

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 1. Физика

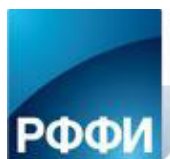
РОССИЯ, ТОМСК, 26 – 29 апреля 2016 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 1. Physics

RUSSIA, TOMSK, April 26 – 29, 2016



Конференция проведена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-32-10075.

Издательство Томский политехнический университет

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ ВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА
И ИТТРИЯ В ОБЪЕМЕ**

А.В. Алмаев, Н.К. Максимова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.И. Гаман

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: almaev_alex@mail.ru

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF CHARACTERISTICS OF THE HYDROGEN SENSORS
BASED ON THIN FILMS OF TIN DIOXIDE WITH ADDITIVES OF SILVER AND YTTRIUM IN
THE BULK**

A.V. Almaev, N.K. Maksimova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Gaman

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: almaev_alex@mail.ru

***Abstract.** The results of studies of the temperature dependence of characteristics of the hydrogen sensors based on thin films of tin dioxide with additives of silver and yttrium in the bulk are presented in this work. The results of experiment are shown that the introduction of silver and yttrium in the bulk of thin films Pt/Pd/SnO₂:Sb results to growth of the resistance in the clean air and growth of the response to hydrogen.*

Сенсоры на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb обладают наибольшей чувствительностью к H₂ вплоть до концентраций равных 10 ppm [1, 2]. Однако, характеристики сенсоров водорода на основе Pt/Pd/SnO₂:Sb в течение долговременной эксплуатации изменяются. Известно [3], что одним из способов решения этой проблемы является модификация материала чувствительного элемента сенсоров добавками металлов в объеме.

В качестве объекта исследований в данной работе были выбраны сенсоры на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова с нанесенными на поверхность мелкодисперсными слоями платины и палладия, а также введенными в объем добавками серебра и иттрия Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y. Чувствительный материал сенсоров был получен магнетронным распылением мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы (0,51 ат.% Sb), на постоянном токе. Сурьма играет роль мелкой донорной примеси и ее введение в объем позволяет снизить рабочее сопротивление сенсоров. Толщина пленок составляла 100 нм. Мелкодисперсные слои платины и палладия наносили на поверхность диоксида олова тем же магнетронным распылением. Процесс изготовления сенсоров подробно описан в работе [1]. Содержание добавок в объеме пленок оценивалось отношением площадей распыляемой мишени S_{Sn} и поверхности кусочков металлов S_m ($m = Ag, Y$). На основе специальных исследований было установлено оптимальное отношение S_m/S_{Sn} , которое приводит к наиболее приемлемым параметрам сенсоров, и для исследуемых сенсоров оно составляло $S_{Ag}/S_{Sn} = 3 \times 10^{-3}$ and $S_Y/S_{Sn} = 3 \times 10^{-3}$.

Измерения проводились в режиме постоянного нагрева при помощи стенда, который позволяет измерять проводимость сенсоров в атмосфере чистого воздуха и при подаче газа с погрешностью менее одного процента, контролировать температуру нагрева сенсоров и уровень влажности в измерительной камере. За отклик сенсора G_H/G_0 принимали отношение проводимости в атмосфере чистого воздуха G_0 и проводимости в газовой смеси содержащей водород G_H .

Введение в объем пленок SnO_2 , Ag и Y приводит к росту сопротивления R_0 в атмосфере чистого воздуха. Для сенсоров на основе $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$, Ag , Y $R_0 = 26,4$ МОм при $T = 300$ К, в то время как для пленок $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$ при этой же температуре $R_0 = 4,14$ МОм. Введенные в объем и на поверхность пленок диоксида олова металлы создают глубокие центры в запрещенной зоне полупроводника. По температурной зависимости сопротивления пленок в чистом воздухе (рис. 1) были установлены энергии активации этих центров. Стоит отметить, что температурная зависимость R_0 для металлооксидных полупроводников имеет N-образный характер, что не характерно для большинства полупроводников. Такой вид зависимости вызван тем, что в широком диапазоне температур сопротивление пленок металлооксидных полупроводников сильно зависит от хемосорбции кислорода, содержащегося в атмосфере, а также от состояния хемосорбированного на поверхности пленки кислорода [1].

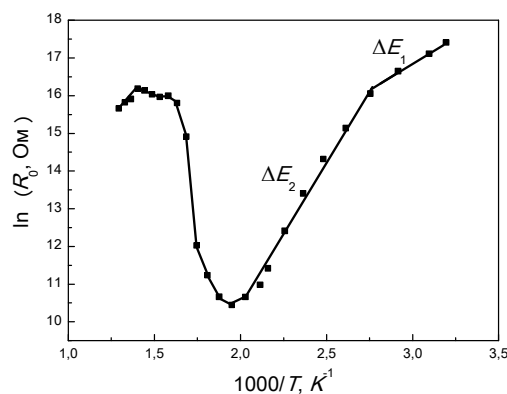


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления пленок $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$, Ag , Y в атмосфере чистого воздуха

Падению сопротивления при увеличении рабочей температуры сенсора на основе $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$, Ag , Y от 300 К до 360 К соответствует энергия активации $\Delta E_1 = 0,23 \pm 0,01$ эВ, а в диапазоне от 360 К до 500 К $\Delta E_2 = 0,69 \pm 0,04$ эВ. Вид зависимости, представленный на рисунке 1, мало чем отличается от такой же зависимости для пленок $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$ [1]. Однако, в этом случае $\Delta E_1 = 0,11$ эВ и $\Delta E_2 = 0,17$ эВ. Таким образом, можно сделать вывод, что значительно большее сопротивление для пленок $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$, Ag , Y вызвано образованием более глубоких центров в запрещенной зоне полупроводника. Как упоминалось ранее, на сопротивление пленок оказывает влияние хемосорбция кислорода на поверхности SnO_2 , дальнейший рост R_0 при увеличении рабочей температуры приборов вызван увеличением поверхностной плотности хемосорбированного кислорода.

На рисунке 2 представлена температурная зависимость отклика сенсоров на основе $\text{Pt/Pd/SnO}_2\text{:Sb}$, Ag , Y при воздействии 100 ppm водорода. Увеличение рабочей температуры сенсоров способствует возрастанию поверхностной плотности центров адсорбции для молекул H_2 .

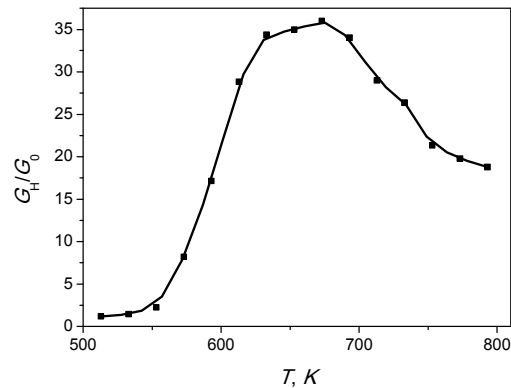


Рис. 2. Температурная зависимость отклика сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y при воздействии 100 ppm водорода

Роль центров адсорбции на поверхности пленок SnO₂ выполняет ранее хемосорбированный кислород. Зависимость G_H/G_0 от рабочей температуры сенсоров имеет максимум при $T_{max} = 673\text{ K}$, что совпадает с этой же величиной для пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb [1]. Спад зависимости обусловлен тем, что при высоких температурах проявляется процесс десорбции кислорода и как следствие этого уменьшение отклика. Введение серебра и иттрия ведет к незначительному увеличению отклика сенсоров на водород. Величина G_H/G_0 для пленок модифицированных Ag и Y составляет 30, а для пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb 25. Можно предположить, что кроме описанных выше процессов, добавки серебра и иттрия ведут к увеличению поверхностной плотности хемосорбированного кислорода.

Работа выполнена в рамках Программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК» (договор № 8039 ГУ2015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А., Рудов Ф.В., Сергейченко Н.С., 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.
2. V.I. Gaman, N.K. Maksimova, A.V. Almaev, N.V. Sergeychenko. Effect of humidity on characteristics of hydrogen sensors based on nanocrystalline SnO₂ thin films with various catalysts // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 353-357.
3. Sahar Vahdatifar, Abbas Ali Khodadadi, Yodollah Mortezaei. Effects of nanoadditives on stability of Pt/SnO₂ as a sensing material for detection of CO // Sensors and Actuators B. – 2014. – Vol. 191. – P.421-430.