

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ТРУДЫ
XIII ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
СТУДЕНЧЕСКИХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
ИНКУБАТОРОВ**

Томск, 17–18 мая 2016 г.

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2016

Температурная зависимость характеристик сенсоров H_2 на основе тонких пленок $Pt/Pd/Au/SnO_2:Sb,Ag,Y$

А.В. Алмаев, С.В. Ким

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия*

almaev_alex@mail.ru

Интерес к разработке сенсоров водорода на основе тонких пленок металлооксидных полупроводников вызван необходимостью развития способов мониторинга содержания H_2 в помещениях АЭС и установлением физических основ работы сенсоров на основе тонких пленок металлооксидных полупроводников.

В качестве объекта исследований были выбраны сенсоры на основе тонких пленок $Pt/Pd/Au/SnO_2:Sb,Ag,Y$, полученных методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы (содержание Sb 0,51 об. %). Сурьма является мелкой донорной примесью и позволяет снизить рабочее сопротивление пленок. На поверхность пленок тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе напыляли дисперсные слои Pt , Pd и Au . Такой тройной катализатор на поверхности пленок обеспечивает высокий отклик на многие газы за счет спilloвер-эффекта и стабильность характеристик сенсоров при колебаниях уровня влажности [1]. Для введения добавок в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки соответствующего металла. На основе специальных исследований [2] определено оптимальное отношение S_m/S_{Sn} , где S_m – площадь кусочков металла, S_{Sn} – площадь распыляемой части мишени, которое позволяет направленно влиять на свойства сенсоров. Для исследуемых образцов $S_{Ag}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$ и $S_Y/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$.

В отличие от Y вопрос о влиянии добавки Ag на характеристики сенсоров является достаточно исследованным [3]. Добавка серебра как на поверхности, так и в объеме пленок SnO_2 способствует возрастанию их чувствительности и снижению рабочей температуры сенсоров. По предварительным данным добавки иттрия препятствуют дрейфу характеристик сенсоров при длительных испытаниях. Таким образом, сенсоры на основе тонких пленок $Pt/Pd/Au/SnO_2:Sb,Ag,Y$ должны обладать высокой чувствительностью к водороду и вместе с этим стабильностью при колебаниях влажности и длительных испытаниях.

Сопротивление исследуемых пленок в атмосфере чистого воздуха R_0 при комнатной температуре 300 К составляет 2,9 МОм, что примерно равно R_0 при 300 К для пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb. На рис. 1 показана зависимость $\ln R_0$ от $10^3/T$, где T – рабочая температура приборов. При повышении T от комнатной температуры до 500 К R_0 падает за счет ионизации мелких и глубоких донорных уровней в объеме пленки. В области низких температур имеются два линейных участка, которые могут быть аппроксимированы кривыми Аррениуса. Каждому участку соответствует энергия активации ΔE_a , величина которой зависит от типа добавок в объеме и на поверхности пленок SnO₂ [2]. В области температур 300–370 К $\Delta E_{a1} = 0,47$ эВ, а в области 370–670 К $\Delta E_{a2} = 0,63$ эВ.

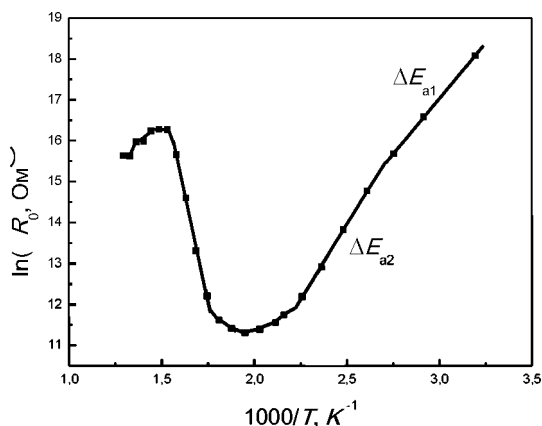


Рис. 1. Зависимость $\ln R_0$ от $10^3/T$ при относительной влажности $RH = 30,5\%$

При дальнейшем повышении T до 673 К наблюдается рост сопротивления пленок за счет увеличения поверхностной плотности хемосорбированного кислорода в форме O^- [2]. Такой вид зависимости $\ln R_0$ от $10^3/T$ проявляется как для тонких, так и для толстых пленок SnO₂, вне зависимости от технологии их получения и типа добавок.

На рис. 2 изображена температурная зависимость отклика сенсоров на воздействие 100 ppm водорода. Откликом сенсоров принято считать отношение G_H/G_0 , где G_H – проводимость сенсора при воздействии H₂; G_0 – проводимость в атмосфере чистого воздуха. Температура T_{max} при которой имеет место максимальное значение G_H/G_0 составляет 723 К. Однако в качестве рабочей температуры сенсоров при детектировании

H_2 необходимо выбрать $T < T_{\max}$, так как технологический отжиг сенсоров проводился при температуре $T_{\text{отж}} = 723 \text{ К}$; при $T > T_{\text{отж}}$ происходит изменение микроструктуры пленок SnO_2 , что ведет к нестабильности параметров приборов. Отклик сенсоров при $T = T_{\max}$ составляет 12.

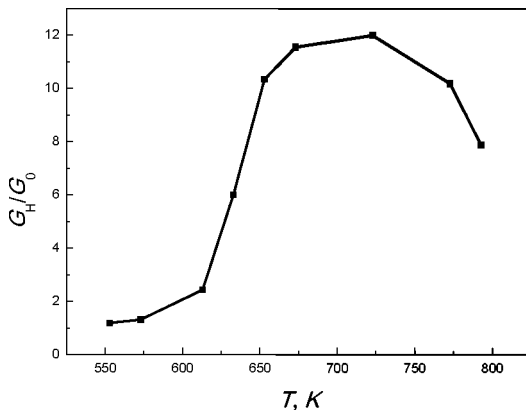


Рис. 2. Температурная зависимость G_H/G_0 на 100 ppm H_2 при $RH = 30,5\%$

Из описанного выше можно сделать следующие выводы: 1) несмотря на большие значения ΔE_{a1} и ΔE_{a2} и наличие добавок металлов, сенсоры на основе пленок $Pt/Pd/Au/SnO_2:Sb,Ag,Y$ обладают относительно низким сопротивлением; 2) рекомендуемый диапазон рабочих температур сенсоров водорода на основе пленок $Pt/Pd/Au/SnO_2:Sb,Ag,Y$ составляет 623–713 К; 3) наличие тройного катализатора на поверхности пленок и введение в объем SnO_2 добавок Ag и Y способствуют высоким значениям G_H/G_0 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Itoh T., Matsubara I., Kadosak M. [et al.]. Effects of high-humidity aging on platinum, palladium, and gold loaded tin oxide-volatile organic compound sensors // Sensors. – 2010. – Vol. 10. – P. 6513–6521.
2. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. [и др.]. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // ФТП. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 820–828.
3. Korotcenkov G., Cho B.K., Gulina L.B., Tolstoy V.P. Gas sensor application of Ag nanoclusters synthesized by SILD method // Sensors and Actuators B. – 2012. – Vol. 166–167. – P. 402–410.