

Gas Sensitive Properties of SnO₂-Ag-SnO₂ Element to H₂S at Room Temperature

L I L i¹, T O N G M a o s o n g^{2*}, W E N G A i h u a³

1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Da Qing Petroleum Institute, Daqing Heilongjiang 163318, China;
2 R & D Center of Well Logging Company, Daqing Petroleum Administrative Bureau, Daqing Heilongjiang 163412, China;
3 College of GeoExploration Science and Technology, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China

Abstract: SnO₂ thin films were prepared using SnCl₄ and O₂ as precursors by means of plasma enhanced chemical vapor deposition method (PECVD), and were modified with silver (Ag) by soaking technique to form a SnO₂-Ag-SnO₂ element. The sensing composite thin film sensors were proved to be highly sensitive and selective to H₂S at room temperature (20 °C). Furthermore, the response speed of the thin film sensors was fairly quick at this temperature.

Key words: PECVD; H₂S sensors; gas sensitive properties

EEACC: 7230L

SnO₂-Ag-SnO₂ 结构元件室温下对 H₂S 的敏感特性研究

李 莉¹, 童茂松^{2*}, 翁爱华³

1. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;
2. 大庆石油管理局测井公司研发中心, 黑龙江 大庆 163412;
3. 吉林大学地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026

摘 要: 以 SnCl₄ 和 O₂ 为源物质, 采用等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 和浸渍法掺 Ag 技术制备了 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜, 在 20 °C 下该结构薄膜对 H₂S 具有良好的气敏特性, 即高灵敏度、良好的选择特性和开关式响应特性。

关键词: PECVD; H₂S 气体传感器; 气敏特性

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2006)04-0950-03

近年来, 随着对环境污染的关心、治理和对监控有毒、有害气体认识的日益提高, 引起了人们对 CO、CO₂、NO_x、NH₃、H₂S、SO₂ 等气体敏感材料的巨大兴趣。半导体敏感材料由于具有相对高的灵敏度、选择特性和稳定性而倍受关注。H₂S 气体是一种毒害性极强的空气污染物, 不仅对工业生产有影响, 而且严重威胁人类和其它生物的生存。日常生活中 H₂S 气体的允许浓度仅为 10⁻⁴, 因此研制对低浓度 H₂S 敏感的材料就成为当务之急^[1-5]。目前在

SnO₂ 基体材料中添加 Cu 或 CuO 能得到高灵敏度和高选择性的 H₂S 敏感材料, 但是这种材料有工作温度高(200 °C)、响应速度比较慢(长达 7 min)的缺点, 这些都严重限制了该材料的实际应用^[6-9]。本实验首次采用 PECVD 方法制备了 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜, 该薄膜在室温下对 H₂S 具有高灵敏度和良好的选择特性, 而且响应时间非常短, 是很好的室温、低浓度 H₂S 敏感材料。

收稿日期: 2005-10-31

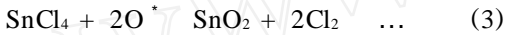
基金项目: 国家自然科学基金资助(40304009)

作者简介: 李 莉(1972-), 女, 讲师, 研究方向为功能材料, lilytms@163.com;
童茂松(1971-), 男, 高级工程师(通讯联系人), 研究方向为功能材料。

1 实 验

1.1 薄膜的制备

经过清洁处理的 Si 片和带有电极的陶瓷管置于 PECVD 装置的反应室中,以 SnCl₄ 和 O₂ 为源物质,在 1.33 ~ 133 Pa 真空度和高频电场(频率为 13.56 MHz)作用下,使 O₂ 分子激发、电离成活性很强的氧原子 O* (O⁻、O₂⁻、O⁺ 等离子), O* 在低温下(170 ~ 180 °C)与 SnCl₄ 源气体反应,生成 SnO₂ 淀积在 Si 衬底和陶瓷管表面上,其反应式为:



淀积时间 7 ~ 8 min ,SnO₂ 薄膜厚为 80 ~ 100 nm(此时薄膜的沉积速率为 10 ~ 15 nm/min)。为了改善 SnO₂ 薄膜对 H₂S 的敏感特性,在 SnO₂ 薄膜表面上进行 Ag 修饰,即将制得的 SnO₂ 薄膜在饱和的 Ag(CH₃COO) 溶液中浸泡 15 s 后,在红外灯下烘烤 10 min,然后在 500 °C 下烧结 5 小时形成 Ag 粒子。其反应式为:



为了进一步提高材料的敏感性能,在 Ag 粒子的表面用 PECVD 方法再淀积一层 SnO₂ 薄膜,厚度约为 70 nm,500 °C 下恒温烧结 10 min 后,Ag 粒子在 SnO₂ 薄膜中充分扩散,形成 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构。将淀积有 SnO₂-Ag-SnO₂ 薄膜的陶瓷管焊接在六角管座上,制成传统的旁热式气敏元件,其结构如图 1 所示。

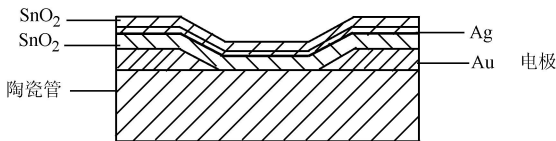


图 1 SnO₂-Ag-SnO₂ 元件结构

1.2 薄膜的组成和结构分析

利用 SIEMENS D5005 型 X-射线衍射仪对淀积的薄膜进行 XRD 分析。采用步进扫描(0.02°),时间常数为 1 s ,Cu K 线, Ni 滤波,测试温度为室温 20 °C,扫描范围 30° ≤ 2θ ≤ 95°。

1.3 薄膜的气敏特性测试

气体浓度采用静态配气法。测量回路中的信号电流,样品对 H₂S 敏感特性的灵敏度表示为 $S = I_g / I_a$,式中: I_g 为样品置于待测气体中的信号电流; I_a 为置于空气中的信号电流。

响应和恢复时间定义为达到变化量的 90% 时所需的时间。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 XRD 分析

图 2 所示为不同薄膜在不同温度下烧结 10 h 的 XRD 谱图。图 2(a)和 2(b)分别为 400 和 500 °C 下烧结的纯 SnO₂ 薄膜的衍射谱图,由图可见,随着烧结温度的升高,薄膜的衍射峰值加强,为四方晶系的多晶 SnO₂ 薄膜。图 2(c)为 500 °C 下烧结的 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜的衍射谱图,由图可见,薄膜中有 Ag 的衍射峰出现,而且 Ag 的掺入未改变基体材料 SnO₂ 的结构。

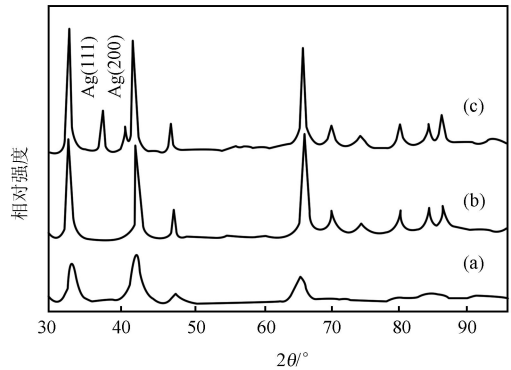


图 2 SnO₂ 薄膜在 400 (a)、500 (b) 和 SnO₂-Ag-SnO₂ 薄膜在 500 (c) 下烧结 10 h 的 XRD 谱图

2.2 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜的气敏特性研究

图 3 所示为 SnO₂-Ag-SnO₂ ,SnO₂ ,Ag-SnO₂ 薄膜不同工作温度下对 25 × 10⁻⁶ H₂S 的敏感特性。由图可见,在三个样品中,SnO₂-Ag-SnO₂ 结构的薄膜对 H₂S 的灵敏度最高,而且随着工作温度的降低,灵敏度增大,在室温(20 °C)下灵敏度约为 680。在 20 ~ 60 °C 温度范围内,随着温度的升高,这种结构对 H₂S 的灵敏度迅速降低。纯 SnO₂ 薄膜在所测试的温度范围内对 H₂S 几乎不敏感。SnO₂ 表面添加 Ag 能增强 SnO₂ 薄膜对 H₂S 的敏感特性,但对 H₂S 的灵敏度远不如 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构。

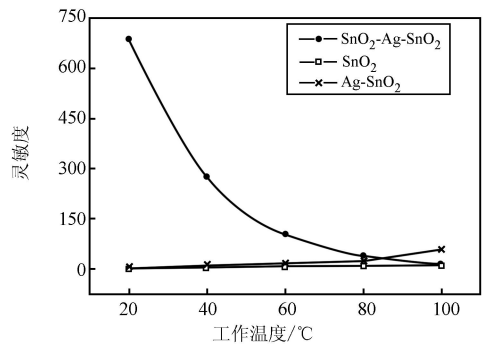


图 3 不同薄膜对 25 × 10⁻⁶ H₂S 的敏感特性曲线

图 4 给出了 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构在 20 °C 时对不同浓度的 H₂S 的敏感特性。从图中可以看出灵

敏度随着 H₂S 浓度的增加而增加,当浓度为 5 × 10⁻⁶ 时,灵敏度为 150。

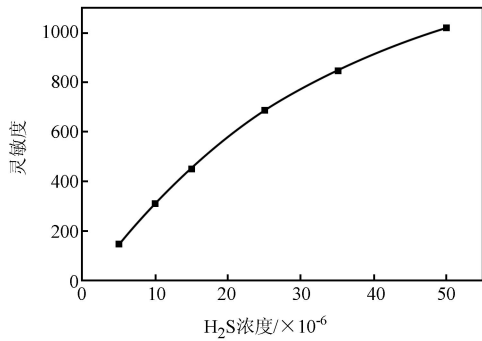


图4 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构在 20 °C 时对不同浓度的 H₂S 的敏感性特征。选取几种常见的干扰气体,考察 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜的选择特性。图 5 所示为该结构在不同工作温度下对 25 × 10⁻⁶ H₂S 和 1 000 × 10⁻⁶ CO、H₂、C₂H₅OH、LPG(液化石油气)的灵敏度曲线。由图可见,在室温(20 °C)下,SnO₂-Ag-SnO₂ 结构对 H₂S 具有良好的选择特性,对干扰气体几乎不

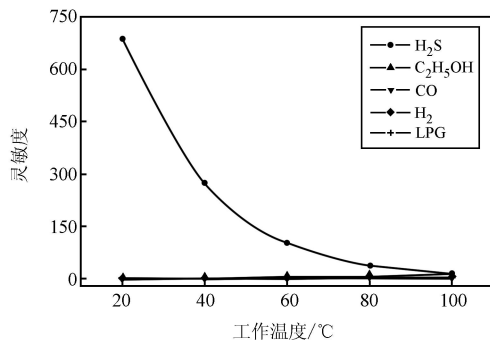


图5 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜的选择特性敏感。同时测试了 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构在 20 °C 下对 25 × 10⁻⁶ H₂S 的响应、恢复曲线,如图 6 所示。

从图中可以看出,其响应时间为 15 s,恢复时间为 5 min。由此可见,SnO₂-Ag-SnO₂ 结构在 20 °C 下对 25 × 10⁻⁶ H₂S 几乎是一种开关式响应,适于作为一种良好的室温 H₂S 敏感元件。

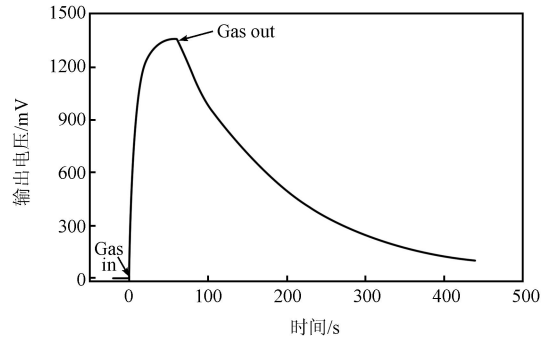


图6 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构在 20 °C 时对 25 × 10⁻⁶ H₂S 的响应、恢复特性

3 结论

以 SnCl₄、O₂ 和 Ag(CH₃COO) 为源物质,采用 PECVD 和浸渍法制备了 SnO₂-Ag-SnO₂ 结构薄膜,该薄膜在室温(20 °C)下对 25 × 10⁻⁶ H₂S 具有良好的气敏特性,即具有高灵敏度、良好的选择特性和开关式响应特性。为室温 H₂S 气体传感器的研制迈出了关键性的一步。

参考文献:

- [1] 吴远大,戴国瑞,南金. 材料导报[J]. 1999, 13(3): 66-68.
- [2] Niranjana R S, Chaudhary V A, Mulla I S, et al. Sensors and Actuators B[J]. 2002, 85:26-32.
- [3] Dang Duc Vuong, Go Sakai, Kengo Shimano, et al. Sensors and Actuators B[J]. 2005, 105:437-442.
- [4] Wang Yourong, Yan Heqing, Wang E'feng, et al. Sensors and Actuators B[J]. 2002, 87:115-121.
- [5] 尹忠,廖刚,梁发书. 油气田环境保护[J]. 2004, 14(4): 37-39.
- [6] Sarala Devi G, Manorama S, Rao V J. Sensors and Actuators B[J]. 1995, 28: 31-37.
- [7] Tamaki J, Maekawa T, Miura N, et al. Sensors and Actuators B [J]. 1992, 9: 197-203.
- [8] Liu C H, Zhang L, He Yuan-Jin. Thin Solid Films [J]. 1997, 304: 13-15.
- [9] Niranjana R S, Patil K R, Sainkar S R, et al. Materials Chemistry and Physics [J]. 2003, 80: 250-256.