

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СЛОЁВ ДИОКСИДА ОЛОВА

Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв, Д.А. Шикунов

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского»,
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83
nklychkov@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.632

Аннотация: С помощью золь-гель технологии сформированы образцы тонких плёнок SnO_2 , а также композитные слои $CuO:SnO_2$ и $ZnO:SnO_2$ с различной концентрацией примеси посредством смешения зольей. Плёнки подвергались термообработке в потоке кислорода при $550^\circ C$. Поверх плёнок сформирована контактная система методом термического испарения хрома с последующим осаждением через маску на образец. На температурной зависимости проводимости для слоев на основе чистого диоксида олова наблюдается локальный максимум проводимости в области $250^\circ C$, что, вероятно, связано с термоактивационным процессом десорбции кислорода. Проводимость слоёв диоксида олова уменьшается по мере увеличения концентрации добавки меди. Добавка 2% меди на порядок уменьшает долговременный дрейф базовой линии проводимости пленок на воздухе, что может быть связано с образованием малоподвижных ассоциативных комплексов меди и вакансий кислорода. Наибольшую чувствительность к парам этанола во всем исследуемом диапазоне концентраций проявляли композитные слои с добавлением 6% цинка. Установлено, что добавка оксида меди и цинка повышает отклик газочувствительных сенсоров газа на основе слоёв SnO_2 к парам этанола, а также снижает время отклика на воздействие газовых проб в диапазоне рабочих температур $150-300^\circ C$.

Ключевые слова: золь-гель технология, композитные газочувствительные пленки, диоксид олова, дрейф проводимости, время отклика газового сенсора.

1. Введение

Термостимулированная адсорбция частиц газа на поверхности металлооксидных плёнок позволяет использовать их в качестве чувствительных элементов сенсоров газов [1-4]. Чувствительность и время отклика являются одними из основных параметров газовых сенсоров.

Высокая чувствительность оксидных слоев к различным газам достигается при повышенных температурах, способствующих увеличению концентрации химически активных ионсорбированных частиц на поверхности слоя и активацией процессов обмена зарядом между поверхностью и объемом зерна [5, 6]. Время отклика играет ключевую роль в системах обнаружения токсичных и взрывоопасных газов, поэтому увеличение быстродействия сенсоров газа является актуальной научно-технической задачей.

Среди газовых сенсоров наиболее распространены хеморезистивные полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов, в частности,

диоксида олова SnO_2 [7-9]. Однако, композитные металлооксидные материалы зачастую проявляют лучшие газочувствительные свойства, чем чистые материалы в отдельности. Известно, что введение добавок в образцы на основе SnO_2 влияет на их электрофизические свойства, что открывает возможность управлять электрическими параметрами чувствительных элементов сенсоров газа, в частности, величиной чувствительности и временем отклика.

2. Методика эксперимента и образцы

Композитные пленочные образцы изготавливались золь-гель методом. Изопропиловый спирт предварительно нагревался до 60°C смешивался с измельченными порошками двуводного хлорида олова (II) и оксида меди (II). Получение композитных образцов $CuO:SnO_2$ с заданной массовой долей примеси осуществлялось путём смешивания золь в необходимых пропорциях. После нанесения геля на подложку Al_2O_3 и центрифугирования, сформированные композитные слои $CuO:SnO_2$ и $ZnO:SnO_2$ отжигались при 550°C на воздухе в течение одного часа. После отжига поверх слоёв формировалась контактная система методом термического испарения хрома. Измерения электрических и газочувствительных характеристик сформированных структур осуществлялись при рабочей температуре 300°C .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что увеличение массовой доли меди в композитных образцах $CuO:SnO_2$ приводит к уменьшению их проводимости на воздухе (см. рис. 1 а).

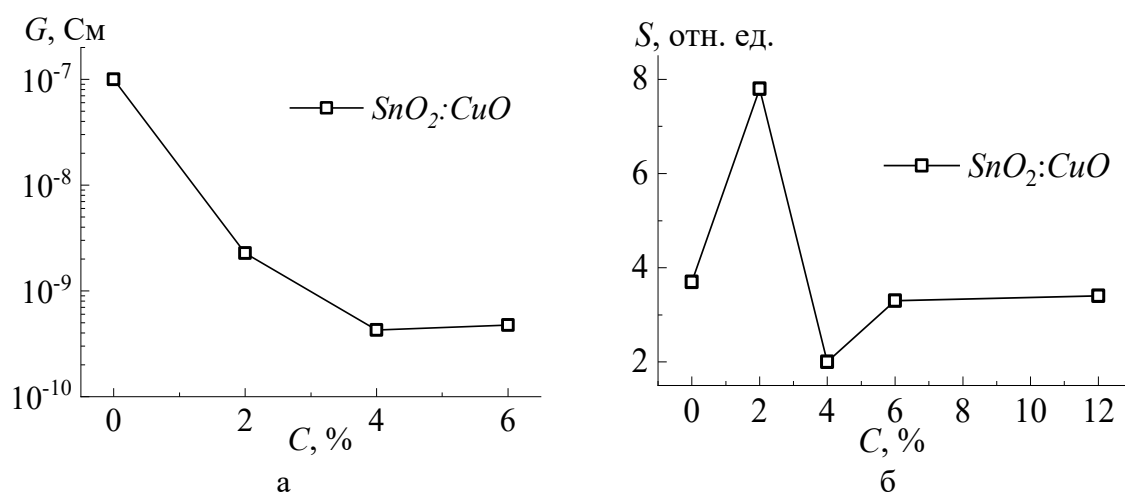


Рис. 1. Зависимость проводимости (а) и газочувствительности (б) слоёв $CuO:SnO_2$ к парам этанола от концентрации примеси меди.

Наибольшую чувствительность к парам этанола проявляли образцы SnO_2 с добавкой 2% CuO (см. рис. 1 б).

Концентрационная зависимость отклика (см. рис. 1 б) газочувствительных слоев $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ и $\text{CuO}:\text{SnO}_2$ измерялась при рабочей температуре 300°C . На рис. 2 а представлены температурные зависимости проводимости для чистого образца SnO_2 , и образца с добавкой 2% CuO .

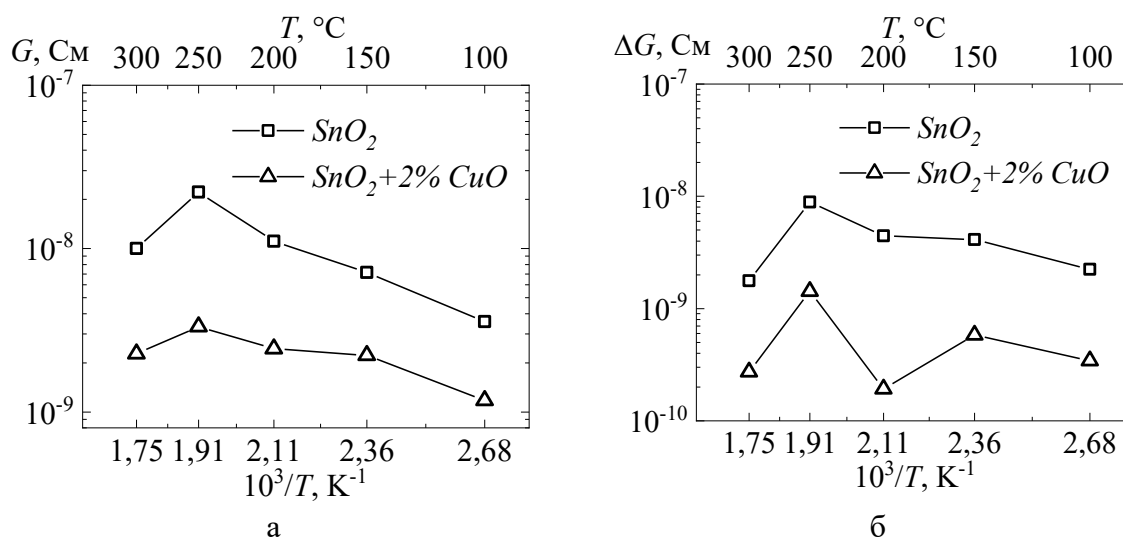


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости (а) и дрейфа базовой линии (б) образцов SnO_2 и $\text{SnO}_2 + 2\% \text{CuO}$.

В рассматриваемом интервале температур зависимость проводимости G от температуры можно описать уравнением типа Аррениуса [10, 11]:

$$G = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}}, \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации отклика сенсора газа, k – постоянная Больцмана, T – рабочая температура сенсора.

На температурной зависимости проводимости для слоев на основе чистого SnO_2 наблюдается локальный максимум проводимости в области 250°C . Вероятно, это связано с термоактивационным процессом десорбции кислорода с энергией $E_a = 0,2$ эВ, в результате которого снижается количество свободных носителей заряда, локализованных на поверхностных энергетических уровнях, и проводимость образца увеличивается. При температурах выше 250°C скорость диссоциации молекулярного кислорода на поверхности диоксида олова превышает скорость его десорбции, объемные носители заряда локализуются вблизи адсорбированного кислорода в атомарной форме, что приводит к

уменьшению проводимости слоя. Энергия активации такого процесса оценивается $E_a = -0,4$ эВ.

На рис. 3 представлены температурная и концентрационная зависимость отклика слоёв $ZnO:SnO_2$ и $CuO:SnO_2$ с различным содержанием добавок цинка и меди к парам этанола.

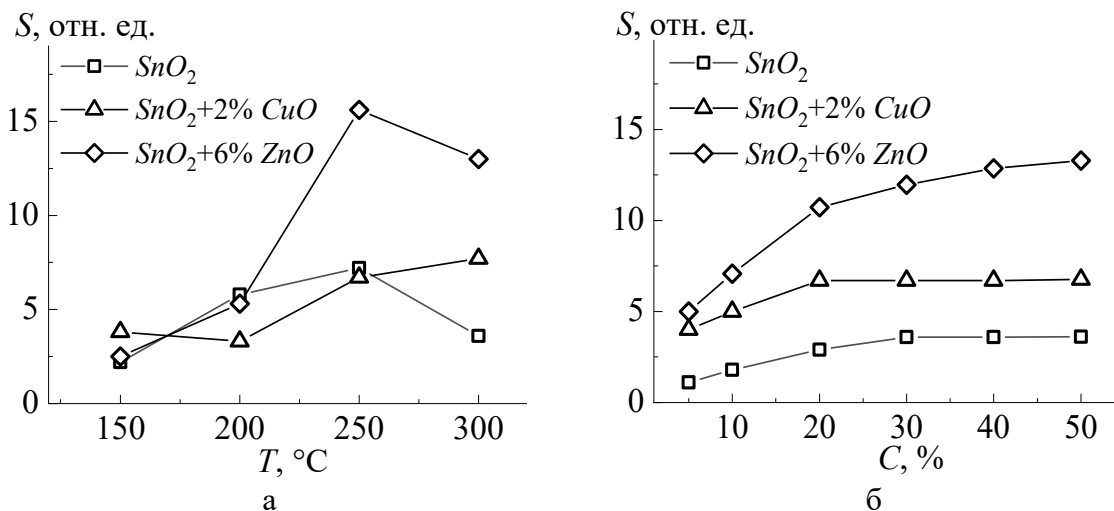


Рис. 3. Температурная зависимость чувствительности слоёв $CuO:SnO_2/ZnO:SnO_2$ к 30% парам этанола (а) и концентрационная зависимость чувствительности к парам этанола (б).

Отклик сенсора S на воздействия газовых проб определялся как относительное изменение проводимости активного слоя сенсора:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0} \quad (2)$$

где G – проводимость плёнок в парах пробы; G_0 – проводимость плёнок на воздухе.

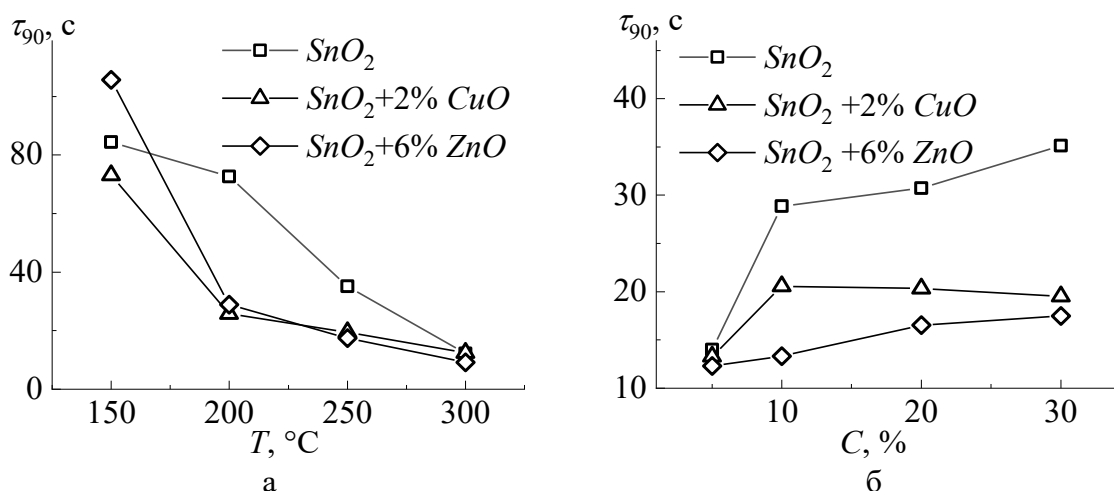


Рис. 4. Температурная зависимость времени отклика пленок к 30% парам этанола (а) и концентрационная зависимость времени отклика на пары этанола при 250°C (б).

На рис. 4 представлены температурные зависимости времени отклика плёнок на пары этанола от концентрации примеси оксида меди и цинка. Время отклика рассчитывалось как временной интервал с момента напуска газовой пробы, за который изменение проводимости слоя достигало 90% от установившегося значения [12].

Наибольшую чувствительность к парам этанола проявляли плёнки на основе $\text{SnO}_2 + 6\% \text{ZnO}$ в диапазоне рабочих температур 250-300°C с локальным максимумом при 250°C. Образец $\text{SnO}_2 + 2\% \text{CuO}$ обладал более высокой чувствительностью по сравнению с чистой плёнкой диоксида олова при температурах, близких к 300°C. Слои на основе $\text{SnO}_2 + 6\% \text{ZnO}$ имели наибольшие значения отклика к парам этанола во всем исследуемом диапазоне концентраций.

4. Заключение

Добавка 2% CuO позволила на порядок уменьшить дрейф базовой линии проводимости композитных образцов $\text{CuO}:\text{SnO}_2$ во всем температурном диапазоне, что может быть связано с образованием малоподвижных ассоциативных комплексов оксида меди с объемными донорами в диоксиде олова, в качестве которых могут выступать вакансии кислорода. В работе показано, что добавка как оксида меди, так и оксида цинка приводит к увеличению отклика сенсоров газа на основе слоёв $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ и $\text{CuO}:\text{SnO}_2$ к парам этанола. Наибольшее значение отклика к парам этанола достигается для пленок, содержащих 6% цинка при 250°C. Обнаружено, что введение добавок оксидов меди и цинка снижает время отклика сенсоров на воздействие газовых проб в диапазоне рабочих температур 150-300°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-00602).

Библиографический список:

1. **Шикунов, Д.А.** Распознавание паров органических веществ в воздухе с помощью вариации режима работы газового сенсора / Д.А. Шикунов, В.В. Симаков, И.В. Синёв, Е.А. Щербакова, Д.А. Тимошенко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 665-671. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.665.
2. **Симаков, В.В.** Распознавание запахов дыма на основе анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы / В.В. Симаков, А.С. Ворошилов, В.В. Галушка и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 9 (146). – С. 49-54.
3. **Sun, J.** Effects of UV light illumination on the gas sensing properties of ZnO–SnO₂ thick film sensor / J. Sun, F. Liu, T. Zhong et al. // Sensor Letters. – 2011. – V. 9. – №. 2. – P. 824-827. DOI: 10.1166/sl.2011.1623.
4. **Lee, J-H.** Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview / J-H. Lee // Sensor and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 140. – I. 1. – P. 319-336. DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.026.
5. **Liess, M.** Electric-field-induced migration of chemisorbed gas molecules on a sensitive film—a new chemical sensor / M. Liess // Thin Solid Films. – 2002. – V. 410. – I. 1-2. – P. 183-187. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00209-2.

6. **Geistlinger, H.** Electron theory of thin-film gas sensors / H. Geistlinger // *Sensors and Actuators B*. – 1993. – V. 17. – I. 1. – P. 47-60. DOI: 10.1016/0925-4005(93)85183-B.
7. **Salehi, A.** highly sensitive self-heated SnO₂ carbon monoxide sensor / A.A. Salehi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – V. 96. – I. 1-2. – P. 88-93. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00490-8.
8. **Клычков, Н.А.** Мультипараметрическое распознавание паров органических веществ с помощью сенсора газа на основе наноструктурированной пленки диоксида олова / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синева, Д.А. Тимошенко // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 852-859. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.852.
9. **Ke, C.** Annealing temperature dependent oxygen vacancy behavior in SnO₂ thin films fabricated by pulsed laser deposition / C. Ke, W. Zhua, J.S. Panb, Z. Yanga // *Current Applied Physics*. – 2011. – V. 11. – I. 3 Supplement. – P. S306-S309. DOI: 10.1016/j.cap.2010.11.067.
10. **Зи, С.** Физика полупроводниковых приборов: в 2-х книгах / С. Зи; пер. с англ. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – Кн. 1. – 456 с.
11. **Gong, S.** Gas sensing characteristics of SnO₂ thin films and analyses of sensor response by the gas diffusion theory / S. Gong, J. Liu, J. Xia et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2009. – V. 164. – I. 2. – P. 85-90. DOI: 10.1016/j.mseb.2009.07.008.
12. Газоанализаторы. Выражение эксплуатационных характеристик. Часть 1. Общие положения: ГОСТ Р МЭК 61207-1-2009; введ. 01.01.2011. – М.: Стандартинформ, 2011. 20 с.

References:

1. Shikunov D.A., Simakov V.V., Sinev I.V., Sherbakova E.A., Timoshenko D.A. Raspoznavanie parov organicheskix veshhestv v vozduxe s pomoshh'yu variacii rezhima raboty` gazovogo sensora [Recognition of organic matter vapors in the air using a variation of the gas sensor operating mode], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, no. 11, pp. 665-671. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.665. (In Russian).
2. Simakov V.V., Voroshilov A.S., Galushka B.V. et al. Raspoznavanie zapakhov dyma na osnove analiza dinamiki otklika mul'tisensornoj mikrosistemy [Recognition of smoke odors based on the analysis of the dynamics of the response of a multisensor microsystem], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and microsystems technology], 2012, no. 9 (146), pp. 49-54. (In Russian).
3. Sun J., Liu F., Zhong T. et al. Effects of UV light illumination on the gas sensing properties of ZnO–SnO₂ thick film sensor, *Sensor Letters*, 2011, vol. 9, no. 2, pp. 824-827. DOI: 10.1166/sl.2011.1623.
4. Lee J-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 140, issue 1, pp. 319-336. DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.026.
5. Liess M. Electric-field-induced migration of chemisorbed gas molecules on a sensitive film—a new chemical sensor. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 410, issue 1-2, pp. 183-187. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00209-2.
6. Geistlinger H. Electron theory of thin-film gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 1993, vol. 17, issue 1, pp. 47-60. DOI: 10.1016/0925-4005(93)85183-B.
7. Salehi A. highly sensitive self-heated SnO₂ carbon monoxide sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, vol. 96, issue 1-2, pp. 88-93. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00490-8.
8. Klychikov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V., Timoshenko D.A. Mul'tiparametricheskoe raspoznavanie parov organicheskix veshchestv s pomoshch'yu sensora gaza na osnove nanostrukturirovannoj plenki dioksida olova [Multiparametric recognition of organic matter vapors using a gas sensor based on a nanostructured tin dioxide film], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 852-859. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.852. (In Russian).
9. Ke C., Zhua W., Panb J.S., Yanga Z. Annealing temperature dependent oxygen vacancy behavior in SnO₂ thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Current Applied Physics*, 2011, vol. 11, issue 3 supplement, pp. S306-S309. DOI: 10.1016/j.cap.2010.11.067.
10. Sze S.M. Physics of semiconductor devices, 2nd ed. New York, John Wiley and Sons Ltd, 1981, xii, 868 p.
11. Gong S., Liu J., Xia J. et al. Gas sensing characteristics of SnO₂ thin films and analyses of sensor response by the gas diffusion theory, *Materials Science and Engineering: B*, 2009, vol. 164, issue 2. pp. 85-90. DOI: 10.1016/j.mseb.2009.07.008.
12. GOST 61207-1-2009. Gazoanalizatory. Vyrazhenie ekspluatatsionnyh harakteristik. Chast' 1. Obshchie polozheniya [State Standart 61207-1-2009. Gas analyzers. Expression of operational characteristics. Part 1. General provisions]. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 20 p.

**THE EFFECT OF COPPER AND ZINC OXIDE ADDITIVES ON THE ELECTRICAL AND
GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF TIN DIOXIDE COMPOSITE LAYERS**

N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev, D.A. Shikunov
Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.632

Abstract: Composite thin films based $CuO:SnO_2$ and $ZnO:SnO_2$ with different impurity concentrations was synthesized by sol-gel method by mixing sols. The films were annealed in oxygen-containing atmosphere at 550°C. A contact system was formed on top of the films by thermal evaporation of chromium, followed by deposition through a mask onto the sample. Based on the temperature dependence of conductivity for layers based on pure tin dioxide, a local maximum of conductivity is observed in the range of 250°C, which is probably due to the thermal activation process of oxygen desorption. Conductivity of SnO_2 layers was decreased as the concentration of Cu dopant. 2% Cu additive reduces the long-term conductivity drift by an order of magnitude. Arguably it's the consequence of occurrence the low mobility complexes created by copper atoms and oxygen vacancies. The best sensitivity to ethanol vapors in all concentration range was shown by 6% Zn doped samples. Accordingly, supplementations of Cu and Zn boost sensitivity of SnO_2 layers to ethanol and decrease response time by its impact at 150-300°C range.

Keywords: sol-gel method, composite gas-sensitive layers, tin dioxide, conduction drift, gas sensor's response time.

Клычков Никита Александрович – дипломированный магистр кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Шикунов Дмитрий Алексеевич – дипломированный магистр кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – Master of Science, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Ilya V. Sinev – Ph. D., Associate Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Dmitrii A. Shikunov – Master of Science, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 02.09.2022; после рецензирования/revise: 05.10.2022; принята/accepted 07.10.2022.