DOI: 10.17725/rensit.2020.12.349

Синтез и характеризация наноструктурированных тонких пленок оксида олова, легированных висмутом

[1]Смирнов А.В., [2]Синёв И.В., [2]Симаков В.В., [1]Колесов В.В., [1]Кузнецова И.Е.

[1]Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, http://www.cplire.ru/
Москва 125009, Российская Федерация

[2]Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, https://www.sgu.ru/
Саратов 410012, Российская Федерация

E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru, sineviv@gmail.com, viatcheslav.simakov@gmail.com, fionov@cplire.ru, kvv@cplire.ru, kuziren@yandex.ru

Поступила 08.06.2020, рецензирована 22.06.2020, принята 30.06.2020

Аннотация: **В работе методом магнетронного распыления полупроводниковой двухфазной мишени созданы пленки оксида олова (SnO_2), легированные оксидом висмута (BiO_2). Исследовано влияние различных концентраций примеси висмута на микроструктуру, электрофизические и газочувствительные свойства полученных тонких плёнок. Установлено, что плёнки состоят из ориентированных перпендикулярно плоскости подложки кристаллических стержней, диаметр и длина которых составляют 21±2 нм и 120±10 нм соответственно. Легирование висмутом приводит к снижению временного дрейфа сигнала датчика насыщенного ацетона в анализируемой пробе. Для образца, полученного из мишени с содержанием оксида висмута 0.01%, чувствительность к воздействию насыщенных паров ацетона увеличивается почти в 10 раз (до 850) по сравнению с нелегированной плёнкой при температуре 300°C. На основе полученных в работе экспериментальных данных предложен механизм влияния примеси висмута на электрические и газочувствительные свойства плёнок диоксида олова. Полученные результаты показывают перспективность использования легированных висмутом пленок диоксида олова при создании датчиков насыщенных паров ацетона.**

Ключевые слова: **диоксид олова, легирование висмутом, сенсор газа, морфология пленок, насыщенные пары ацетона**

УДК 539.23, 539.25, 681.586

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № 0030-2019-0016 и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проекты № 19-07-00300 и № 20-37-70021. Андрей Смирнов благодарит за финансовую поддержку Совет по грантам при Президенте РФ (Проект № МК-1503.2020.8).

Для цитирования: Смирнов А.В., Синёв И.В., Симаков В.В., Колесов В.В., Кузнецова И.Е. Синтез и характеризация наноструктурированных тонких пленок оксида олова, легированных висмутом. *РЭНСИТ,* 2020, 12(3):349-360. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.349.

Synthesis and Characterization of Thin Nanostructured Bismuth Doped Tin Oxide Films and Sensing Studies

Andrey V. Smirnov, Vladimir V. Kolesov, Iren E. Kuznetsova

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, http://www.cplire.ru/
Moscow 125009, Russia

E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru, kvv@cplire.ru, kuziren@yandex.ru

Ilya V. Sinev, Vyacheslav V. Simakov

N.G. Chernyshevskii Saratov State University, https://www.sgu.ru/
Saratov 410012, Russian Federation

E-mail: ssineviv@gmail.com, viatcheslav.simakov@gmail.com

Received Juni 08, 2020; peer reviewed Juni 22, 2020; accepted Juni 30, 2020

Abstract: **The tin dioxide (SnO_2) films doped with bismuth by means of magnetron sputtering of semiconductor two-phase target and powder BiO_2 as source of Bi were produced. The effect of bismuth dope concentration variation on the microstructure, electrophysical and gas-sensing properties was investigated. It has been found, that films consist of crystalline rods with diameter of 21±2 nm and length of 120±10 nm. Bismuth doping provided decrease in signal timing drift of acetone sensor in analyzed probe. Sensitivity to acetone vapor of the sample derived from targets with 0.01% bismuth oxide concentration increase almost by 10 times (up to 850) in comparison with undoped film at 300°C. Based on the obtained experimental data the mechanism of bismuth dope influence on electrical and gas-sensing properties of produced tin dioxide films was evaluated. Obtained results have shown capability the use of bismuth doped dioxide tin films for development of saturated acetone vapor sensors.**

Keywords: **Tin dioxide, bismuth doping, gas-sensor, films morphology, saturated acetone vapors**

UDC 539.23, 539.25, 681.586

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task from Ministry of Science and Higher Education #0030-2019-0016 and was partially supported by Russian Foundation of Basic Research, projects #19-07-00300 and #20-37-70021. Andrey Smirnov thanks for financial support Council of Grants of the President of the Russian Federation. (Project # MK-1503.2020.8).

For citation: Andrey V. Smirnov, Ilya V. Sinev, Viacheslav V. Simakov, Vladimir V. Kolesov, Iren E. Kuznetsova. Synthesis and Characterization of Thin Nanostructured Bismuth Doped Tin Oxide Films and Sensing Studies. *RENSIT*, 2020, 12(3):349-360. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.349.

Содержание

1. **Введение (350)**
2. **Методика эксперимента (351)**
   - **2.1. Получение образцов полупроводниковых плёнок (351)**
   - **2.2. Исследование состава структуры и морфологии (351)**
   - **2.3. Исследование газочувствительных свойств (351)**
3. **Результаты и обсуждение (352)**
   - **3.1. Сканирующая электронная микроскопия (352)**
   - **3.2. Оже – спектроскопия (352)**
   - **3.3. ВИМС спектроскопия (353)**
   - **3.4. Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния (353)**
   - **3.5. Рентгеноструктурный анализ (353)**
   - **3.6. Исследование электрических свойств полученных плёнок (354)**
   - **3.7. Исследование газочувствительных свойств полученных пленок (356)**
4. **Заключение (357)**

Литература (358)

1. ВВЕДЕНИЕ

Диоксид олова (SnO_2) является одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для изготовления сенсорных слоев газовых сенсоров. Однако этот материал содержит большое количество собственных дефектов кристаллической решетки, что приводит к необратимым изменениям его свойств при экстремальных колебаниях температуры. Кроме того, пленка чистого SnO_2 имеет низкую чувствительность и слабую селективность по отношению к ряду газов. Поэтому чистый SnO_2 редко используется в производстве сенсоров [1, 2]. Каталитические электроактивные присадки, такие как In, Pd, Ni, Er, Zn, используются для коррекции физико-химических свойств чистого SnO_2, в частности, для компенсации собственных дефектов, усиления структуры, улучшения селективности и чувствительности [3-7]. Легирование тонких пленок диоксида олова существенно меняет их микроструктуру и электронную структуру, изменяя механизмы и параметры роста кристаллитов, создавая дополнительные донорные и акцепторные состояния и, следовательно, изменяя проводимость материала. Также легирование SnO_2 различными добавками Pt, Pd, Au способно изменять постоянную решетки материала [8-11].

Много работ посвящено исследованию влияния различных легирующих примесей на пленку SnO_2 на параметры газового сенсора.

Осаждение наночастиц Pd на поверхности пленки SnO_2 приводит к снижению рабочей температуры сенсора до комнатной температуры [12]. SnO_2, легированный церием, показал увеличение чувствительности сенсора к сероводороду [13,14] и различным органическим газам [15]. Легирование кобальтом, рутением, никелем или железом значительно повышает чувствительность диоксида олова к метану, триметиламину и этанолу соответственно [16-19]. Использование пленок SnO_2, легированных цирконием, приводит к снижению рабочей температуры сенсора и повышению максимальной чувствительности к парам этанола, ацетона и изопропилового спирта [20]. Известно, что введение легирующей примеси меди в пленку SnO_2 приводит к уменьшению дрейфа базовой линии сенсора, в то время как селективность материала по отношению к H_2S увеличивается по сравнению с CO и C_2H_5OH [21-24]. В [25] было показано, что донорные вакансии, созданные при легировании пленки SnO_2 атомами Cu, обеспечивают гораздо лучшую стабильность сенсора, чем собственные доноры в чистых пленках SnO_2. Эффект можно объяснить уменьшением подвижности кислородных вакансий в присутствии атомов Cu. Предполагается, что в случае легирования висмутом такой механизм можно реализовать. Однако из-за гораздо большего ионного радиуса Bi (1.03 Å), чем у олова (0.69 Å), когда комплекс образуется с кислородной вакансией, соединение создаст большую деформацию в кристаллической структуре. Это приведет к более эффективному препятствию миграции кислородных вакансий и, как следствие, к большей стабильности газового датчика.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Получение образцов полупроводниковых плёнок

Исследуемые в работе тонкие плёнки диоксида олова получались методом высокочастотного магнетронного распыления диэлектрической мишени в камере установки Orion-40T VTC-PVD-600 (Южная Корея). Мишень представляла собой диск диаметром 100 мм, толщиной 4 мм, полученный методом сухого прессования. Напыление проводилось в атмосфере аргона с добавлением кислорода в соотношении потоков 3:1. В качестве подложек использовались полированные поликоровые пластины и пластины монокристаллического кремния. Поверх слоя диоксида олова термическим напылением наносилась металлическая контактная система в виде двух параллельных полосок длиной 10 мм, с зазором между ними 0.1 мм. Легирующая примесь вводилась в виде диоксида висмута (BiO_2) в порошок до прессования. Были изготовлены 5 мишеней: чистый диоксид олова, и диоксид олова с добавками 0.01, 0.1, 1 и 10 масс.% BiO_2.

2.2. Исследование состава структуры и морфологии

Морфология полученных пленок оценивалась по изображению скола плёнки с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan, Mira II LMU. Средний размер зёрен оценивался с помощью программы для работы с изображениями Gwyddion. Анализ состава поверхности и распределение легирующего элемента по толщине проводился с помощью сканирующей оже-электронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии с ионно-лучевым травлением (Physical Electronics, PHI-4300, США). Кристаллическая структура изучалась с помощью монокристального рентгеновского дифрактометра Xcalibur/Gemini A Oxford Diffraction, Poland, 2010. Также анализировались рамановские спектры, полученные с помощью высокочувствительного конфокального сканирующего рамановского микроскопа (NTMDT, Зеленоград).

2.3. Исследование газочувствительных свойств

Исследование отклика на воздействие насыщенных паров ацетона и долговременной стабильности разрабатываемых сенсоров осуществлялось в автоматическом режиме при помощи измерительно-вычислительного комплекса. Управление комплексом было реализовано в среде графического программирования LabView. Тестовая газовая смесь составлялась с помощью расходомеров типа EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды), которые обеспечивают точность измерения ±1% от полной шкалы при времени измерения менее 200 мс. Все измерения проводились

в потоке сухого воздуха с расходом 100 мл/мин. Управление температурой сенсора выполнялось с помощью терморегулятора «Эрбий». Измерение проводимости сенсора осуществлялось с помощью мультиметра Keithley 2000-20. Фотографии измерительной камеры, чувствительного элемента и его схематическое изображение представлены на **Рис. 1**. Схематическое изображение чувствительного элемента (*a*), фотография держателя для чувствительного элемента (*b*) и изображение измерительной камеры (*c*) представлены на Рис. 1. Измерительная камера представляла собой полый алюминиевый (D16T) цилиндр с внутренним диаметром 18 мм и высотой 28 мм. Объем измерительной камеры с учетом объема, вытесненного микротермостатом и образцом, составлял 5 см^3. Застойные зоны в камере отсутствовали благодаря особому расположению впускного и выпускного фитингов. Характерное время продувки измерительной камеры можно оценить по формуле:

$$c(t) = (c_0 - c_{in})e^{-\frac{F}{V}t} + c_{in}, \quad (1)$$

где $c(t)$ – зависимость концентрации примесей в измерительной камере от времени, c_0 – начальная концентрация примесей в камере, c_{in} – концентрация примесей в газе, поступающем в камеру, F – поток газа через камеру V – объем камеры. При скорости потока газа 100 нмл/мин типичное время продувки $\tau = V/F$ составляет менее 3 с.

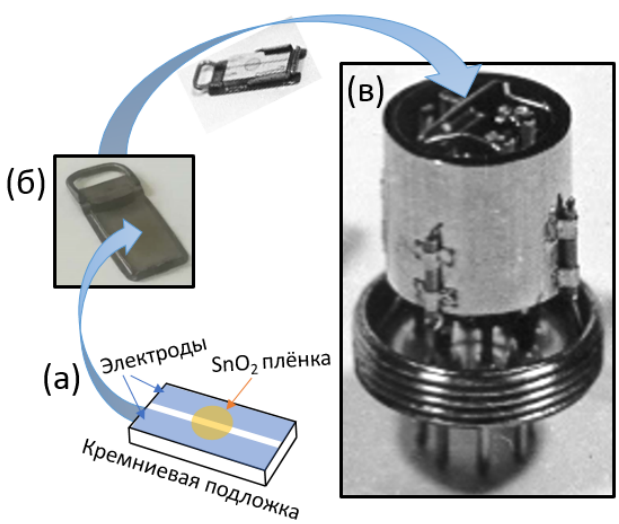

Рис. 1. *Схематическое изображение чувствительного элемента (а), фотография держателя для чувствительного элемента (б) и изображение измерительной камеры (в).*

Смесь паров ацетона была получена смешением насыщенных паров ацетона (370000 ч/млн при 25°*C*) с потоком сухого воздуха в соотношении 5/95 мл/мин. Концентрация образца ацетона составляла 18500 ч/млн. Пары ацетона получали барботированием сухого воздуха через ацетон. Этот метод распространен для получения примесей веществ, которые находятся в жидком состоянии при комнатной температуре и имеют высокую летучесть. Барботер представлял собой стеклянную емкость объемом 1.5 литра. Глубина погружения распылителя и объем воздуха над водой составляли 12 см и 184 см^3 соответственно. Температура ацетона в барботере поддерживалась постоянной при комнатной температуре 25°*C*.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Сканирующая электронная микроскопия

Анализ микрофотографий полученных плёнок показал отсутствие зависимости скорости напыления плёнок от содержания BiO_2 в мишени. Морфология всех полученных плёнок была сходной (**рис. 2**).

Толщина пленок составила 120±10 нм. Средний размер кристаллитов составлял примерно 21 нм для всех плёнок. Из-за малой толщины плёнок было решено частично отказаться от энергодисперсионного анализа, т.к. из-за глубины генерации сигнала малые концентрации висмута нельзя идентифицировать на фоне сильного влияния монокристаллической кремниевой подложки. Тем не менее содержание основных элементов составило порядка 30 мол.% для олова и 70 мол.% для кислорода. Содержание элементов соответствует стехиометрии SnO_2. Небольшой избыток кислорода может быть обусловлен наличием на поверхности подложки оксида кремния.

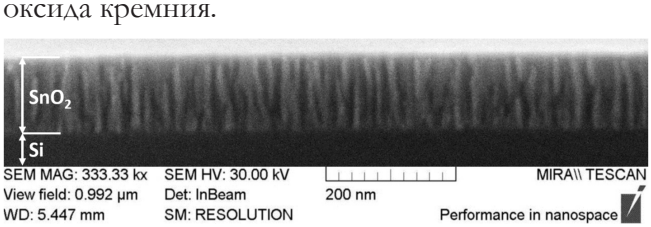

Рис. 2. *СЭМ – изображение скола плёнки диоксида олова*

3.2. Оже–спектроскопия

В **Таблице 1** представлены данные по химическому составу поверхности, полученные методом электронной оже-спектроскопии. Для удобства содержание элементов в мишени переведены из массовых в атомные проценты. При концентрации BiO_2 в мишени на уровне 0.0063 ат.% оже-спектроскопия не выявляет наличия легирующего элемента на поверхности тонкой плёнки. При содержании 0.063 ат.% состава поверхности она показывает наличие примеси на уровне 0.32 ат.%, что почти в 20 раз отличается от состава мишени. При этом при увеличении содержания BiO_2 в мишени до 0.63 ат.% на поверхности соответствующей плёнки увеличение наблюдается лишь в 2 раза на уровне 0.76 ат.%, а при содержании BiO_2 в мишени 6.47 ат.% оже-спектроскопия показывает эквивалентное содержание висмута на поверхности плёнки. Предполагается, что это связано с особенностями роста плёнок. При малых концентрациях легирующего элемента формирующаяся структура диоксида олова «выдавливает» на поверхность чужеродные атомы. При увеличении содержания диоксида висмута в мишени данный механизм перестаёт работать, и концентрации становятся одинаковыми.

3.3. ВИМС спектроскопия

На **рис. 3** представлены аппроксимированные профили распределения легирующей примеси Bi по объёму тонкой плёнки. Анализ распределения легирующей примеси по объёму плёнки даёт схожие данные с оже-спектроскопией. Уровень сигнала в начале распыления пропорционален содержанию висмута, полученному с помощью оже-спектроскопии. Например, уровень сигнала в плёнке с содержанием висмута 0.32 ат.% соответствует 120 отн.ед., а с 6.3 ат.% – 2500 отн. ед. 6.3/0.32 ≈ 2500/120 ≈ 20.

Таблица 1

Содержание элементов

Состав мишени		Содержание Sn, ат.%	Содержание O, ат.%	Содержание Bi, мол%/ат%
SnO_2, ат.%/ масс.%	BiO_2, ат.%/ масс.%			
100/100	0/0	48.59	51.41	0
99.9937/99.99	0.0063/0.01	49.88	50.12	0
99.937/99.9	0.063/0.1	48.67	51	0.021/0.32
99.37/99	0.63/1	47.44	50.8	0.21/1.76
93.7/90	6.3/10	46.73	46.96	2.1/6.3

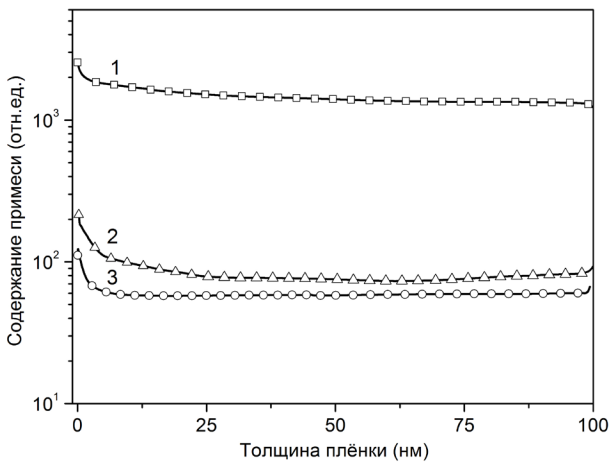

Рис. 3. *Профили распределения примеси висмута по толщине плёнки диоксида олова. 1,2,3 – профили для образцов, полученных из мишеней с содержанием BiO_2: (1)-10; (2)-1; (3)-0.1масс.%.*

Снижение содержания примеси от времени распыления может быть вызвано как уменьшением коэффициента распыления (атомы на поверхности проще выбить), так и снижением концентрации элементов. Последнее, по всей видимости, может быть связано с особенностями кристаллического роста, т.е. с вытеснением чужеродной примеси из структуры образцов плёнок.

3.4. Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния

На **рис. 4** представлены спектры комбинационного рассеяния света плёнок SnO_2 легированных Bi при различном содержании BiO_2 в мишени. В виду малой толщины плёнок сильное влияние на вид спектра оказали пики кремниевой подложки, поэтому на рисунке представлена лишь часть спектра. В области, соответствующей колебаниям Sn-O фазы оксида

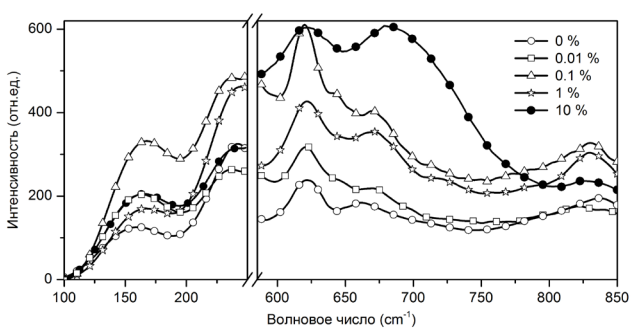

Рис. 4. *Спектры комбинационного рассеяния света образцов SnO_2. Содержание BiO_2 в мишени 0 масс. %, 0.01 масс. %, 0.1 масс. %, 1 масс. %, 10 масс. %.*

олова (примерно 211 см$^{-1}$ [29]), пики отсутствуют. Наблюдаются небольшие пики при волновых числах 148, 237 и 245 см$^{-1}$, которые можно объяснить наличием таких нестехиометрических фаз диоксида олова как Sn_2O_3 и Sn_3O_4 [30-32]. Наличие пиков в области 615-640 см$^{-1}$ говорит о наличии фазы SnO_2.

Согласно работе [33] положение пика в окрестности 620 см$^{-1}$ на рамановском спектре зависит от размера фазы SnO_2. Для объемного материала он располагается на 632 см$^{-1}$, а для наночастиц с размерами 7 нм и 25 нм на 621 см$^{-1}$ и 625 см$^{-1}$, соответственно. Как видно из рис. 3 у всех образцов в области 623 см$^{-1}$ присутствуют ярко выраженные пики, что говорит о наличии фазы SnO_2 со средним размером наночастиц порядка 20 нм, что совпадает с данными электронной микроскопии. В статье [34] были исследованы рамановские спектры толстых пленок Bi, допированных наночастицами SnO_2. На 660 см$^{-1}$ присутствовал пик для содержания висмута на уровне 3 мол.%, величина которого уменьшалась при уменьшении содержания висмута до 1 мол.%. Исходя из этого, можно предположить, что пики при 670 см$^{-1}$ для образцов с содержанием BiO_2 в мишени 0.1масс.% и 1 масс.%, и 685 см$^{-1}$ для образца с содержанием 10 масс.%, вероятно связаны с увеличением количества висмута и его производных в структуре плёнки.

3.5. Рентгеноструктурный анализ

На **рис. 5** представлены рентгенограммы полученных плёнок SnO_2 с различным содержанием BiO_2 в мишени. Рефлексы на рентгенограммах плёнок соответствуют SnO_2 в форме касситерита. Из графиков видно, что с увеличением массового содержания BiO_2 в мишени наблюдается уширение и небольшой сдвиг дифракционных отражений, характерных для SnO_2. Введение висмута в состав пленки SnO_2 с одной стороны может приводить к увеличению постоянной решетки из-за большего, по сравнению с оловом, ионного радиуса [35]. С другой стороны, введение висмута может приводить к увеличению концентрации собственных дефектов (вакансий кислорода) и уменьшению постоянной решетки. В связи с этим нельзя сделать однозначный вывод о вхождении атомов висмута в структуру диоксида олова. Уменьшение высоты и уширение дифракционных отражений, вероятно, связано с уменьшением размеров кристаллитов. Отдельных пиков соответствующих соединениям висмута не выявлено.

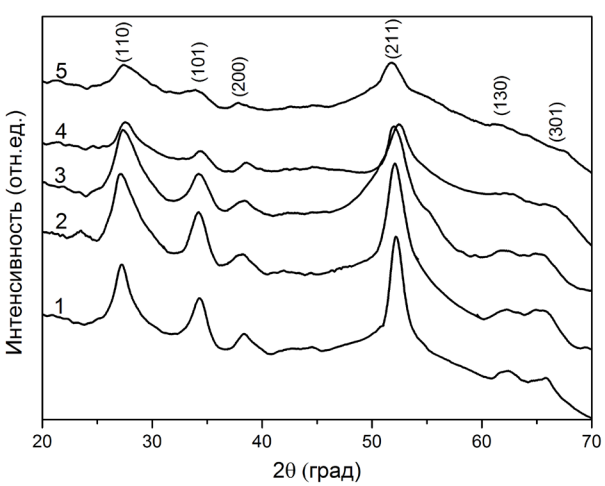

Рис. 5. *Рентгенограммы образцов плёнок SnO_2 с различным содержанием Bi. Содержание BiO_2 в мишени 0 масс. %, 0.01 масс. %, 0.1 масс. %, 1 масс. %, 10 масс. %.*

3.6. Исследование электрических свойств полученных плёнок

Как известно, диоксид олова является нестехиометричным полупроводником с проводимостью *n*-типа, в котором донорными центрами являются вакансии кислорода [32]. При повышенных температурах активируется диффузия вакансий кислорода из объема зерен поликристаллических образцов на их поверхность. На поверхности диоксида олова вакансии кислорода ассоциируют с адсорбированным кислородом и перестают играть роль доноров, поэтому при повышенных температурах наблюдается долговременное изменение проводимости образцов.

Дрейф проводимости полученных образцов оценивался при рабочей температуре 300°*C*, в атмосфере осушенного воздуха, в течении 24 часов с помощью автоматизированного измерительного комплекса. На **Рис. 6** представлена динамика изменения проводимости образцов с различным содержанием BiO_2 в мишени. Из рисунка видно, что введение примеси висмута приводит к немонотонному изменению проводимости образцов на воздухе. В начальные моменты времени наблюдалось увеличение проводимости образцов, затем снижение и выход на стационарное значение.

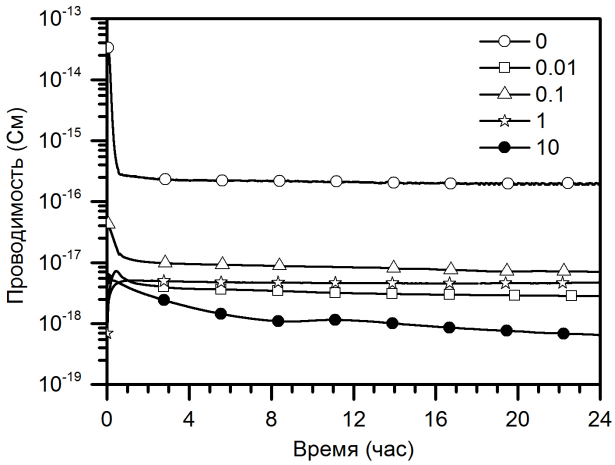

Рис. 6. *Зависимость проводимости пленок диоксида олова с различным содержанием висмута от времени. Содержание BiO_2 в мишени 0 масс. %, 0.01 масс. %, 0.1 масс. %, 1 масс. %, 10 масс. %.*

Для оценки долговременной стабильности проводимости образцов при повышенных температурах на воздухе, определялась величина дрейфа их проводимости:

$$v_d = \frac{1}{\Delta t}\frac{G_4 - G_{24}}{G_4}100\%, \qquad (2)$$

где Δt = 20 ч – время наблюдения изменения проводимости образцов; G_4 и G_{24} – величины проводимости образцов через 4 ч и 24 ч после нагрева до температуры 300°*C*, соответственно.

На **Рис. 7** представлены результаты расчета величины дрейфа проводимости. Для образца, полученного из мишени с содержанием BiO_2 1 масс.%, наблюдался самый низкий уровень дрейфа базовой линии. Можно сделать вывод о том, что введение примеси висмута неоднозначно влияет на долговременную стабильность проводимости пленок диоксида олова. Для образцов, полученных из мишени, содержащей 1 масс.% BiO_2, величина дрейфа сопротивления снизилась в 2 раза относительно не легированного образца.

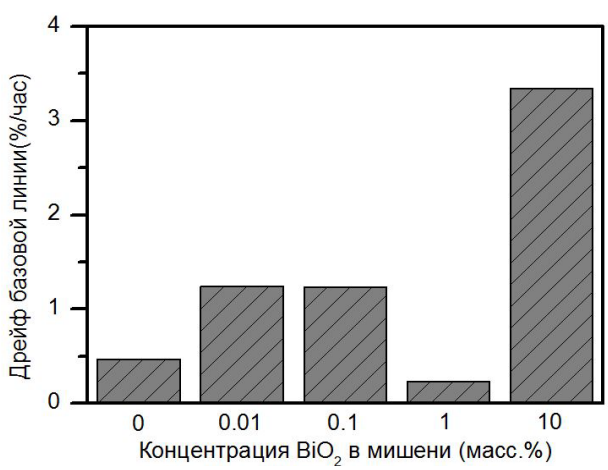

Рис. 7. *Зависимость величины дрейфа проводимости от содержания BiO_2 в мишени.*

По-видимому, введение BiO_2 в количества менее 1 масс.% приводит к появлению дополнительных дефектов в объеме поликристаллических образцов и величина дрейфа проводимости увеличивается. Уменьшение долговременного дрейфа проводимости при количестве в мишени BiO_2 1 масс.%, может быть обусловлено ассоциацией дефектов (вакансий кислорода) в поликристаллическом образце диоксида олова и примесных атомов висмута. При этом образующиеся ассоциативные комплексы (вакансии кислорода и примесные атомы висмута) имеют более высокую энергию активации диффузии, что обуславливает уменьшение величины дрейфа проводимости образцов. Использование в мишени при легировании SnO_2 10 масс.% BiO_2 возможно приводит к образованию поликристаллического композиционного материала диоксид олова/оксид висмута. При повышенных температурах в таких образцах долговременный дрейф проводимости может быть связан с процессами диффузии вакансий кислорода в зернах фазы диоксида олова, а также с процессами межфазной диффузии дефектов и примесных атомов по границам зерен.

На **Рис. 8** представлен график температурной зависимости проводимости образцов SnO_2.

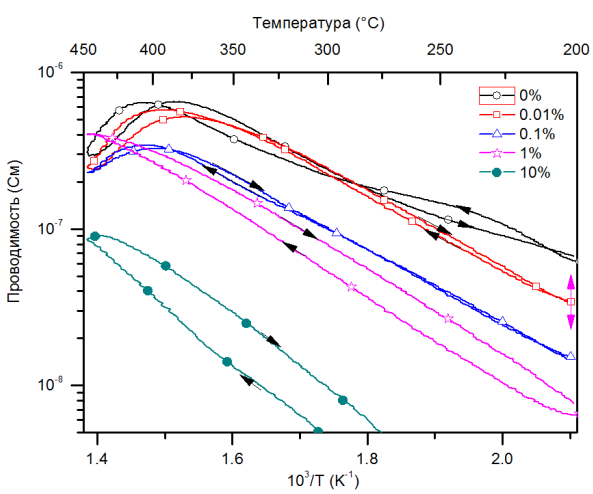

Рис. 8. *Зависимость сопротивления пленок диоксида олова от температуры. Содержание BiO_2 в мишени 0 масс. %, 0.01 масс. %, 0.1 масс. %, 1 масс. %, 10 масс. %.*

Увеличение температуры от 200 до 350°*C* приводит к увеличению проводимости образцов, что указывает на активационный механизм изменения проводимости. При дальнейшем нагреве наблюдается максимум проводимости в диапазоне 370-420°*C*, а затем уменьшение проводимости (кроме образца, полученного из мишени с 1 масс.% и 10 масс.% содержанием BiO_2). Также наблюдается гистерезис температурных зависимостей проводимости образцов – кривые нагрева проходят ниже кривых охлаждения. Величина гистерезиса различна для разных образцов, минимальной величиной гистерезиса обладает образец, полученный из мишени с 0.1 масс.% содержанием BiO_2 в мишени.

Наличие максимума на температурной зависимости проводимости образцов SnO_2 связывают с переходом адсорбированных форм кислорода из O^{2-} в состояние O^- и O^{2-}. При рабочих температурах порядка 400°*C* адсорбированный на поверхности молекулярный кислород в нейтральной форме диссоциирует на атомарный с дальнейшим захватом носителей заряда (электронов) из объема зерна. В результате проводимость образцов уменьшается и на температурной зависимости проводимости наблюдается максимум. Следует отметить, что добавка BiO_2 в мишень более 1 масс.% приводит к исчезновению максимума на температурной зависимости проводимости, либо к его смещению в температурную область свыше 450°*C*. Можно предположить, что примесь висмута на поверхности диоксида олова увеличивает энергию диссоциации адсорбированного на его поверхности молекулярного кислорода. Кроме того, наличие BiO_2 в мишени 0.1 масс.% и выше приводит к уменьшению проводимости образцов диоксида олова, что может быть связано с увеличением степени ионизации адсорбированного кислорода за счет передачи части электронов от атомов висмута атомам адсорбированного кислорода.

3.7. Исследование газочувствительных свойств полученных пленок

Получены временные зависимости проводимости пленок для анализа влияния концентрации оксида висмута на скорость реакции пленок на пары ацетона в воздухе. В качестве примера на **Рис. 9** приведена зависимость проводимости пленки чистого диоксида олова от времени выдержки паров ацетона в воздухе. Зависимость указывает на то, что проводимость образца увеличилась при введении газа в измерительную камеру и уменьшилась при продувке очищенным воздухом.

Многократное повторение эксперимента показывает, что проводимость пленки изменяется обратимо и воспроизводится с введением анализируемых образцов. Время отклика (t_{res}) было около 7 с. Время восстановления (t_{rec}) значительно превышало время отклика и составляло около 280 с, вероятно, из-за высокой концентрации паров ацетона в пробе газа.

На воздухе молекулы кислорода, адсорбируясь на поверхности диоксида олова, захватывают электроны из объема, заряжаясь при этом отрицательно. Молекулы ацетона взаимодействуют с ионизированными

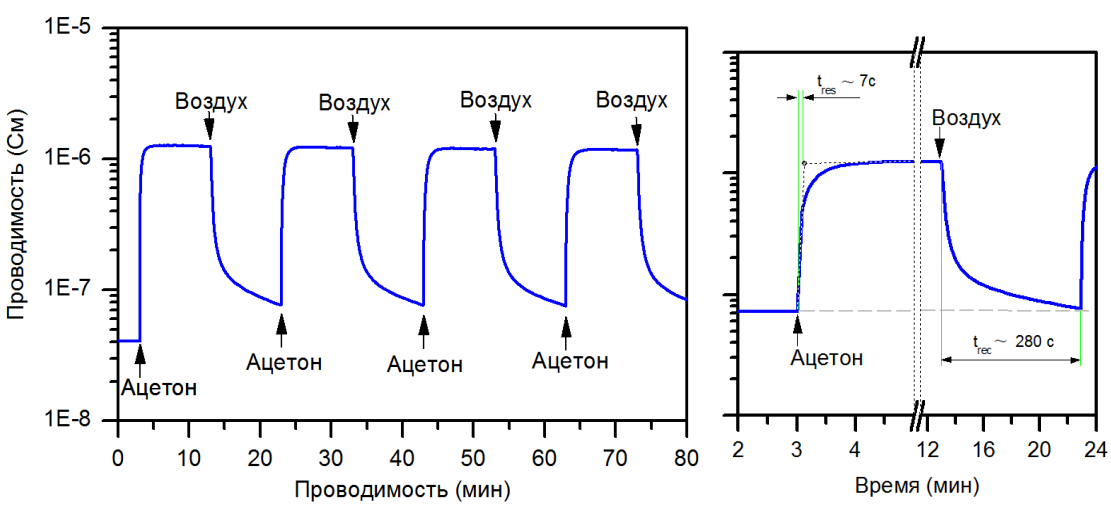

Рис. 9. *Зависимость проводимости газового датчика (на основе чистой пленки SnO_2) от воздействия ацетона.*

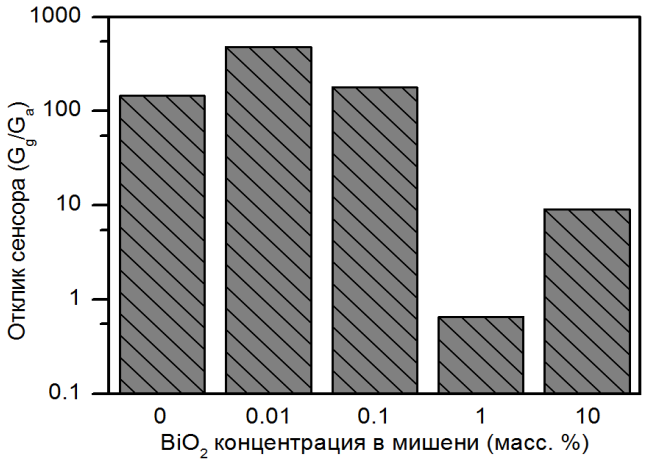

Рис. 10. *Зависимость скорости отклика образцов пленки SnO_2 от концентрации BiO_2 в материале мишени.*

молекулами кислорода, и продукты химического взаимодействия ацетона и кислорода десорбируются в газовую фазу. При этом электроны, захваченные адсорбированным кислородом, возвращаются в объем диоксида олова и проводимость образцов увеличивается.

На **Рис. 10** представлена зависимость скорости реакции образцов диоксида олова, сформированных из мишеней с различной концентрацией оксида висмута.

Реакция газа (S) на воздействие образцов газа оценивалась как отношение проводимости в образце газа (G_g) к проводимости в воздухе (G_a):

$$S = G_g / G_a. \quad (3)$$

Наибольший отклик, равный 850, наблюдался у образцов с содержанием BiO_2 в мишени 0.01 масс.%, а наименьший отклик имели образцы с содержанием 1%. Снижение отклика образцов с содержанием BiO_2 в мишени более 0.1 масс.% может быть связано с тем, что на поверхности диоксида олова адсорбированный кислород присутствует в меньших количествах, чем на поверхности нелегированных образцов. На это обстоятельство указывают данные термоциклирования (рис. 8). В связи с этим, при экспозиции газовых проб количество реагирующего кислорода с молекулами ацетона на поверхности отклик меньше по сравнению с низколегированными и нелегированными образцами.

В **Таблице 2** представлены данные по отклику на ацетон для сенсоров, основанных на чистом SnO_2 и SnO_2, легированном различными примесями. Анализ показывает, что легированные висмутом пленки диоксида олова обладают хорошей чувствительностью и стабильностью для создании датчиков насыщенных паров ацетона.

Таблица 2

Сравнение чувствительных свойств различных материалов на основе SnO_2 в отношении ацетона

материал	морфология	концентрация ацетона (ч/млн)	температура (°C)	чувствительность	t_{res}/t_{rec}	ссылка
Eu/ SnO_2	нано-волокна	5000	280	520	4s/3s to 100 ppm	36
Au/ SnO_2	полые микро-сферы	5000	220	720	0.9s/21s to 5 ppm	37
SnO_2	микро-нано-структура	3000-5000	240	140	2s/23s to 100 ppm	38
Y/ SnO_2	полые нано-волокна	8000	300	550	30s/9s to 500 ppm	39
Ce/ SnO_2	нано-частицы	15000-20000	270	1250	200s/575s to 50 ppm	40
Bi/ SnO_2	тонкая пленка	18500	300	850	7s/280s to 18500 ppm	эта ра-бо-та
ZnO/ SnO_2	гетеро-нано-волокна	40000	300	1350	19s/9s to 100 ppm	41
SnO_2	нано-ремни	30000-50000	260	1000	38s/9s to 100 ppm	42

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние различных концентраций примесей висмута на морфологию, состав и структуру пленок диоксида олова. Были выявлены особенности распределения легирующей примеси по толщине исследуемой плёнки. Установлено, что плёнки состоят из ориентированных перпендикулярно плоскости подложки кристаллических стержней, диаметр и длина которых составляют 20-21нм и 120±10 нм соответственно. Показано, что для образца, полученного из мишени с содержанием оксида висмута 0.01%, чувствительность к воздействию насыщенных паров ацетона увеличивается почти в 10 раз (до 850) по сравнению с нелегированной плёнкой. Дрейф базовой линии для наиболее чувствительных образцов увеличился с 0.47%/час для нелегированного образца до 1.24%/час для легированного образца. Это свидетельствует о необходимости

дополнительного отжига легированных образов после получения с целью снятия механических напряжений в формирующейся структуре.

В целом, полученные результаты показывают перспективность использования легированных висмутом пленок диоксида олова при создании датчиков насыщенных паров ацетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Batzil M. Surface science studies of gas sensing materials:SnO_2. *Sensors,* 2006, 6:1345-1366.
2. Korotcenkov G, Brinzari V, Pronin IA, Ham MH, Cho BK. Metal oxides for application in conductometric gas sensors: how to choose?, *Solid State Phenomena,* 2017, 266:187-195.
3. Singh G, Virpal, Singh RC. Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO_2 nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2019, 282:373-383.
4. Lin FZ.D , Li N, Chen Z, Fu P. The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO_2. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239:501-510.
5. Chen Y, Yu L, Feng D, Zhuo M, Zhang M, Zhang E, Xu Z, Li Q, WangT. Superior ethanol-sensing properties based on Ni-doped SnO_2 p–n heterojunction hollow spheres. S*ensors and Actuators B: Chemical,* 2012*,* 166:61-67.
6. Singh D, Kundu VS, Maan AS. Structural, morphological and gas sensing study of zinc doped tin oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal technique. *Journal of Molecular Structure,* 2016, 1115:250-257.
7. Lin Y, Wang Y, Wei W, Zhu L, Wen S, Ruan S. Synergistically improved formaldehyde gas sensing properties of SnO_2 microspheres by indium and palladium co-doping. *Ceramics International*, 2015, 41:7329-7336.
8. N. Murata, T. Suzuki, M. Kobayashi, F. Togoh, K. Asakura, Characterization of Pt-doped SnO_2 catalyst for a high-performance micro gas sensor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 41:17938-17946.
9. W. Chen, Q. Zhou, T. Gao, X. Su, F. Wan, Pd-doped SnO_2-based sensor detecting characteristic fault hydrocarbon gases in transformer oil. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 127345.
10. Y. Lin, W. Wei, Y. Li, F. Li, J. Zhou, D. Sun, Y. Chen, S. Ruan, Preparation of Pd nanoparticle-decorated hollow SnO_2 nanofibers and their enhanced formaldehyde sensing properties. *Journal of Alloys and Compaunds*, 2015, 651:690-698.
11. Korotcenkov G, Cho BK, Gulina L, Tolstoy V. SnO_2 thin films modified by the SnO_2–Au nanocomposites: response to reducing gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 141:610-616.
12. L. Xiao, S. Shu, S. Liu, A facile synthesis of Pd-doped SnO_2 hollow microcubes with enhanced sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2015, 221:120-126.
13. C. Li, Z. Yu, S. Fang, S. Wu, Y. Gui, R. Chen, Synthesis and gas-sensing properties of Ce-doped SnO_2 materials. *Journal of Physics: Conference Series,* 2009, 152:012033.
14. P. Mohanapriya, S. Hiroyo, K. Watanabe, S. Samitsu, T.S. Natarajan, N.V. Jaya, N. Ohashi, Enhanced ethanol-gas sensing performance of Ce-doped SnO_2 hollow nanofibers prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2013, 188:872-878.
15. D. Liu, T. Liu, H. Zhang, C. Lv, W. Zeng, J. Zhang, Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO_2 sensors for volatile organic compounds. *Materials Science in Semiconductor Processing,* 2012, 15:438-444.
16. W. Chen, Q. Zhou, L. Xu, F. Wan, S. Peng, W. Zeng, Improved methane sensing properties of Co-doped SnO_2 electrospun nanofibers. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 173232.
17. K.M. Kim, K.-I. Choi, H.-M. Jeong, H.-J. Kim, H.-R. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective trimethylamine sensors using Ru-doped SnO_2 hollow spheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 166:733-738.
18. Z. Lou, L. Wang, T. Fei, T. Zhang, Enhanced ethanol sensing properties of NiO-doped SnO_2 polyhedra. New Journal of Chemistry, 2012, 36:1003-1007.
19. Z. Wang, L. Liu, Synthesis and ethanol sensing properties of Fe-doped SnO_2 nanofibers. *Materials Letters,* 2009, 63:917-919.
20. S.I. Rembeza, N.N. Kosheleva, E.S. Rembeza, T.V. Svistova, Y.V. Shmatova, G. Xu, Electrical and gas-sensitive properties of nanostructured

SnO_2:ZrO_2 semiconductor films. *Semiconductors,* 2011, 45:603-606.

21. W.X. Jin, S.Y Ma, Z.Z. Tie, J.J. Wei, J. Luo, X.H. Jiang, T.T. Wang, W.Q. Li, L. Cheng, Y.Z. Mao, One-step synthesis and highly gas-sensing properties of hierarchical Cu-doped SnO_2 nanoflowers. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2015, 213:171-180.
22. J. Tamaki, K. Shimanoe, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura, N. Yamazoe, Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO_2 thin film prepared by low-pressure evaporation method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, 49:121-125.
23. M.N. Rumyantseva, M. Labeau, J.P. Senateur, G. Delabouglise, M.N. Boulova, A.M. Gaskov, Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H_2S. *Materials Science and Engineering: B-Advanced Functional Solid State Materials,* 1996, 41:228-234.
24. W. Zhang, B. Yang, J. Liu, X. Chen, X. Wang, C. Yang, Highly sensitive and low operating temperature SnO_2 gas sensor doped by Cu and Zn two elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243:982-989.
25. V.V. Kissine, V.V. Sysoev, S.A. Voroshilov, A comparative study of SnO_2 and SnO_2:Cu thin films for gas sensor applicationsю *Thin Solid Films,* 1999, 348:304-311.
26. C.S. Rastomjee, R.S. Dale, R.J. Schaffer, F.H. Jones, R.G. Egdell, G.C. Georgiadis, M.J. Lee, T.J. Tate, L.L. Cao, An investigation of doping of SnO_2 by ion implantation and application of ion-implanted films as gas sensors. *Thin Solid Films*, 1996, 279:98-105.
27. R.S. Dale, C.S. Rastomjee, F.H. Potter, R.G. Egdell, T.J. Tate, Sb and Bi implanted SnO_2 thin films: photoemission studies and application as gas sensors. *Applied Surface Science*, 1993, 70:359-362.
28. J.H. Bang, M.S. Choi, A. Mirzaei, Y.J. Kwon, S.S. Kim, T.W. Kim, H.W. Kim, Selective NO2 sensor based on Bi2O3 branched SnO_2 nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2018, 274:356-369.
29. E.L.P. Blancá, B. Peltzer, Y. Peltzer, E.L. Blanc, A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodriguez, O.M. Cappannini, M.S. Moreno, Calculated static and dynamic properties of -Sn and Sn-O compounds. *Physical Review B*, 1993, 48:15712.
30. Y. Zhu, Y. Chen, X. Zhang, Study on the annealing-dependent photoluminescence properties of SnO_2 cluster-system structures. *European Journal of Chemistry,* 2011, 2:8-13.
31. I.A. Zhurbina, O.I. Tsetlin, V.Y. Timoshenko, Optical generation of free charge carriers in thin films of tin oxide. *Semiconductors*, 2011, 45:236-240.
32. M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science,* 2005, 79:47-154.
33. V.G. Kravets, Photoluminescence and Raman spectra of SnO x nanostructures doped with Sm ions. *Optics and Spectroscopy,* 2007, 103:766-771.
34. L.P. Chikhale, J.Y. Patil, F.I. Shaikh, A.V. Rajgure, R.C. Pawar, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi, Effect of Bi doping on structural, morphological, optical and ethanol vapor response properties of SnO_2 nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 27:121-129.
35. Wells AF. *Structural inorganic chemistry.* Clarendon Press, Oxford, 1975, 1127 p.
36. Z.Q. Jiang, R. Zhao, B.L. Sun, G.D. Nie, H. Ji, J.Y. Lei, C. Wang, Highly sensitive acetone sensor based on Eu-doped SnO_2 electrospun nanofibers. *Ceramics International,* 2016, 42:15881–15888
37. Y. Li, L. Qiao, D. Yan, L. Wang, Y. Zeng, H. Yang, Preparation of Au-sensitized 3D hollow SnO_2 microspheres with an enhanced sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds,* 2014, 586:399-403.
38. H. Yu, S. Wang, C. Xiao, B. Xiao, P. Wang, Z. Li, M. Zhang, Enhanced acetone gas sensing properties by aurelia-like SnO_2 micronanostructures. *Crystengcomm*, 2015, 17:4316.
39. L. Cheng, S.Y. Ma, S.Y. Li, J. Luo, W.Q. Li, F.M. Li, Y.Z. Mao, T.T. Wang, Y.F. Li, Highly sensitive acetone sensors based on Y-doped SnO_2 prismatic hollow nanofibers synthesized by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2014, 200:181–190.
40. X. Lian, Y. Li, X. Tong, Y. Zou, X. Liu, D. An, Q. Wang, Synthesis of Ce-doped SnO_2 nanoparticles and their acetone gas sensing properties. Applied Surface Science, 2017, 407:447-455.
41. S.H. Yan, S.Y. Ma, X.L. Xu, W.Q. Li, J. Luo, W.X. Jin, T.T. Wang, X.H. Jiang, Y. Lu, H.S. Song,

Preparation of SnO_2-ZnO hetero-nanofibers and their application in acetone sensing performance. *Materials Letters,* 2015, 159:447–450.

42. W.Q. Li, S.Y. Ma, J. Luo, Y.Z. Mao, L. Cheng, D.J. Gengzang, X.L. Xu, S.H. Yan, Synthesis of hollow SnO_2 nanobelts and their application in acetone sensor. Materials Letters, 2014, 132:338-341.

Смирнов Андрей Владимирович
к.ф.-м.н.
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125090, Россия
andre-smirnov-v@yandex.ru

Синёв Илья Владимирович
к.ф.-м.н., доцент
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
83, ул. Астраханская, Саратов 410012, Россия
sinev@mail.ru

Симаков Вячеслав Владимирович
д.т.н., доцент
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
83, ул. Астраханская, Саратов 410012, Россия
simakov@mail.ru

Колесов Владимир Владимирович
к.ф.-м.н., с.н.с.
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125090, Россия
kvv@cplire.ru

Кузнецова Ирэн Евгеньевна
д.ф.-м.н., проф. РАН
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125090, Россия
kuziren@yandex.ru.