

УДК 541.128.3

*Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ\**, *Н.К. МАКСИМОВА\**, *В.С. КУЧЕРЯВЕНКО\*\**, *Е.В. ЧЕРНИКОВ\****ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ H<sub>2</sub>S И SO<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ<sup>1</sup>**

Исследованы свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub> с различными катализаторами при воздействии H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>. Показано, что для детектирования предельно допустимых концентраций этих газов наиболее целесообразно использовать пленки с добавками Au и Ni в их объем и с нанесенными на поверхность дисперсными слоями Au.

**Ключевые слова:** газовый сенсор, диоксид олова, сероводород, оксид серы, катализаторы.

Сероводород и оксид серы являются одними из токсичных газов, которые присутствуют в выбросах целого ряда предприятий добывающих и перерабатывающих отраслей. Предельно допустимые концентрации (ПДК) H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub> в воздухе рабочей зоны составляют 7 и 3,6 ppm соответственно. Поэтому необходима разработка миниатюрных быстродействующих сигнализаторов для детектирования этих газов в воздухе.

Ранее нами было показано [1], что пленки диоксида олова с добавлением золота в объем с различными нанесенными катализаторами (Pt/Pd, Au) после испытаний в течение 30–40 сут характеризуются достаточно высокими значениями отклика  $G_1/G_0 = 8–9$  на 10 ppm H<sub>2</sub>S и могут быть использованы для детектирования предельно допустимых концентраций (7 ppm) сероводорода в воздухе. Наибольшим быстродействием отличаются сенсоры, модифицированные золотом, для которых время отклика не превышает 15 с. Однако особенностью этих сенсоров является выход концентрационной зависимости отклика на насыщение при 60–70 ppm, что не позволяет их использование в области более высоких концентраций сероводорода, которые представляют практический интерес. В литературе имеются сообщения о перспективности использования в этом плане толстых пленок SnO<sub>2</sub> с добавкой NiO и Au [2], свойства тонких пленок с введенными в объем Ni и Au не изучены.

С целью расширения диапазона измерения концентраций H<sub>2</sub>S до 1–100 ppm и выяснения возможности детектирования SO<sub>2</sub> на уровне ПДК рабочей зоны в настоящей работе исследованы свойства тонких ( $\approx 100$  нм) пленок диоксида олова с добавлением никеля и золота в объем и с нанесенным Au-катализатором: Au/SnO<sub>2</sub>:Sb,Au,Ni. Технология изготовления тонких плёнок SnO<sub>2</sub> с различными добавками в объеме и нанесенными катализаторами детально изложена в [3], методика исследований приведена в [1]. За адсорбционный отклик принимали отношение  $G_1/G_0$ , где  $G_0$  и  $G_1$  – значения проводимости в чистом воздухе и стационарное значение проводимости в газовой смеси соответственно. За время отклика  $t_r$  принимали время установления значения проводимости равное  $0,9 G_1$ . Во всем интервале температур перед измерениями  $G_0$  и  $G_1$  сенсоры прогревали при  $T = 720$  К в течение 10 с.

Добавление никеля в объем тонких пленок диоксида олова способствует увеличению сопротивления образцов на 2 порядка величины: при комнатной температуре  $R_0 = 0,1–0,3$  МОм в случае пленок Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Au и  $R_0 = 15–40$  МОм в образцах Au/SnO<sub>2</sub>:Sb,Au,Ni. Аналогичные изменения сопротивления наблюдались при введении добавок платины и палладия в толстые и тонкие пленки SnO<sub>2</sub> [1, 3, 4]. Можно предположить, что в процессе термического отжига напыленных тонких пленок, когда происходит кристаллизация диоксида олова, примесь никеля (так же, как Pt и Pd) частично сегрегирует на поверхности микрокристаллитов и образует связи с решеточным кислородом. Образующиеся атомы сверхстехиометрического олова являются центрами адсорбции кислорода. В результате плотность хемосорбированного кислорода растет, увеличивается ширина области пространственного заряда и, следовательно, сопротивление сенсоров.

Температурные зависимости отклика на воздействие сероводорода и оксида серы имеют вид кривых с максимумами при  $T = 340$  и  $390$  °С соответственно. Измеренные при оптимальных рабочих температурах на свежеприготовленных образцах концентрационные зависимости отклика

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП, ГК № 14.740.11.1018 от 23.05.2011 г.

(рис. 1, кривая 1) показали, что значения  $G_1/G_0$  на два изученных газа существенно различаются, поскольку при их адсорбции на поверхности чувствительных элементов происходят разные процессы. Молекула  $H_2S$  диссоциирует с выделением атомарного водорода, который проникает на межзеренные границы и активно взаимодействует с предварительно хемосорбированным кислородом. В результате снижаются плотность отрицательного заряда и высоты барьеров на границах микрокристаллов, барьерная составляющая проводимости сенсора резко растет [5], обеспечивая высокие значения отклика на  $H_2S$ . Атомы серы могут окисляться до  $SO_2$ , что также дает некоторый вклад в формирование отклика.

При адсорбции оксида серы на поверхности сенсора возможно протекание двух процессов. Молекула  $SO_2$  в силу большого размера по сравнению с атомарным водородом не проникает на межзеренные границы, но может доокисляться до  $SO_3$  на поверхности диоксида олова, способствуя снижению плотности хемосорбированного кислорода, уменьшению ширины области пространственного заряда и увеличению канальной проводимости сенсоров. Согласно второму механизму, молекула  $SO_2$  по аналогии с окислительными газами (например,  $O_2$  и  $NO_2$ ) способна захватить электрон из зоны проводимости  $SnO_2$  и адсорбироваться в виде  $SO_2^-$ , увеличивая плотность отрицательного заряда и снижая проводимость сенсора. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют о преобладающей роли процесса окисления оксида серы, определяющего рост проводимости. Значения отклика на  $SO_2$  существенно ниже, чем в случае сероводорода.

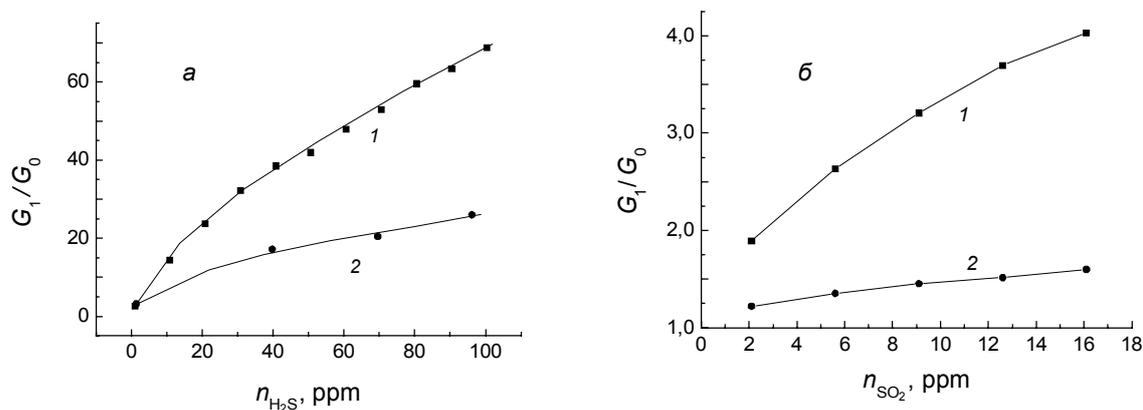


Рис. 1. Зависимости отклика сенсоров на основе тонких пленок  $Au/SnO_2:Sb,Au,Ni$  от концентрации сероводорода (а) и оксида серы (б). Измерения выполнены до испытаний (кр. 1) и после испытаний в течение 20 сут (кр. 2)

Из [6] известно, что оба изученных нами газа отличаются высокой отравляющей способностью по отношению к активности катализаторов. Поэтому особое внимание в данной работе было уделено стабильности параметров сенсоров в процессе долговременных испытаний. Кривые 2 на рис. 1 соответствуют измерениям, выполненным после многократных измерений сенсоров при воздействии  $H_2S$  (рис. 1, а) и  $SO_2$  (рис. 1, б). Очевидно, что наблюдается снижение  $G_1/G_0$ , причем в случае сероводорода значения отклика остаются достаточно высокими ( $G_1/G_0 = 7$  при  $n_{H_2S} = 10$  ppm), насыщение концентрационной зависимости не происходит, сенсоры могут быть успешно использованы для детектирования газа в диапазоне концентраций 1-100 ppm. В случае оксида серы отклик на ПДК (3,6 ppm) уменьшается от 2,2 до 1,3 после испытаний. Эти значения  $G_1/G_0$  при использовании соответствующей электронной обработки сигнала также позволяют создать сигнализаторы на основе тонких пленок  $Au/SnO_2:Sb,Au,Ni$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Черников Е.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 6. – С. 7–12.
2. Кривецкий В.В. Направленный синтез материалов на основе нанокристаллического  $SnO_2$  для повышения селективности газовых сенсоров: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2010. – 119 с.
3. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – Вып. 6. – С. 820–828.

4. Cabot A., Dieguez A., Romano-Rodriguez A., et al. // Sensors and Actuators B. – 2001. – V. 79. – P. 98–106.
5. Гаман В. И. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 84–98.
6. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1969. – 452 с.

\*Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Национального исследовательского Томского государственного университета,  
г. Томск, Россия  
\*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия  
E-mail: maxnk@sibmail.com

Поступила в редакцию 15.06.12.

---

Севастьянов Евгений Юрьевич, к.ф.-м.н., зав. лабораторией;  
Максимова Надежда Кузьминична, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;  
Кучерявенко Владимир Сергеевич, студент;  
Черников Евгений Викторович, ведущ. технолог.