

На правах рукописи



Сергейченко Надежда Владимировна

**МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК SnO₂,
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВ**

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре полупроводниковой электроники

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Максимова Надежда Кузьминична

Официальные оппоненты: Войцеховский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра квантовой электроники и фотоники, заведующий кафедрой,

Малиновская Татьяна Дмитриевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра прикладной механики и материаловедения, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Защита состоится 17 сентября 2013 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «12» июля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.267.07,
доктор физико-математических наук,
профессор



Ивонин Иван
Варфоломеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наиболее перспективным методом детектирования загрязняющих газов в воздухе является применение полупроводниковых газовых сенсоров на основе металлооксидных полупроводников. Сенсоры обладают высокой чувствительностью к взрывоопасным и токсичным газам (на уровне не менее 0.1 ПДК), имеют большой срок службы, низкую себестоимость, способность работать в непрерывном режиме и при этом имеют высокое быстродействие (единицы, десятки секунд).

Препятствием для широкого применения полупроводниковых газовых сенсоров для задач мониторинга атмосферы является сравнительно невысокая селективность. Газочувствительными характеристиками сенсоров на основе нанокристаллических металлооксидных полупроводников можно управлять путем введения в объем и нанесения на поверхность каталитических добавок [1,2]. Исследования выполнены, главным образом, на пленках диоксида олова с толщиной $> (500-1000 \text{ нм})$, полученных методами толсто пленочной технологии, которые к настоящему времени более развиты, как в России, так и за рубежом. При этом влияние примесей, введенных в объем тонких ($\sim 100 \text{ нм}$) пленок в процессе их магнетронного напыления, практически не было изучено.

В СФТИ к 2007 г. были выполнены исследования, направленные на разработку методов микроэлектронной технологии с использованием катодного напыления для создания тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова с введенной в объем примесью сурьмы и нанесенным платиновым катализатором. Оставались нерешенными проблемы, связанные с селективностью детектирования различных газов, а также с недостаточной стабильностью параметров сенсоров при эксплуатации в условиях меняющейся влажности. Представлялось целесообразным продолжить эти работы, сосредоточив основное внимание на исследовании влияния добавок благородных металлов в объеме и различных нанесенных катализаторов на микроструктуру и характеристики пленок диоксида олова, полученных методом реактивного магнетронного напыления.

Целью диссертационной работы является разработка физических основ создания сенсоров восстановительных газов с повышенной селективностью и стабильностью при эксплуатации путем использования тонких пленок диоксида олова с добавками благородных металлов Pt, Pd, Au в объеме и на поверхности, а также варьирования режимов постоянного нагрева и термоциклирования.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование влияния добавок благородных металлов Pt, Pd, Au в объеме и нанесенных катализаторов на микроструктуру и свойства пленок SnO_2 , полученных с использованием магнетрона, в зависимости от типа восстановительного газа (CO , H_2 , CH_4);
- исследование электрических и газочувствительных характеристик сенсоров в зависимости от рабочей температуры, концентрации газов, времени после начала действия газа и уровня влажности; уточнение физических моделей резистивных тонкопленочных газовых сенсоров на основе тонких пленок SnO_2 различного состава с учетом влияния паров воды;
- исследование профилей проводимость-время (ППВ) сенсоров в режиме термоциклирования в зависимости от температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения, типа восстановительного газа, уровня влажности;
- создание лабораторных образцов сенсоров с повышенной селективностью по отношению к CO , H_2 , CH_4 ; изучение стабильности эксплуатационных параметров сенсоров в процессе длительных испытаний;
- изучение путей создания пожарных извещателей с улучшенными параметрами.

Объекты и методы исследования:

Объектом исследований являлись резистивные полупроводниковые газовые сенсоры на основе тонких пленок SnO_2 , полученные с использованием метода реактивного магнетронного напыления на постоянном токе (DSC), а также ряда операций фотолитографии.

Микроструктуру поверхности образцов и толщину пленок оценивали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Исследовали электропроводность сенсоров в чистом воздухе G_0 и в газоздушных смесях G_g , содержащих следующие газы: водород, монооксид углерода, метан. За адсорбционный отклик принимали отношение G_g/G_0 , либо приращение проводимости $\Delta G_g = G_g - G_0$, за время отклика t_r – время установления $0.9 G_{g1}$, где G_{g1} – стационарное значение проводимости. Измерения проводили в режимах постоянного нагрева сенсоров и при термоциклировании в специально изготовленных камерах с использованием разработанных электронных устройств, управляемых с помощью персонального компьютера.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые выполнены систематические исследования влияния добавок благородных металлов Pt, Pd, Au в объеме и нанесенных на поверхность катализаторов на микроструктуру и свойства тонких (около 100 нм) пленок диоксида олова при воздействии восстановительных газов (CO , H_2 и CH_4). Показано, что все пленки содержат нанокристаллиты размерами 6-40 нм, часть из которых образует агломераты, размеры которых составляют 100-160 нм в образцах с добавлением Pt и Pd и 160-230 нм в пленках, модифицированных золотом.

2. Установлено, что электрические и газочувствительные характеристики сенсоров при адсорбции молекул CO и CH_4 могут быть описаны на основе модели, учитывающей наличие в диоксиде олова мостиков проводимости с различным соотношением между удвоенной шириной области пространственного заряда (ОПЗ) $2d_0$ и толщиной мостика d_M .

3. Впервые показано, что при воздействии водорода в случае тонких нанокристаллических плёнок диоксида олова с нанесёнными на поверхность Pt/Pd катализаторами свойства сенсоров удовлетворительно интерпретируются с помощью аналитических выражений, соответствующих предположению о преобладающей роли барьерной составляющей проводимости.

4. На основе анализа температурных зависимостей постоянных времени адсорбции и адсорбционных откликов сенсоров впервые проведены оценки значений теплоты адсорбции ΔE_g , энергий активации адсорбции E_{ag} и десорбции E_{dg} монооксида углерода, водорода, метана на поверхности тонких пленок диоксида олова.

5. Впервые выполнены систематические исследования ППВ тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова с разными добавками в зависимости от температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения при воздействии монооксида углерода, водорода, а также продуктов пиролизного тления целлюлозы и ПВХ изоляции, являющихся тестовыми веществами при испытании пожарных извещателей.

Практическая значимость работы определяется следующими результатами:

1. Разработаны физические основы создания сенсоров CO , CH_4 , H_2 с повышенной селективностью и стабильностью при эксплуатации. Показано, что пленки диоксида олова, полученные распылением мишени, содержащей 1.52 ат. % сурьмы, при соотношении $S_{\text{Pt}}/S_{\text{Sn}}=5 \cdot 10^{-2}$, с последующим напылением каталитических дисперсных слоев сначала палладия, затем платины могут быть использованы для создания сенсоров

довзрывоопасных концентраций 0.5-2.5 об. % метана, селективных по отношению к низким концентрациям 10-100 ppm CO, H₂ при рабочих температурах 680-700 К.

2. Для детектирования низких концентраций 10-100 ppm CO целесообразно использовать тонкие нанокристаллические пленки диоксида олова, полученные распылением Sn+Sb (0.5 ат %) с последующим нанесением каталитических слоев Pt/Pd, в режиме термоциклирования. Изучена стабильность характеристик сенсоров в процессе длительных испытаний и в условиях меняющейся влажности. Показано, что параметры стабилизируются при эксплуатации в течение 5 – 8 суток и не зависят от уровня влажности в диапазоне RH=17 – 70 %.

3. Сенсоры водорода, селективные по отношению к CO и CH₄, с повышенной стабильностью в условиях меняющейся влажности могут быть созданы на основе пленок диоксида олова, модифицированных золотом, с использованием импульсного нагрева.

4. Для снижения предела обнаружения продуктов тления тестовых материалов и потребляемой мощности пожарных извещателей представляется перспективным применение сенсоров CO в режиме термоциклирования. При этом анализ формы профилей проводимость-время обеспечивает возможность селективного детектирования тления древесины и электроизоляции.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Адсорбция атомов водорода оказывает влияние на канальную G_K и барьерную G_B составляющие проводимости тонкопленочных сенсоров. Молекулы CO и CH₄ адсорбируются на поверхности диоксида олова и воздействуют только на G_K , причем соотношение между удвоенной шириной ОПЗ и толщиной мостиков проводимости зависит от типа добавок Pt, Pd, Au в объеме пленок и нанесенных катализаторов.

2. Значения теплоты адсорбции монооксида углерода, водорода и метана близки к нулю, энергии активации адсорбции и десорбции совпадают. Следовательно, имеют место процессы неактивированной адсорбции восстановительных газов на поверхности SnO₂.

3. Нанесенные дисперсные катализаторы Pt/Pd создают центры адсорбции CO, а также обеспечивают диссоциативную адсорбцию молекул O₂, H₂ и CH₄ с выделением активных атомарных кислорода и водорода. Добавки платины и палладия в объеме тонких пленок SnO₂ распределены на атомном уровне, способствуют резкому повышению плотности центров адсорбции кислорода и отрицательного заряда на поверхности микрокристаллов. При введении золота образуются наноразмерные металлические включения, влияние которых ограничивается диссоциативной адсорбцией молекул кислорода.

4. Режим термоциклирования для детектирования следовых концентраций CO определяется температурой (~680 К) и длительностью цикла нагрева (≥ 2 с), при которых обеспечиваются условия для десорбции продуктов реакции, освобождения центров адсорбции и хемосорбции на них ионов атомарного кислорода. Тогда в цикле охлаждения при 300-330 К происходят адсорбция и окисление CO.

Личный вклад автора. Общая постановка и обоснование задач исследований, обсуждение полученных результатов были выполнены автором совместно с научным руководителем. Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований проводимости и адсорбционного отклика, направленных на разработку физических основ создания сенсоров восстановительных газов с использованием добавок благородных металлов в объеме и на поверхности пленок диоксида олова. Автором выполнена обработка данных, полученных на атомно-силовом микроскопе, касающихся микроструктуры, размера нанокристаллитов и толщины пленок.

Анализ проводимости и адсорбционного отклика на воздействие восстановительных газов на основе физических моделей тонкопленочного сенсора осуществлен совместно с д. ф.-м. наук проф. ТГУ В.И. Гаманом. В технологии изготовления сенсоров помимо автора принимали участие вед. технологи Е.В. Черников и Т.А. Давыдова. Разработка и изготовление электронных схем для измерительных стендов и сигнализаторов ряда газов на разных этапах работы выполнены с участием н. с. С.С. Щеголя, зав. лаб., инженера - электронщика Е.Ю. Севастьянова.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на X Российской научной студенческой конференции "Физика твердого тела" (Томск, 2006), IX конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (Томск, 2006 г), IEEE International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2007), XIV Междунар. научно-практ. конфер. студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии" (Томск, 2008), Международная научно-практическая конференции «Актуальные проблемы радиофизики (АПР-2008), Пятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15) (Екатеринбург – Кемерово, 2009), XV Междунар. научно-практ. конфер. студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии" (Томск, 2009), Пятой Всероссийской конференции молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем" (Томск, 2009), Siberian-Taiwan Forum "Tomsk Region and Taiwan: Experience of Scientific-Technical and Innovation Cooperation" (Томск, 2009), International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2009) (Tomsk, 2009), X Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, 2009), XII Российской научной студенческой конференции "Физика твердого тела" (Томск, 2010), Международная научно-практическая конференции «Актуальные проблемы радиофизики (АПР-2010), XVI Междунар. научно-практ. конфер. студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии" (Томск, 2010), Международная научно-практическая конференции «Актуальные проблемы радиофизики (АПР-2012)».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в список ВАК, 14 статей в материалах международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, который включает 104 наименования. Общий объем диссертации составляет 119 стр., она содержит 55 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлен краткий обзор структуры диссертации.

Первая глава носит обзорный характер. Рассмотрены современные представления о физических моделях, которые могут быть использованы для описания характеристик сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова при воздействии восстановительных газов. Особое внимание уделено экспериментальным исследованиям, посвященным роли добавок благородных металлов в объеме пленок SnO₂, полученных методами толстопленочной технологии. Систематизированы результаты использования режима термоциклирования для управления чувствительностью и селективностью сенсоров по отношению к различным газам. В заключении обоснованы и сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе рассмотрены технология изготовления тонких пленок диоксида олова с использованием магнетронного напыления на постоянном токе, а также методики

исследований микроструктуры пленок, электрических и газочувствительных свойств сенсоров, приведены описания электронных измерительных устройств.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям влияния введения примесей благородных металлов в объем тонких пленок SnO₂, а также различных нанесенных катализаторов на электрические и газочувствительные характеристики сенсоров при воздействии CO, H₂ и CH₄. Введем следующие обозначения и нумерацию серий для пленок, полученных с различными добавками и нанесенными катализаторами: (1) - Pt/Pd/SnO₂:Sb; (2) - Pt/Pd/SnO₂:Sb, Pt; (3) - Pt/Pd/SnO₂:Sb, Pd; (4) - Pt/Pd/SnO₂:Sb, Au; (5) - Au/SnO₂:Sb, Au. Измерения выполнены на образцах в количестве не менее 50 шт. из каждой серии.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что толщина слоев диоксида олова составляет около 100 нм (табл. 1). Микроморфология всех пленок из пяти серий не имеет принципиальных отличий: слои содержат нанокристаллиты размером $d_1 \approx 8-50$ нм, часть из которых образует агломераты с размерами d_2 от 100 до 160 нм. Более крупные агломераты (до 160-230 нм) наблюдаются в пленках из серий (4), (5) с добавлением золота в объеме.

Таблица 1 - Типичные толщины пленок, а также размеры зерен d_1 , d_2 и агломератов d_3 пленок с разными добавками

Серии пленок	Толщина пленки, нм	d_1 , нм	d_2 , нм	d_3 , нм
(1) Pt/Pd/SnO ₂ :Sb	90-105	8-12	35-40	100-120
(2) Pt/Pd/SnO ₂ :Sb, Pt	100-105	10-14	22-30	80-160
(3) Pt/Pd/SnO ₂ :Sb, Pd	100-110	10-15	20-40	90-120
(4) Pt/Pd/SnO ₂ :Sb, Au	92-100	6-8	-	160-230
(5) Au/SnO ₂ :Sb, Au	94-100	8-12	-	160-230

Свойства сенсоров на основе тонких пленок SnO₂ из серий (1) – (5) существенно различаются (табл. 2). Значения сопротивления R_0 в чистом воздухе при 300 К составляют 2-10 МОм для пленок (1) и (4), 0,9-1,0 ГОм – для серии (2), 3-4 ГОм - для серии (3). Следовательно, добавки Pt и Pd, введенные в процессе напыления диоксида олова, увеличивают сопротивление на 3-4 порядка величины, хотя содержание донорной примеси Sb в этих пленках (1,5 ат. %) значительно выше, чем в образцах (1), (4) и (5) (0,49 ат. %). Образцы с добавкой золота в объеме и на поверхности (серия (5) Au/SnO₂:Sb,Au) отличаются низкими значениями $R_0=0.25-0.30$ МОм. Однако нанесение на поверхность пленки с добавкой золота в объеме сверхтонких слоев каталитических палладия и платины (серия (4) Pt/Pd/SnO₂:Sb,Au) способствует росту сопротивления пленок на 2-3 порядка величины (табл. 2).

Таблица 2 - Значения сопротивления в чистом воздухе R_0 , измеренные при 300 К, и энергии активации температурных зависимостей R_0 ΔE_1 , ΔE_2 для пленок из разных серий

Серии пленок	R_0 , МОм	ΔE_1 , эВ	ΔE_2 , эВ
(1)	2,4-10	0,11-0,13	0,15-0,17
(2)	900-1000	0,22-0,27	0,6-0,83
(3)	3017-4000	0,23-0,27	0,54-0,78
(4)	2-10	0,1-0,12	0,1-0,18
(5)	0,25-0,3	0,02-0,03	0,05-0,08

Аррениуса наблюдаются два линейных участка, энергии активации которых ΔE_1 и ΔE_2 зависят от типа добавки и нанесенных катализаторов (табл. 2).

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления сенсоров в чистом воздухе. При нагреве от комнатной температуры до 470-500 К значения сопротивления всех изученных образцов снижаются главным образом за счет ионизации мелких и глубоких центров в объеме пленок, и зависимости $\ln R_0$, $1000/T$ могут быть аппроксимированы кривыми Аррениуса. Видно, что на кривых

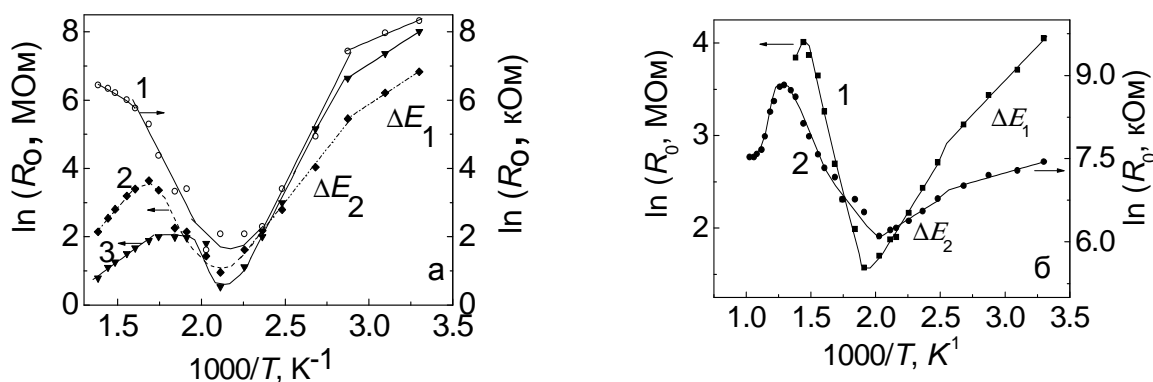


Рис. 1 - Температурные зависимости сопротивления R_0 изученных образцов в координатах $\ln R_0$, $1000/T$: а – пленки из серий (1) (кривая 1), (2) (кривая 2) и (3) (кривая 3); б – пленки из серий (4) (кривая 1) и (5) (кривая 2)

Рост сопротивления в области $T > 470$ К обусловлен увеличением отрицательного поверхностного заряда за счет десорбции с поверхности групп ОН и перехода хемосорбированного кислорода из молекулярной формы O_2^- в атомарную O^- . Эффекты изменения поверхностного заряда для пленок из серий (1), (4) и (5) заканчиваются при высоких температурах (≥ 700 К) и далее R_0 вновь снижается. Для высокоомных образцов из партий (2) и (3) с добавками Pt и Pd в объеме небольшие участки роста R_0 наблюдаются в более узком диапазоне температур 500-590 К.

Рассмотрим газочувствительные свойства сенсоров. Исследования для разных газов выполнены в диапазонах концентраций n_g , представляющих практический интерес: 25 – 1000 ppm (CO, H₂), 0.5 – 3 об. % (CH₄). Зависимости адсорбционного отклика от рабочей температуры для всех изученных пленок диоксида олова имеют вид кривых с максимумом. В табл. 3 сопоставлены температуры T_{max} , при которых наблюдаются максимальные значения отклика, и значения G_g/G_0 при фиксированных концентрациях газов. Максимальные значения отклика на CO и H₂ характерны для пленок из серии (1), легированных только примесью сурьмы, без дополнительных добавок в объеме диоксида олова, но с нанесенными слоями каталитических Pd и Pt, а также в случае пленок из серии (4) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Au. Самые высокоомные образцы (3) с добавкой палладия характеризуются низкой чувствительностью ко всем изученным газам. Наиболее важной особенностью пленок диоксида олова из серии (2) с добавкой платины и с нанесенными каталитическими Pd и Pt является высокий отклик на представляющие практический интерес концентрации 0.5-2.5 об. % метана по сравнению с откликами на 100 ppm CO и H₂. На основе этих пленок могут быть созданы сигнализаторы дозврывоопасных концентраций метана, селективные по отношению к низким концентрациям CO и H₂.

Таблица 3 - Параметры сенсоров из серий (1) - (5) при воздействии восстановительных газов: температуры T_{max} , при которых наблюдаются максимальные значения откликов, и отклики G_g/G_0 при рабочей температуре 670 К

Тип и концентрация газа	T_{max} , К					G_g/G_0				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
CO, 100 ppm	660	640	660	693	763	3.6	1.2	1.3	3.6	1.6
H ₂ , 100 ppm	670	570	520	693	763	25.7	3.2	2.1	14.2	6.9
CH ₄ , 2 об. %	720	680	680	743	763	3.1	10.5	3.5	3.3	1.6

Пленки из серии (5), модифицированные золотом, отличаются пониженными значениями отклика на восстановительные газы.

Для анализа экспериментальных данных рассмотрим физические модели проводимости тонких пленок [1,3]. В поликристаллическом металлооксидном полупроводнике, находящемся в газовой смеси, содержащей кислород, имеется два типа путей протекания тока. Барьерная составляющая проводимости $G_{0Б}$ преобладает, если контакты между кристаллитами разделены друг от друга двумя областями пространственного заряда (ОПЗ) шириной d_0 с потенциальным барьером между ними. Канальная составляющая проводимости $G_{0К}$ реализуется при наличии микрокристаллов, которые соединяются между собой узкими каналами проводимости толщиной d_M , состоящими из того же вещества. В реальных сенсорах одновременно присутствуют различные типы межзеренных контактов. Полная проводимость сенсора имеет вид:

$$G_0 = G_{0Б} + G_{0К}. \quad (1)$$

Обсудим механизмы проводимости сенсоров при воздействии различных газов. Типичные концентрационные зависимости откликов на CO и CH₄ для пленок с различными добавками являются сублинейными (рис. 2).

По-видимому, адсорбция этих больших молекул происходит на поверхности пленок диоксида олова и не оказывает влияния на межзеренные барьеры, определяющую роль играет канальная составляющая проводимости. В этом случае согласно теории [3] за отклик целесообразно принять приращение проводимости, которое в воздухе с уровнем абсолютной влажности A соответствует выражению:

$$\Delta G_g = G_g - G_0 = G_{0М}(A) \frac{2d_0(A)\eta_g n_g}{d_M(1 + \eta_g n_g)}, \quad (2)$$

где $G_{0М}(A)$ - максимально возможная проводимость сенсора,

$$\eta_g = (\alpha/v) \exp(\Delta E_g / kT), \quad (3)$$

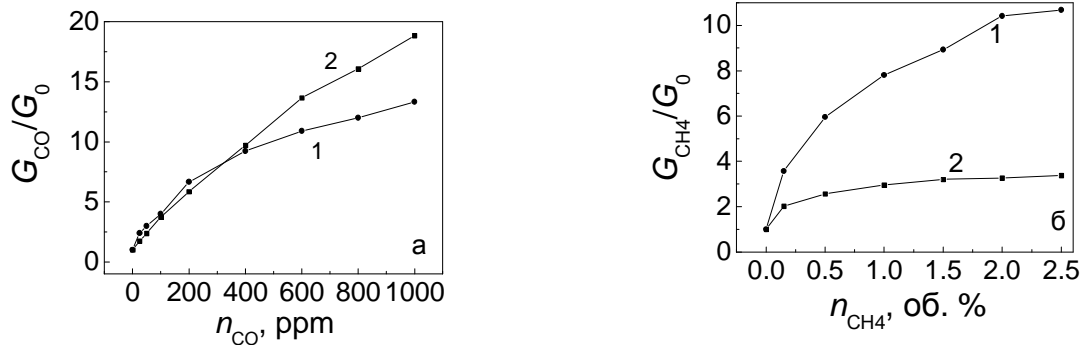


Рис. 2 - Концентрационные зависимости отклика сенсоров с различными добавками при воздействии газов: а – CO; б - CH₄. Данные соответствуют следующим сериям пленок: а: кривая 1 - (1) Pt/Pd/SnO₂:Sb; кривая 2 - (4) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Au; б: кривая 1 - (2) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Pt, кривая 2 - (3) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Pd. Измерения выполнены при $T=670$ К

α/v – отношение вероятностей адсорбции и десорбции молекул газа, $\Delta E_g = E_{dg} - E_{ag}$ - теплота адсорбции, E_{dg} , E_{ag} - энергии активации процессов десорбции и адсорбции газа, соответственно. Из выражения (2) видно, что зависимость $\Delta G_g(n)$ является сублинейной и в области больших концентраций газа выходит на насыщение, когда $\Delta G_M(A) = G_{0М}(A) \cdot 2d_0(A) / d_M$.

На основе анализа концентрационных зависимостей приращения проводимости ΔG_g в широком диапазоне температур по формуле $\eta_g = \Delta G_g / n_g (\Delta G_{Mg} - \Delta G_g)$ выполнены оценки параметра η_g . Показано, что $\eta_{CO} \approx (1.2-2.9) \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$, $\eta_{CH_4} \approx (1.5-1.9) \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$.

При воздействии водорода на образцы из серий (1) и (4) с нанесенными на поверхность катализаторами Pt/Pd в области низких концентраций ($\leq 100 \text{ ppm}$) наблюдаются сверхлинейные участки (рис. 3). По мере увеличения n_H выход концентрационных зависимостей на насыщение происходит при $n_H \geq 5000 \text{ ppm}$, а для части сенсоров - при $n_H \geq 10000-15000 \text{ ppm}$.

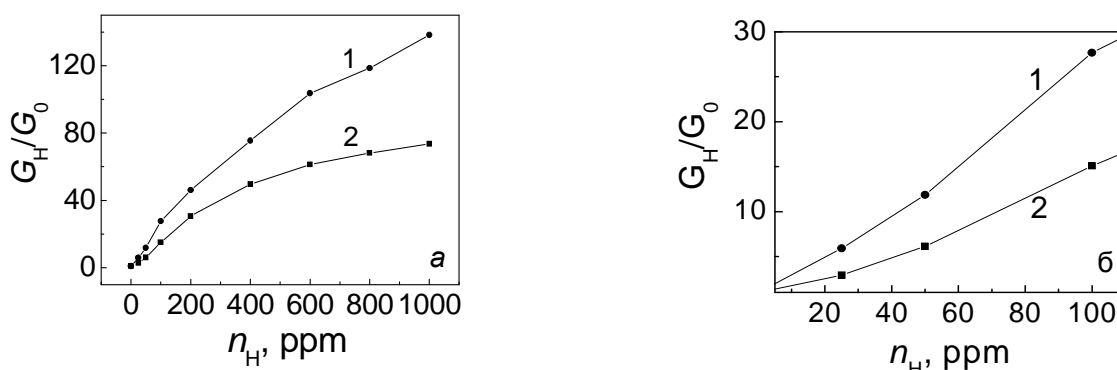


Рис. 3 - а – Измеренные при $T=670 \text{ K}$ концентрационные зависимости отклика на H_2 сенсоров из серий (1) (кривые 1) и (4) (кривые 2); б - выделены сверхлинейные участки зависимостей при низких концентрациях водорода

Такие зависимости не соответствуют канальной модели проводимости. К началу настоящей работы возможность преобладающей роли барьерной составляющей проводимости в тонких ($< 500 \text{ nm}$) пленках металлооксидных полупроводников в литературе не рассматривалась. Отсутствовали аналитические выражения, которые позволяли бы описать экспериментально установленные закономерности для отклика на водород изученных сенсоров.

По-видимому, атомарный водород, образующийся при диссоциативной адсорбции H_2 на нанесенном катализаторе Pt/Pd, способен проникать на межзеренные границы, где он взаимодействует с ионами O^- и способствует снижению высоты потенциального барьера. Согласно теории, развитой В.И. Гаманом на основе анализа полученных автором экспериментальных данных [3,4], в случае барьерной составляющей проводимости отклик соответствует выражению:

$$G_g/G_0 = \exp \left[\frac{e\varphi_s(A)}{kT} \frac{\eta_g n_g}{(1 + \eta_g n_g)} \left(2 - \frac{\eta_g n_g}{1 + \eta_g n_g} \right) \right], \quad (4)$$

где величины изгиба зон на межзеренных границах $e\varphi_s(0) = \frac{e^2 N_i^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 N_d}$, $e\varphi_s(A) = \frac{e\varphi_s(0)}{(1 + \chi A)^2}$ в сухом

и во влажном воздухе, соответственно. Здесь N_i плотность ионов кислорода на поверхности полупроводника, N_d – концентрация донорных центров в объеме диоксида олова, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; ϵ_0 – электрическая постоянная. На концентрационной зависимости отклика можно выделить два участка: при $\eta_g n_g \leq 1$ наблюдается сверхлинейная зависимость роста G_g/G_0 от n_g , при $\eta_g n_g > 1$ – сублинейная зависимость. Если $\eta_g n_g \gg 1$, то величина отклика стремится к максимально возможному значению:

$$(G_g/G_0)_{\text{MAX}} = \exp[e\varphi_s(A)/(kT)]. \quad (5)$$

Выполнена оценка значений изгиба зон на межзеренных границах и показано, что в условиях, когда абсолютная влажность $A=5.4 \text{ г/м}^3$, $e\varphi_s(A)$ увеличивается от 0.23 до 0.44 эВ при повышении T от 523 до 723 К по линейному закону (рис. 4).

Используя формулу $\eta_H = \frac{1}{n_H} \left[\sqrt{1 + \frac{\ln(G_H/G_0)}{e\varphi_s(A)/(kT) - \ln(G_H/G_0)}} - 1 \right]$, оценили значения параметра $\eta_H \approx (1.5-1.7) \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$.

В случае пленок из серии (5), модифицированных золотом в объеме и на поверхности, концентрационные зависимости отклика на воздействие водорода являются сублинейными (рис. 5) и выходят на насыщение при $n_H \approx 3000-4000 \text{ ppm}$.

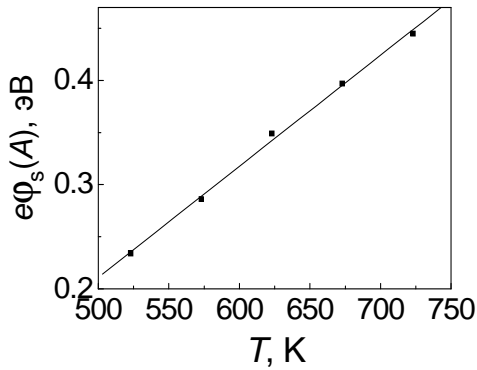


Рис. 4 - Температурная зависимость изгиба энергетических зон при $A=5.4 \text{ г/м}^3$ для сенсоров из серии (1)

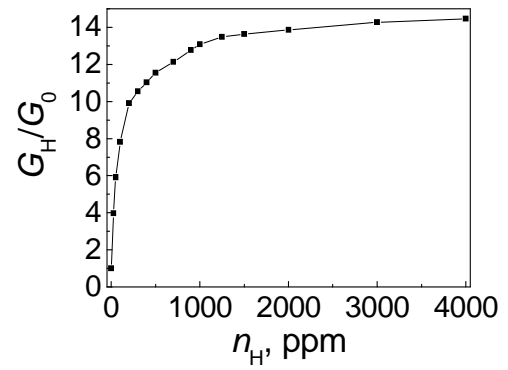


Рис. 5 – Типичная зависимость от концентрации водорода отклика сенсоров из партии (5) Au/SnO₂:Sb,Au при рабочей температуре $T=683 \text{ К}$

Анализ экспериментальных данных показал, что для этих образцов определяющую роль играет канальная составляющая проводимости, причем параметр $\eta_H \approx (1.7-2.1) \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ практически не отличается от соответствующих величин для пленок из серий (1) и (4). Для всех изученных газов параметр η_g не зависит от температуры и концентрации газа. Согласно формуле (3) в таком случае теплота адсорбции газа близка к нулю, а энергии активации адсорбции и десорбции совпадают.

Для оценки энергии активации десорбции могут быть использованы временные зависимости проводимости сенсоров $G_g(t)$ [3]: для канальной составляющей проводимости

$$\Delta G_g(A,t) = \Delta G_g(A) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ag}}\right) \right], \quad (6)$$

и для барьерной проводимости

$$G_g(t) = G_0 \exp \left\{ -\frac{e\varphi_s}{kT} \left[1 - \frac{\eta_g n_g}{1 + \eta_g n_g} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ag}}\right) \right) \right]^2 \right\}, \quad (7)$$

где время релаксации процесса адсорбции газа τ_{ag} :

$$\tau_{ag} = \frac{\exp[E_{dg}/(kT)]}{\nu(1 + \eta_g n_g)}. \quad (8)$$

Формулы (6)-(8) справедливы при низких концентрациях газов, когда выполняются условия $\eta_g n_g \ll 1$ и $\Delta(e\varphi_s) \ll e\varphi_s$.

На основе исследований временных зависимостей проводимости сенсоров $G_g(t)$ при различных рабочих температурах и концентрациях газов были вычислены значения

постоянной времени адсорбции τ_{ag} . Учитывая, что для всех газов параметр η_g не зависит от температуры, то согласно формуле (8) $\tau_{ag} \sim \exp(E_{dg}/kT)$ и на основе прямолинейной зависимости $\ln \tau_{ag}$ от $1000/T$ можно рассчитать энергию активации десорбции E_{dg} . Для примера в табл. 4 и на рис. 6 приведены типичные зависимости в случае CO.

Таблица 4 - Зависимости t_r и τ_{aCO} от рабочей температуры при воздействии 20 ppm CO

T, K	t_r , c	τ_{aCO} , c
533	50	80
543	45	70
553	43	52
573	36	39
593	20	26
623	15.2	4.5

Получены следующие значения E_{dg} : $E_{dCO}=0.48-0.52$ эВ; $E_{dCH_4}=0.30-0.33$ эВ; $E_{dH_2}=0.47-0.51$ эВ. Для пленок диоксида олова, модифицированных золотом, $E_{dH_2}=0.56-0.60$ эВ. На основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что имеют место процессы неактивированной адсорбции восстановительных газов на поверхности SnO_2 .

Установленные в работе закономерности позволяют высказать определенные предположения о механизмах влияния Pt, Pd и Au в объеме и на поверхности полученных магнетронным напылением тонких пленок SnO_2 на характеристики газовых сенсоров. Свойства пленок определяются, с одной стороны, процессами адсорбции и реакциями на поверхности, а с другой стороны, важную роль играют нанокристаллическая структура и соотношение между удвоенной шириной ОПЗ $2d_0$ и толщиной пленок d (или мостиков проводимости d_M).

Показано, что для пленок из серий (1) и (4) $2d_0/d_M = 0.92 - 0.99$, т.е. реализуется условие $2d_0 \leq d_M$. Изгиб зон $e\phi_S \approx 0.44-0.50$ эВ при рабочих температурах 680-700 К. Эти характеристики обусловлены влиянием нанесенных дисперсных слоев Pt/Pd, которые, с одной стороны, обеспечивают диссоциативную адсорбцию кислорода с последующим стеканием («спилловером») атомов O на поверхность SnO_2 . С другой стороны, при воздействии H_2 и CO наличие катализаторов способствует диссоциативной хемосорбции водорода, а также созданию центров адсорбции CO и «спилловеру» активных частиц на поверхность диоксида олова, где они взаимодействуют с атомарным кислородом. Наблюдаются высокие значения отклика на низкие концентрации водорода и монооксида углерода.

Для объяснения особенностей характеристик сенсоров из серий (2) - (5) с добавлением в объем платины, палладия и золота обратимся к литературным данным [2] о роли добавок благородных металлов в полученных золь-гель методом толстых (25-50 мкм) пленках диоксида олова. Показано, что атомы платины и палладия распределены по поверхности и частично внедрены в объем микрокристаллов SnO_2 . Эти металлы находятся в окисленном состоянии (PtO_2 , PdO_2 и др.) и способствуют увеличению плотности сверхстехиометрических атомов Sn, являющихся центрами адсорбции кислорода. Растет плотность отрицательного заряда на поверхности, сопротивление пленок диоксида олова с добавками Pt и в особенности Pd выше на 3-4 порядка величины.

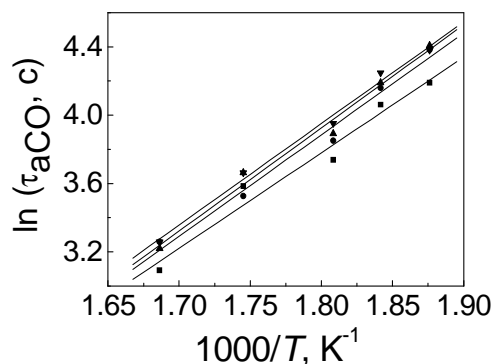


Рис. 6 – Зависимости $\ln \tau_{aCO}$, $1000/T$ для четырех сенсоров из серии (1)

Pt/Pd/ SnO_2 :Sb

Можно предположить, что при кристаллизации тонких пленок диоксида олова введенные в объем атомы платины и палладия также располагаются в основном на поверхности микрокристаллов и способствуют росту плотности центров адсорбции кислорода. Дополнительно нанесенные дисперсные катализаторы Pt/Pd обеспечивают процесс диссоциативной адсорбции O_2 и «спилловер» атомов O на поверхность SnO_2 . Имеет место формирование большой ширины ОПЗ и полное обеднение носителями заряда мостиков проводимости: $2d_0/d_M=0.997-0.999$, т.е. $2d_0=d_M$. В результате перекрытия ОПЗ приповерхностный изгиб зон уменьшается, уровень Ферми сдвигается вглубь запрещенной зоны. Реализуется случай закрытых мостиков проводимости. Сопротивление образцов (2) и (3) слабо зависит от изменения отрицательного заряда на поверхности, как при повышении температуры (рис. 1 а, кривые 2,3), так и при воздействии низких концентраций (100 ppm) CO и H_2 (табл. 3). Высокие значения отклика на дозврывоопасные концентрации 0.5-2.5 об. % метана для пленок с добавкой платины из серии (2) обусловлены, по-видимому, существенным сужением ОПЗ и появлением проводящего слоя (происходит открытие мостиков проводимости).

Поведение примеси золота, введенного в объем толстых пленок диоксида олова, кардинально отличается: во всех образцах обнаруживаются частицы металлического золота размерами ≥ 5 нм [2]. Роль Au ограничивается тем, что на частицах золота происходит диссоциативная адсорбция O_2 и «спилловер» хемосорбированных атомов O на открытую поверхность SnO_2 , причем плотность отрицательного заряда значительно ниже, чем в пленках с добавками Pt и Pd.

Изученные в настоящей работе модифицированные золотом пленки из серии (5) характеризуются пониженными значениями сопротивления R_0 . Численные оценки показали, что $2d_0/d_M=0.4-0.6$, т.е. выполняется соотношение $2d_0 < d_M$. В этих сенсорах при воздействии CO и H_2 преобладает канальная составляющая проводимости и наблюдаются низкие значения отклика.

Одной из важных причин нестабильности параметров газовых сенсоров при эксплуатации является влияние паров воды. В работе выполнены исследования свойств тонких пленок диоксида олова в чистом воздухе и при воздействии различных газов в зависимости от уровня влажности. Показано, что G_0 для пленок диоксида олова из всех изученных серий с увеличением абсолютной влажности A растет по линейному закону согласно выражению [3,4]:

$$G_0(A) = G_0(0)(1 + \gamma_0 A), \quad (9)$$

где $G_0(0)$ соответствует проводимости в сухом воздухе ($A=0$). Для образцов из серии (1) при $T = 573$ К $G_0(0)=5 \cdot 10^{-7}$ См, $\gamma_0=0.94$ г $^{-1}$ м 3 .

Исследования влияния влажности на барьерную составляющую проводимости сенсоров из серии (1) при воздействии водорода позволили оценить зависимость изгиба зон от уровня абсолютной влажности. Из теории [3,4] следует, что $[e\varphi_s(A)]^{-1/2} = [e\varphi_s(0)]^{-1/2} (1 + \chi A)$. Такая зависимость $[e\varphi_s(A)]^{-1/2}$ от A подтверждается экспериментом. Параметр η_H не зависит от влажности, что согласно выражению (4) свидетельствует о том, что влияние H_2O на отклик G_H/G_0 определяется только $e\varphi_s(A)$: чем выше влажность газовой смеси, тем меньше отклик.

Влияние влажности на G_0 и G_H/G_0 наименее выражено для пленок из серии (5), модифицированных золотом.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей профилей проводимость-время (ППВ) сенсоров из серий (1) Pt/Pd/ SnO_2 :Sb и (5) Au/ SnO_2 :Sb,Au при воздействии CO и H_2 в режиме термоциклирования. Необходимость таких исследований обусловлена тем, основные

практически важные результаты, полученные в настоящей работе, относятся к созданию пожарных извещателей, эффективность которых оценивается по их способности детектировать угарный газ CO на уровне 20-80 ppm. Представляет также интерес создание сенсоров на низкие концентрации водорода, селективных по отношению к CO и метану.

На основе изучения ППВ свежеприготовленных сенсоров CO из серии (1) в зависимости от температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения оптимальным представлялся следующий режим: нагрев до 680 К в течение 1 с и охлаждение до 300 К в течение 4 с. Максимальные значения отклика наблюдались в конце цикла охлаждения: G_{CO}/G_0 достигал 100-110 при воздействии 100 ppm CO. Исследования характеристик сенсоров в процессе длительных испытаний (70-100 суток) показали, что при эксплуатации в течение 5-8 суток растёт G_0 и существенно изменяется форма ППВ сенсоров, как в чистом воздухе (рис 7 а, кр.2), так и при воздействии CO (рис. 7 б, кр. 2), резко снижается отклик, растёт время отклика (табл. 5). В дальнейшем деградация характеристик менее заметна (рис. 7, кр. 3).

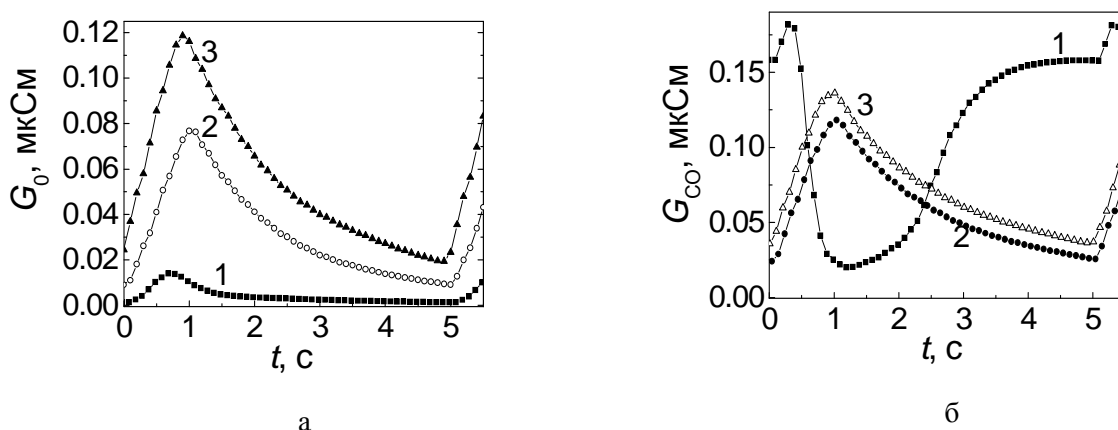


Рис. 7 - ППВ в импульсном режиме сенсоров из партии (1) Pt/Pd/SnO₂:Sb, измеренные в чистом воздухе (а) и при воздействии 100 ppm CO (б): 1 - пред началом длительных испытаний, 2 - через 8 суток, 3 - через 50 суток

Таблица 5 - Влияние длительности испытаний на значения проводимости в чистом воздухе G_0 , отклика G_{CO}/G_0 на 100 ppm CO, времени отклика $t_{откл}$ и восстановления $t_{восст}$ для сенсоров из партии (1) в режиме термоциклирования 680 К (1 с), 300 К (4 с). Измерения выполнены в конце 4-ой секунды цикла охлаждения

Длительность испытаний t , сутки	G_0 , мкСм	G_{CO}/G_0	$t_{откл}$, с	$t_{восст}$, с
1	0.037-0.045	108.8-110	<5	-
8	0.278-0.31	2.8-3.0	30-32	-
50	0.5-0.7	1.8-2.0	115-117	255-260
70*	0.0070.009	25.6-26.1	63-65	-

*Данные относятся к режиму термоциклирования 680 К (2 с), 350 К (5 с)

К настоящему времени в литературе отсутствуют аналитические выражения для ППВ газовых сенсоров на основе металлооксидных полупроводников в режиме термоциклирования. Поэтому ограничимся качественным рассмотрением процессов, ответственных за форму ППВ и изменение параметров в процессе испытаний. Временные зависимости проводимости сенсоров в чистом воздухе, измеренные в первые сутки после их изготовления, (рис. 7 а, кр. 1) можно объяснить особенностями температурной зависимости сопротивления (рис. 1 а, кр.1). При воздействии CO наблюдается резкий рост проводимости и изменение формы ППВ (рис. 7 б, кр. 1).

Адсорбция и окисление CO происходят в цикле охлаждения и в первые 0.4-0.6 с цикла нагрева, когда расходуется весь хемосорбированный кислород в форме O^- . Затем при

683 К преобладающей становится десорбция CO_2 (основного продукта реакции), при этом освобождаются центры адсорбции, на которые вновь хемосорбируется кислород O^- , G_{CO} резко снижается. В цикле охлаждения преобладают адсорбция и окисление молекул CO с участием накопленного в цикле нагрева кислорода, проводимость (и отклик) растут и достигают максимальных значений в конце 4-ой секунды цикла охлаждения.

Анализ характеристик позволяет предположить, что при длительных испытаниях имеет место снижение плотности хемосорбированного на поверхности кислорода и увеличение длительности явлений адсорбции и десорбции ионов O_2^- и O^- , при адсорбции CO процессы десорбции продуктов реакции и накопления хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводника не успевают реализоваться при перегреве в течение 1 с, резко снижаются G_{CO}/G_0 . Поэтому далее были исследованы характеристики сенсоров при длительностях цикла нагрева 2 с и цикла охлаждения 5 и 6 с (рис. 8).

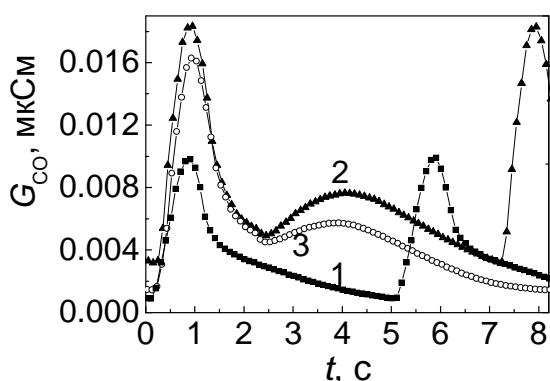


Рис. 8 - Временные зависимости проводимости сенсора из партии (1) при воздействии 100 ppm CO , измеренные через 70 суток после начала испытаний, при следующих длительностях цикла нагрева до 680 К, с: 1 - 1; 2, 3 - 2. Длительности цикла охлаждения до 300 К, с: 1 - 4; 2 - 5; 3 - 6

CO из серии (1) в режиме термоциклирования практически не зависит от уровня влажности в диапазоне $\text{RH} \approx 17-70\%$.

Были проведены долговременные испытания сенсоров из серии (5), модифицированных золотом. Отклик на 20 ppm H_2 , измеренный при термоциклировании в конце цикла охлаждения в процессе испытаний возрастал и через 90 суток достигал $\sim 480-500$, затем параметры сенсоров стабилизировались. При этом отклик этих сенсоров на монооксид углерода $G_{\text{CO}}/G_0 \leq 1.2$, т.е. возможна разработка сенсоров водорода, селективных по отношению к CO .

С целью создания прототипов пожарных извещателей на основе изученных сенсоров были проведены испытания их характеристик в режимах постоянного и импульсного нагрева в условиях тления двух типовых материалов: целлюлозы (древесины) и ПВХ изоляции. Наиболее существенный рост проводимости после начала тления наблюдается в случае пленок из серии (1) (рис. 9), причем максимальные значения отклика имеют место при тлении целлюлозы, в особенности в режиме термоциклирования (табл. 6).

Представляют интерес оригинальные экспериментальные данные: форма ППВ зависит от типа тестового материала (рис. 9 б). Этот эффект определяется различием

Видно, что увеличение длительности нагрева до 2 с обеспечивает снижение G_{CO} за счет процессов десорбции CO_2 и хемосорбции ионов O^- . Создаются условия для протекания реакции доокисления CO до CO_2 в цикле охлаждения, наблюдается рост проводимости (рис. 8, кр 2,3) и отклика, измеренного в конце цикла охлаждения (табл. 5).

Таким образом, высокие значения отклика на следовые концентрации CO в цикле охлаждения до 300-330 К обеспечиваются температурой (~ 680 К) и длительностью цикла нагрева (≥ 2 с), при которых успевают реализоваться: десорбция продуктов реакции, освобождение центров адсорбции и хемосорбция на них кислорода в атомарной форме. Специальные исследования показали, что отклик сенсоров

компонентов, содержащихся в продуктах пиролиза целлюлозы и изоляции, и может быть использован для селективного детектирования источников тления.

Таблица 6 - Значения отклика G_g/G_0 сенсоров из партии (1) в режиме постоянного нагрева при 680 К и при термоциклировании 680 К (2 с), 320 К (5 с) при пиролизном тлении целлюлозы и ПВХ

Тип сенсора	(1) Pt/Pd/SnO ₂ :Sb		(5) Au/SnO ₂ :Sb,Au	
	680	680, 320	680	680, 320
Параметр	G_g/G_0			
Целлюлоза	18.0-19.0	392.0-395.0	6.3-6.7	46.8-47.0
ПВХ	12.7-13.2	13.0-14.0	3.1-3.3	5.7-5.9

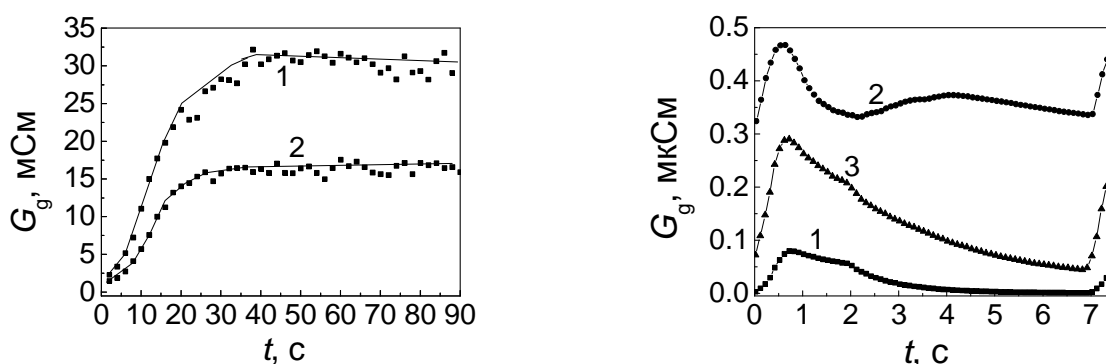


Рис. 9 - а: зависимость проводимости сенсоров из серии (1) от времени при постоянном нагреве после начала пиролиза целлюлозы (1) и ПВХ (2); б - ППВ в режиме термоциклирования в чистом воздухе (1), при тлении целлюлозы (2) и ПВХ (3)

В заключении диссертации сформулированы основные результаты диссертационной работы.

1. Разработаны физические основы создания сенсоров CO, H₂ и CH₄ с повышенной селективностью и стабильностью при эксплуатации путем использования тонких пленок диоксида олова с добавками благородных металлов Pt, Pd, Au в объеме и на поверхности.

2. Наноструктура тонких (~100 нм) пленок диоксида олова характеризуется наличием кристаллитов размерами 6-15 нм и 20-40 нм, часть из которых образует агломераты размерами от 100 до 160 нм. В пленках с введенной в объем добавкой золота образуются нанокристаллиты 6-12 нм и более крупные агломераты 160-230 нм.

3. Характеристики сенсоров при адсорбции молекул CO и CH₄ соответствуют модели, учитывающей наличие в диоксиде олова мостиков проводимости. При воздействии водорода в тонких плёнках диоксида олова с нанесёнными на поверхность Pt/Pd катализаторами преобладающую роль играет барьерная составляющая проводимости.

4. Выполнены оценки значений теплоты адсорбции ΔE_g , энергии активации адсорбции E_{ag} и десорбции E_{dg} водорода, монооксида углерода и метана на поверхности тонких пленок диоксида олова. Во всех случаях значения $E_{ag} \approx E_{dg}$, $\Delta E_g \approx 0$, т.е. имеют место процессы неактивированной адсорбции восстановительных газов на поверхности SnO₂.

5. Высокие значения отклика сенсоров из серии (1) на следовые концентрации CO и H₂ обусловлены диссоциативной адсорбцией кислорода, водорода, метана и наличием центров адсорбции CO на дисперсных катализаторах Pt/Pd с последующим «спилловером»

активных частиц на свободную поверхность SnO_2 , где происходит окисление CO и H с участием ионов O^- .

6. Добавки Pt, Pd в объеме (серии 2 и 3) способствуют увеличению плотности отрицательного заряда на поверхности микрокристаллов диоксида олова и формированию закрытых мостиков проводимости. Образцы с добавлением платины в объеме и нанесенными катализаторами Pt/Pd отличаются высокими значениями отклика только на 0.5-2.5 об. % метана и могут быть использованы для создания сигнализаторов дозврывоопасных концентраций метана, селективных по отношению к низким концентрациям CO и H_2 . Способ изготовления сенсора дозврывоопасных концентраций метана охраняется ноу хау ТГУ (Приказ №281 от 18.06.2010, «Технология изготовления нанокристаллического тонкопленочного полупроводникового сенсора дозврывоопасных концентраций метана»).

7. При введении золота в пленках из серии (5) образуются наноразмерные металлические включения Au, влияние которых ограничивается диссоциативной адсорбцией молекул кислорода с образованием ионов O^- на поверхности SnO_2 . На основе этих пленок могут быть созданы сенсоры низких концентраций водорода, которые в режиме термоциклирования селективны по отношению к CO и CH_4 .

8. Исследования деградации характеристик сенсоров при термоциклировании в процессе длительной эксплуатации и в условиях меняющейся влажности показали необходимость проведения испытаний в рабочем режиме в течение 5-8 и 90 суток для стабилизации параметров датчиков CO и H_2 , соответственно.

9. Разработанные лабораторные образцы химических сенсоров в режиме термоциклирования могут быть использованы при создании интеллектуальных пожарных извещателей, предназначенных для раннего обнаружения пожаров. Анализ особенностей формы ППВ сенсоров из серии (1) обеспечивает селективность обнаружения источников тления: древесины и ПВХ изоляции.

Список цитируемой литературы

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1991. – 327 с.
2. Bârsan N., Weimar U. Fundamentals of Metal Oxide Gas Sensors // Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tuebingen, Auf der Morgenstelle 15 72076 Tuebingen / Germany.
3. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.
4. Гаман В.И., Анисимов О.В., Максимова Н.К. и др. Влияние паров воды на электрические и газочувствительные свойства тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 8. – С. 50-56.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Новиков В.А., Рудов Ф.В., **Сергейченко Н.В.**, Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В., Юркин Д.М. Газовые сенсоры на основе тонких пленок металлооксидных полупроводников: технология, микроструктура, свойства // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 9/3. – С. 6-7. – 0.121 / 0.013 п.л.
2. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Рудов Ф.В., Севастьянов Е.Ю., **Сергейченко Н.В.**, Черников Е.В. Динамические характеристики тонкопленочных сенсоров диоксида азота при

изменении уровня влажности // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9/2. – С. 346-348. – 0.182/0.03 п.л.

3. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Новиков В.А., Севастьянов Е.Ю., **Сергейченко Н.В.**, Черников Е.В. Особенности микроструктуры и газочувствительных свойств тонких нанокристаллических пленок SnO₂, легированных Pt и Pd // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9/2. – С. 349-352. – 0.242/0.04 п.л.

4. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А., Рудов Ф.В., **Сергейченко Н.В.**, Черников Е.В. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 820-828. – 0.545/0.09 п.л.

Статьи в других научных изданиях:

5. **Сергейченко Н.В.** Характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/SnO₂:Sb в режимах постоянного и импульсного нагрева // Физика твердого тела: сборник материалов X Российской научной студенческой конференции, Томск, 4–6 мая 2006 г. – Томск: ТГУ, 2006. – С. 257-260. – 0.242/0.242 п.л.

6. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В., **Сергейченко Н.В.** Влияние влажности на свойства сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/SnO₂:Sb в режимах постоянного и импульсного нагрева / Девятая конференция «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (3-5 октября 2006 г., Томск, Россия) «GaAs–2006»: материалы конференции. – Томск: ТГУ, 2006. – С. 557-560. – 0.242/0.04 п.л.

7. **Сергейченко Н.В.**, Анисимов О.В., Максимова Н.К. Разработка интеллектуального пожарного газового извещателя на основе тонких пленок металлоксидных полупроводников // Материалы Пятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15, 26 марта – 2 апреля 2009 г., Екатеринбург – Кемерово). – Кемерово: Издательство АСФ России, 2009. - С. 160-161. – 0.121/0.04 п.л.

8. **Сергейченко Н.В.**, Максимова Н.К., Анисимов О.В. Разработка полупроводникового пожарного извещателя на основе динамического контроля газового состава воздуха // XV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии". - Томск: ТПУ, 2009. - С. 122-124. – 0.181/0.06 п.л.

9. Нургалеев Т.М., Анисимов О.В., Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В., **Сергейченко Н.В.** Газочувствительные свойства нанокристаллических тонких пленок SnO₂ в режиме термоциклирования // Пятая Всероссийская конференция молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем". - Томск: ТМЛ – Пресс, 2009. - С. 548-551. – 0.242/0.04 п.л.

10. Anisimov O.V., Maksimova N.K., Chernikov E.V., Sevastyanov E.Y., **Sergeychenko N.V.** Gas metering and analyzing equipment based on SnO₂ thin-film semiconductor sensors // Siberian-Taiwan Forum "Tomsk Region and Taiwan: Experience of Scientific-Technical and Innovation Cooperation". - Томск: ТГУ, 2009. - С. 61-62. – 0.121/0.024 п.л.

11. Фирсов А.А., Анисимов О.В., **Сергейченко Н.В.**, Севастьянов Е.Ю. Исследование электрических и газочувствительных свойств тонких нанокристаллических пленок диоксида олова при детектировании сероводорода в воздухе // Физика твердого тела: Сборник материалов XII Российской научной студенческой конференции (12-14 мая 2010 г., Томск). - Томск: ТГУ. - 2010. - С. 249-251. – 0.182/0.045 п.л.

12. Рудов Ф.В., **Сергейченко Н.В.** Влияние влажности на свойства сенсоров диоксида азота на основе нанокристаллических тонких пленок WO₃ и SnO₂ // XVI Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные техника и технологии". - Томск: ТПУ. - 2010. - С. 372-374. – 0.182/0.091 п.л.