

УДК 621.382

*А.В. АЛМАЕВ**, *В.И. ГАМАН**, *Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ***, *Н.К. МАКСИМОВА***

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SnO₂ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ¹

Обсуждается влияние влажности газовой смеси на электрические и газочувствительные характеристики сенсоров H₂ на основе тонких пленок SnO₂ с нанесенными на поверхность мелкодисперсными слоями Pt/Pd (Pt/Pd/SnO₂: Sb) и с добавкой золота в объеме и на поверхности (Au/SnO₂: Sb, Au). Представлены зависимости отклика и проводимости сенсоров, работающих в чистом воздухе и в газовой смеси, содержащей водород (воздух + H₂), в режиме термоциклирования от уровня влажности. Показано, что отклик сенсоров на воздействие водорода при увеличении уровня влажности снижается. Обсуждена роль нанесенных катализаторов Pt/Pd и добавки золота в процессе адсорбции молекул воды и водорода на поверхности диоксида олова.

Ключевые слова: диоксид олова, водород, режим термоциклирования, изгиб энергетических зон, абсолютная влажность.

Развитие водородной энергетики и ряда других прикладных направлений требует разработки быстродействующих сенсоров водорода с малым потреблением энергии. Данная проблема может быть решена при использовании резистивных сенсоров водорода на основе тонких пленок диоксида олова. Характеристики таких приборов зависят от колебаний уровня влажности газовой смеси. Изучение влияния процессов диссоциативной адсорбции молекул воды и водорода на характеристики сенсоров является актуальной задачей.

Тонкие пленки диоксида олова были получены методом магнетронного распыления мишени из сплава олова и сурьмы. Процесс изготовления сенсоров на основе Pt/Pd/SnO₂: Sb (партия 1) и Au/SnO₂: Sb, Au (партия 2) подробно описан в работе [1]. Сурьма является мелкой донорной примесью, которая способствует уменьшению сопротивления пленок SnO₂ до 1–10 МОм. Добавки металлов являются главным образом катализаторами реакций, имеющих место на поверхности полупроводника при адсорбции газов.

Исследования характеристик сенсоров проводились в режиме термоциклирования. Преимущества и функциональные возможности данного режима работы сенсоров рассмотрены в работах [2–4]. Для сенсоров из партии 1 был выбран следующий режим: нагрев до $T_2 = 673 \text{ K}$ в течение 8 с, охлаждение до $T_1 = 473 \text{ K}$ в течение 6 с. В случае сенсоров из второй партии температуры T_1 и T_2 не изменялись, длительность нагрева составляла 17 с, длительность охлаждения 6 с. Стоит отметить, что характеристики сенсоров изменяются при долговременных испытаниях, поэтому для исследований были выбраны образцы, параметры которых после длительных тренировок стабилизировались.

Измерения в режиме термоциклирования, согласно методике [2], показали, что для сенсоров на основе Pt/Pd/SnO₂:Sb изгиб энергетических зон $e\varphi_s(0)$ на границах раздела микрокристаллов SnO₂ в пленках диоксида олова при нулевом уровне влажности газовой смеси составляет 0.61 эВ, а для сенсоров, модифицированных золотом, $e\varphi_s(0) = 0.46 \text{ эВ}$. Здесь e – заряд электрона, φ_s – поверхностный потенциал. Это различие обусловлено тем, что наличие на поверхности каталитических слоев Pt/Pd способствует диссоциативной адсорбции кислорода из воздуха, увеличению поверхностной плотности хемосорбированных ионов кислорода N_i , и соответственно $e\varphi_s$ (см. выражение (1)). Золото не является активным окислительным катализатором, поэтому в случае сенсоров из второй партии значения N_i и $e\varphi_s$ ниже [5].

Изгиб энергетических зон на поверхности пленки диоксида олова, находящейся в газовой смеси, содержащей кислород, при нулевом уровне влажности описывается следующим выражением [4]:

$$e\varphi_s = \frac{(eN_i)^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0N_d} + kT, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (задание № 2014/223, код проекта: 1368).

где ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость SnO_2 ; ϵ_0 – электрическая постоянная; N_d – концентрация донорной примеси; k – постоянная Больцмана.

Существует две модели проводимости в поликристаллических тонких пленках SnO_2 : надбарьерная и канальная [1,2]. Предполагается, что в исследуемых сенсорах в отсутствие водорода преобладает надбарьерный механизм проводимости. В этом случае, согласно [2], на основе анализа временной зависимости G_0 можно оценить $e\varphi_s$. Увеличение абсолютной влажности A чистого воздуха от 2.5 до 16.5 г/м³ для сенсоров из партии 1 ведет к снижению $e\varphi_s$ от 0.577 до 0.479 эВ. Для сенсоров из второй партии повышение A от 2.0 до 16.3 г/м³ способствует уменьшению $e\varphi_s$ от 0.429 до 0.339 эВ. Зависимость $e\varphi_s$ от абсолютной влажности можно описать аналитическим выражением, полученным в предположении о наличии на поверхности микрокристаллов SnO_2 двух типов центров адсорбции для молекул воды, роль которых могут выполнять поверхностные дефекты, занятые адсорбированными ионами кислорода O^{2-} и O^- [4].

В работе [6] показано, что зависимость проводимости сенсора G_0 в атмосфере чистого воздуха от A близка к линейной и описывается выражением $G_0(A) = G_0(0)(1 + \gamma_0 A)$. В ходе настоящей работы было установлено, что проводимость сенсоров в атмосфере чистого воздуха при увеличении A , так же как и в работе [6], возрастает, что связано с уменьшением $e\varphi_s$. При этом на кривых, изображающих эту зависимость (рис. 1), имеется два линейных участка, каждому из которых соответствует свой коэффициент γ_0 . Абсолютная влажность A_0 , при которой имеет место перегиб кривых на рис. 1, для сенсоров из партии 1 больше и составляет 9.1 г/м³, для сенсоров из партии 2 $A_0 = 7.0$ г/м³. Коэффициент γ_0 при $A < A_0 - \gamma_{01}$, при $A > A_0 - \gamma_{02}$. Для сенсоров из обеих партий γ_{01} мало отличается: 0.41 г⁻¹·м³ для партии 1 и 0.47 г⁻¹·м³ для сенсоров из партии 2. На втором участке γ_{02} для партии 1 составляет 0.048 г⁻¹·м³, что примерно в 2 раза меньше, чем $\gamma_{02} = 0.087$ г⁻¹·м³ для партии 2. Таким образом, G_0 для сенсоров на основе $\text{Au/SnO}_2\text{:Sb}$, Au в области $A > A_0$ сильнее зависит от колебаний уровня влажности.

Откликом сенсора принято называть отношение G_H/G_0 , где G_H – значение проводимости в газовой смеси чистый воздух + водород. При воздействии водорода в случае сенсоров 1 типа преобладающей является надбарьерная составляющая проводимости, концентрационная зависимость отклика представлена на рис. 2, кривые 1, 3.

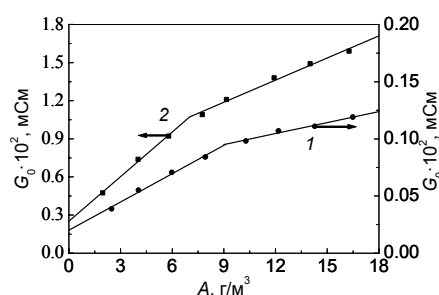


Рис. 1. Зависимости проводимости в атмосфере чистого воздуха от абсолютной влажности (кр. 1 – партия 1, кр. 2 – партия 2)

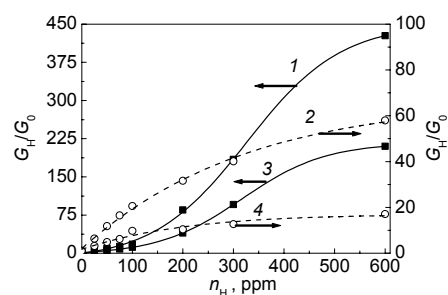


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклика на водород сенсоров из разных партий при $A = 2.9$ г/м³ (кр. 1 – партия 1, кр. 2 – партия 2) и при $A = 10.3$ г/м³ (кр. 3 – партия 1, кр. 4 – партия 2)

Для сенсоров партии 2 сублинейная зависимость отклика от концентрации H_2 (рис. 2, кривые 2, 4) соответствует определяющей роли канальной составляющей проводимости. Интересно, что отклик сенсоров партии 2 при $n_{\text{H}_2} < 100$ ppm больше отклика сенсоров из партии 1. При увеличении n_{H_2} наблюдается обратная картина. Повышение A приводит к уменьшению отклика на воздействие водорода сенсоров из обеих партий (рис. 2).

Анализ экспериментальных данных показал, что на зависимости G_H от A кривые имеют максимум в районе 8.5 г/м³ (рис. 3). Согласно работе [4], зависимость проводимости в газовой смеси, содержащей водород, описывается выражением

$$G_H(A) = G_{00}(A) \exp\left[-\frac{e\varphi_{sH}(A)}{kT}\right], \quad (2)$$

где $G_{00}(A)$ – величина, определяемая электрофизическими параметрами SnO_2 и геометрическими размерами пленки, $G_{00}(A)$ слабо зависит от A ; $e\varphi_{\text{сн}}$ – изгиб энергетических зон на границах раздела микрокристаллов SnO_2 в пленке диоксида олова при наличии в газовой смеси и молекул водорода, и паров воды.

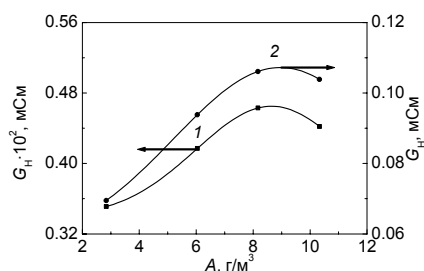


Рис. 3. Зависимости проводимости в газовой смеси чистый воздух + 50 ppm H_2 от абсолютной влажности (кр. 1 – партия 1, кр. 2 – партия 2)

Увеличение концентрации водорода приводит к возрастанию G_{H} за счет уменьшения $e\varphi_{\text{сн}}$ при диссоциативной адсорбции молекул H_2 [4]. Как было отмечено ранее, диссоциативная адсорбция молекул воды происходит на центрах, занятых ранее хемосорбированными ионами кислорода. Молекулы H_2 также адсорбируются на эти же центры. Поведение G_{H} при увеличении A вызвано конкуренцией за адсорбционные центры между адсорбцией молекул воды и водорода.

Согласно полученным экспериментальным данным, для детектирования и определения концентрации водорода в широком диапазоне изменений n_{H_2} при колебаниях уровня влажности газо-

воздушной смеси целесообразнее использовать сенсоры на основе пленок Pt/Pd/SnO_2 : Sb. В тех случаях, когда необходима высокая чувствительность при малых значениях n_{H_2} , приемлемо использование сенсоров на основе пленок Au/SnO_2 : Sb, Au.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 7. – С. 820–828.
2. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 96–102.
3. Heinz K., Jörg R., Norbert L., et al. // Sensors and Actuators. – 1999. – V. 61. – P. 163–169.
4. Гаман В.И., Алмаев А.В., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 36–42.
5. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 10. – С. 917–941.
6. Гаман В.И., Анисимов О.В., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 8. – С. 50–56.

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

Поступила в редакцию 27.08.15.

**Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
E-mail: almaev_alex@mail.ru

Алмаев Алексей Викторович, магистрант;
Гаман Василий Иванович, д.ф.-м.н., профессор;
Севастьянов Евгений Юрьевич, к.ф.-м.н., зав. лабораторией;
Максимова Надежда Кузьминична, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.

A.V. ALMAEV*, V.I. GAMAN*, E.Yu. SEVASTYANOV**, N.K. MAKSIMOVA**

EFFECT OF HUMIDITY ON CHARACTERISTICS OF HYDROGEN SENSORS BASED ON NANOCRYSTALLINE SnO₂ THIN FILMS WITH VARIOUS CATALYSTS

The influence of humidity on the electrical and gas-sensitive characteristics of H₂ sensors based on thin films SnO₂ with deposited Pt/Pd disperse layers (Pt/Pd/SnO₂:Sb) and gold additives in the bulk and on the surface (Au/SnO₂:Sb, Au) has been studied. The dependences of a response and conductivity of the sensors operating in pure air and in gas mixture containing hydrogen (air + H₂) in thermo-cyclic operation modes on a level of humidity were presented. It was shown that the response to H₂ decreases with an increase in humidity. The role of deposited catalysts Pt/Pd and gold additives in the process of adsorption of water molecules and hydrogen on the surface of tin dioxide is discussed.

Keywords: tin dioxide, hydrogen, thermo-cyclic operation mode, energy band bending, absolute humidity, deposited catalysts.

REFERENCES

1. Sevastyanov E.Yu., Maksimova N.K., Novikov V.A., et al. Vliyanie dobavok Pt, Pd, Au na poverkhnosti i v ob'yeme tonkikh plenok dioksida olova na electricheskie i gasochuvstvitel'nye svoystva. *FTP*, 2012, vol. 46, no. 7, pp. 820–828. (In Russ.)
2. Gaman V.I., Sevastyanov E.Yu., Maksimova N.K., et al. Kharakteristiki polyprovodnikovyykh rezistivnykh sensorov vodoroda v rezhime termotsiklirovaniya. *Izv. Vuzov. Fizika*, 2013, vol. 56, no. 12, pp. 96–102. (In Russ.)
3. Heinz K., Jörg R., Norbert L., et al. New applications of tin oxide gas sensors. Molecular identification by cyclic variation of the working temperature and numerical analysis of the signals. *Sensors and Actuators*, 1999, vol. 61, pp. 163–169.
4. Gaman V.I., Almaev A.V., Sevastyanov E.Yu., Maksimova N.K. Vliyanie parov vody i vodoroda na izgib energeticheskikh zon v mikrokristallakh SnO₂ polikristallicheskikh plenok dioksida olova. *Izv. Vuzov. Fizika*, 2015, vol. 58, no. 2, pp. 36–42. (In Russ.)
5. Krivetskij V.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. Khimicheskaya modifikatsiya nanokristallicheskogo dioksida olova dlya selektivnykh gasovykh sensorov. *Uspekhi himii*, 2013, vol. 82, no. 10, pp. 917–941. (In Russ.)
6. Gaman V.I., Anisimov O.V., Maksimova N.K., et al. Vliyanie parov vody na electricheskie i gasochuvstvitel'nye svoystva tonkoplennoknykh sensorov na osnove dioksida olova. *Izv. Vuzov. Fizika*, 2008, vol. 51, no. 8, pp. 50–56. (In Russ.)

Almayev Aleksey Viktorovich, Master Student;

Gaman Vasily Ivanovich, Dr.Sci., Prof.;

Sevastyanov Yevgeny Yuryevich, Ph.D., Head of Laboratory;

Maksimova Nadezhda Kuzminichna, Ph.D., Senior Researcher.