammoniac vapor at 120 $^\circ\text{C}$. Thus films with SiO_2 detect alcohol, acetone and ammoniac vapors at lower temperatures than tin dioxide films. The value of gas sensitivity doesn't depend on SiO_2 presence. Fig. 1 and 2 show temperature dependencies of gas sensi-

tivity SnO₂:SiO₂ films to acetone, ethyl and ammoniac vapors.

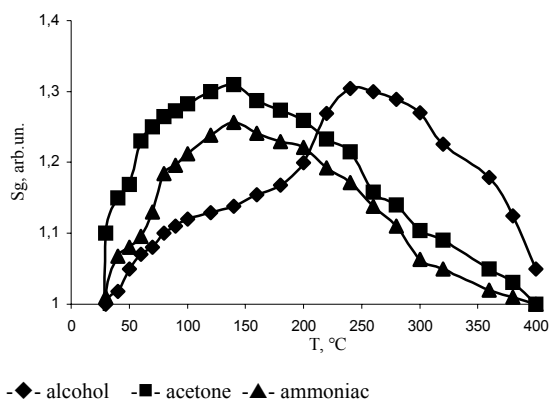


Fig. 1. Temperature dependencies of gas sensitivity SnO₂: (5 %) SiO₂ film to acetone (3900 ppm), ethyl (4930 ppm) and ammoniac (7830 ppm) vapors in the air.

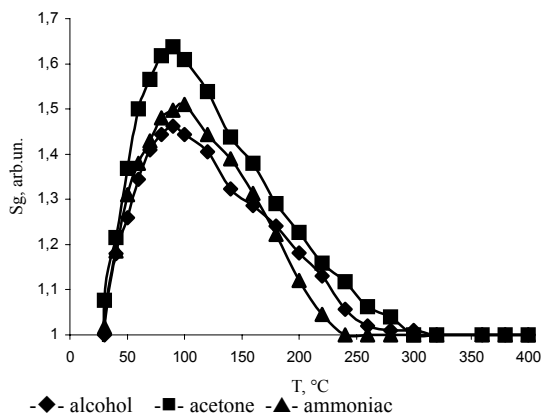


Fig. 2. Temperature dependencies of gas sensitivity SnO₂: (15 %) SiO₂ film to acetone (3900 ppm), ethyl (4930 ppm) and ammoniac (7830 ppm) vapors in the air.

Static and dynamic characteristics of gas sensitivity in the concentration ranges: alcohol (1970 – 7880) ppm, acetone (1560 – 3120) ppm, ammoniac (3130 – 6270) ppm, were studied. Fig. 3 shows static characteristic of gas sensitivity for the film with 15 % SiO₂ to the different gases in the air at the temperature of the film 90 – 120 °C.

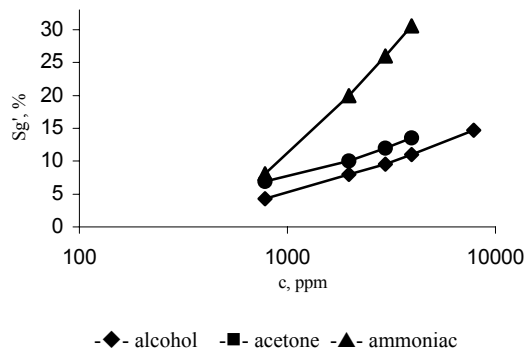


Fig. 3. Static characteristic of gas sensitivity SnO₂: (15 %) SiO₂ to the different gases in the air at the temperature of the film 90 – 120 °C.

It was found that the films are more sensible to the acetone. Equilibrium time for SnO₂:SiO₂ in mixtures acetone-air, alcohol-air, ammoniac-air is 10 – 15 min in the concentration range from 400 to 4000 ppm. In the case of higher concentrations (from 4000 to 10000 ppm) equilibrium time increases up to 20 min. After removal film from investigated atmosphere initial resistance restores during 5 – 8 min.

CONCLUSIONS

Due to their high sensitivity and particular selectivity SnO₂:SiO₂ films becomes perspective material for sensitive elements of gas sensors towards toxic and explosive gases and in hydrogen energetic as well. By using these films it is possible to control gases at the temperatures lower than temperatures of gas sensitivity undoped SnO₂ films.

We are grateful to Prof. Yu.E.Kalinin and Dr. A.V.Sitnikov for their help in samples preparation.

This study was supported by the Russian Ministry of Education (grants T02-01.5-3497 and T02-02.2-3484) and RFBI grant 03-02-96453.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДАТЧИКОВ ГАЗОВ

С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, Т.В. Авдеева
Воронежский государственный технический университет (ВГТУ)
Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрастает интерес к использованию в качестве чувствительных элементов датчиков различных газов, в том числе и водорода, пленок-композитов на основе бинарных соединений, например $\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2\cdot\text{TiO}_2$ и др. Использование пленок-композитов позволяет повышать газовую чувствительность, избирательность к определенным газам и снижать температуру максимальной газовой чувствительности, что является важным фактором при разработке датчиков различных газов.

Целью работы являлись синтез и исследование физических свойств пленок $\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ с содержанием SiO_2 от 0 до 15 % объемных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения композиционных наноструктур оксида олова, стабилизированных оксидом кремния, был применен метод ионно-лучевого распыления. Напылительная установка была спроектирована на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М.

Толщина пленок измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составила от 0,6 до 1,7 мкм в зависимости от процентного содержания SiO_2 . Оптические свойства пленок измерялись с помощью спектрофотометра СФ-16 в интервале длин волн от 0,4 до 1,2 мкм. Электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым (ЦИУС-4) и двухзондовым методами. Концентрацию и подвижность неосновных носителей заряда определяли с помощью эффекта Холла по методу Ван дер Пау. Газовая чувствительность пленок измерялась по стандартной методике, как $S_g = R_v/R_r$, где R_v – сопротивление пленки на воздухе, R_r – сопротивление пленки в смеси исследуемого газа и воздуха. Все изготовленные пленки имели желтый цвет и нестабильные электрические параметры. Для стабилизации электрических параметров пленок $\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ применен двухступенчатый изотермический отжиг при температурах 400 и 500 °С в течение 6 – 8 часов.

В результате исследований установлено, что с ростом процентного содержания SiO_2 в пленках толщина пленок уменьшается из-за низкого коэффициента распыления кварца по сравнению с оловом.

Пленки обладают оптическим пропусканием 70 - 80 % в интервале длин волн 0,6 – 1,2 мкм независимо от процентного содержания SiO_2 . Коэффициент оптического поглощения α рассчитан по стандартной методике в интервале энергий $E = 2,07 - 3,1$ эВ и составляет $\alpha = 1 \cdot 10^2 - 2,4 \cdot 10^4$ см⁻¹. Спектры поглощения лучше спрямляются в координатах $\alpha^2 = f(E)$, что указывает на преимущественное поглощение света фазой с прямой структурой зон. Оценка ширины запрещенной зоны из спектров поглощения дает величину порядка $E_g = 2,5 - 2,8$ эВ.

При измерении подвижности и концентрации неосновных носителей заряда в пленках нанокомпозитов с помощью эффекта Холла по методу Ван дер Пау установлено, что с увеличением процентного содержания SiO_2 от 0 до 15 % концентрация носителей зарядов в пленках уменьшается на порядок с 10^{19} до 10^{18} см⁻³, также наблюдается уменьшение подвижности от 0,8 см²/В·с до 0,3 см²/В·с.

Отожженные пленки $\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ имеют поверхностное сопротивление несколько сотен килоом, тогда, как пленки на основе диоксида олова лишь десятки килоом.

Проведены исследования температурной зависимости поверхностного сопротивления пленок - композитов. Установлено, что температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок носит полупроводниковый характер, т. е. с ростом температуры сопротивление уменьшается.

Исследовалась газовая чувствительность пленок нанокомпозитов к парам спирта, ацетона и аммиака в воздухе. Установлена температура максимальной газовой чувствительности пленок SnO_2 и $\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ к парам этих веществ. Обнаружено, что пленки SnO_2 обладают максимальной чувствительностью к парам спирта при температуре 330 °С, к парам ацетона и ам-

миака – при 360 °С, а пленки-композиты с процентным содержанием SiO₂ 5 % обладают максимальной чувствительностью к парам спирта при температуре 260 °С, ацетона – 140 °С и аммиака - 180 °С. Пленки SnO₂:(15%)SiO₂ обладают максимальной чувствительностью к парам спирта – при 90 °С, к парам ацетона – при 100 °С, а к парам аммиака – при 120 °С. Таким образом, пленки, содержащие SiO₂, обнаруживают пары спирта, ацетона и аммиака при более низких температурах, чем пленки диоксида олова. На величину газовой чувствительности наличие SiO₂ влияния не оказывает. На рисунках 1 и 2 представлены температурные зависимости газовой чувствительности пленок SnO₂:SiO₂ к парам ацетона, этилового спирта, и аммиака в воздухе.

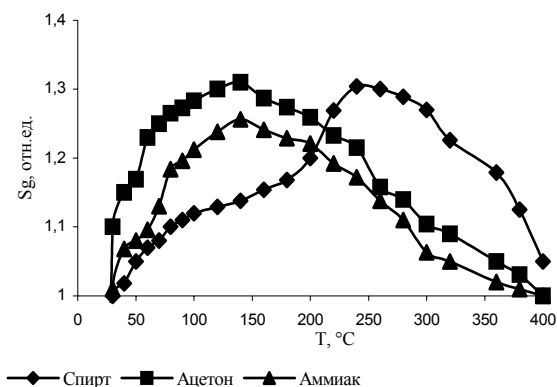


Рис. 1. Температурные зависимости газовой чувствительности пленки SnO₂:(5%)SiO₂ при концентрациях паров ацетона (3900 ppm), этилового спирта (4930 ppm), аммиака (7830 ppm) в воздухе

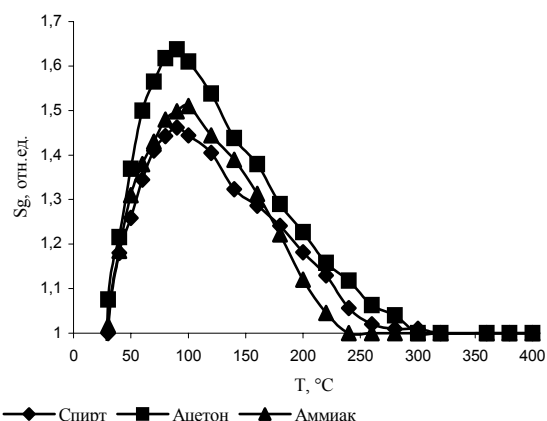


Рис. 2. Температурные зависимости газовой чувствительности пленки SnO₂:(15%)SiO₂ при концентрациях паров ацетона (3900 ppm), этилового спирта (4930 ppm), аммиака (7830 ppm) в воздухе

Исследованы статические и динамические характеристики газовой чувствительности в интервале концентраций: спирт (1970 – 7880) ppm, ацетон (1560 – 3120) ppm, аммиак (3130 – 6270) ppm. На рис. 3 изображена статическая характеристика газовой чувствительности для пленки с процентным содержанием диоксида кремния 15 % для различных веществ в воздухе при температуре пленки 90 – 120 °С.

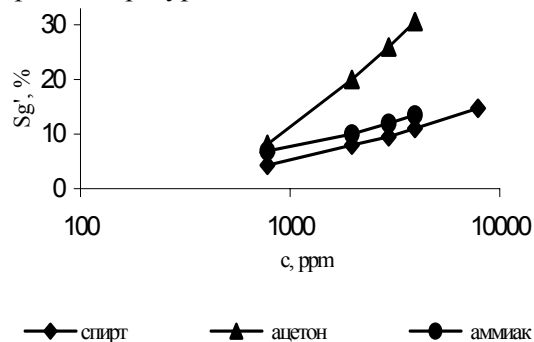


Рис. 3. Статическая характеристика газовой чувствительности пленки SnO₂:(15%)SiO₂ к различным веществам в воздухе при температуре пленки 90 - 120 °С

Обнаружено, что лучше всего пленки чувствуют ацетон. Время установления равновесия у пленок SnO₂:SiO₂ в смесях ацетон-воздух, спирт-воздух, аммиак-воздух составляет 10 - 15 минут в интервале концентраций от 400 до 4000 ppm. В случае более высоких концентраций от 4000 до 10000 ppm время установления равновесия увеличивается до 20 минут. После удаления пленки из исследуемой смеси исходное сопротивление восстанавливается в течение 5 - 8 минут.

ВЫВОДЫ

Пленки SnO₂:SiO₂ являются перспективным материалом для чувствительных элементов датчиков токсичных и взрывоопасных газов, в частности в водородной энергетике, так как обладают хорошей чувствительностью и позволяют контролировать газы при более низких температурах по сравнению с нелегированными пленками SnO₂.

Авторы благодарят Ю.Е. Калинина и А.В. Ситникова за помощь в изготовлении образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МО РФ Т02- 01.5 – 3497 и Т02- 02.2 – 3484 и гранта РФФИ 03-02-96453.