

УДК 621.382

*Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ², Н.К. МАКСИМОВА², А.И. ПОТЕКАЕВ^{1,2}, Н.В. СЕРГЕЙЧЕНКО²,
Е.В. ЧЕРНИКОВ², А.В. АЛМАЕВ¹, Б.О. КУШНАРЕВ¹*

СВОЙСТВА РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОБАВОК 3d-МЕТАЛЛОВ, ВВЕДЕННЫХ В ОБЪЕМ ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SnO₂*

Анализ результатов исследования электрических и газочувствительных характеристик сенсоров молекулярного водорода на основе тонких нанокристаллических пленок SnO₂ с нанесенными на поверхность дисперсными слоями Au и примесями Au+Ni и Au+Co в объеме показал, что характеристики данных сенсоров отличаются повышенной стабильностью при длительном воздействии водорода по сравнению с пленками, модифицированными только золотом Au/SnO₂:Sb, Au. Получено, что введение добавок никеля и кобальта способствует увеличению изгиба зон на межзеренных границах диоксида олова уже в свежеприготовленных образцах, что свидетельствует о росте плотности хемосорбированного кислорода N_i . Важно, что в процессе испытаний происходит незначительное дополнительное увеличение изгиба зон $e\varphi_s$ на межзеренных границах диоксида олова. Можно полагать, что при кристаллизации пленок в процессе термического отжига атомы 3d-металлов в объеме SnO₂ частично сегрегируют на поверхности микрокристаллов и образуют связи с решеточным кислородом, формируются атомы сверхстехиометрического олова, плотность N_i растет. Если связи кислорода с никелем и кобальтом более прочные, чем с сурьмой, то при длительных испытаниях атомарный водород будет окисляться не решеточным, а преимущественно хемосорбированным кислородом, при этом стабильность характеристик сенсоров увеличивается.

Ключевые слова: сенсоры, диоксид олова, добавки, водород, режим термоциклирования, стабильность.

Введение

Разработка высокочувствительных и быстродействующих сенсоров молекулярного водорода является важной проблемой в связи с развитием водородной энергетики. Для решения данной задачи могут быть использованы полупроводниковые резистивные сенсоры на основе металлоксидных полупроводников с различными каталитическими добавками в объеме и на поверхности, причем наиболее часто применяются благородные металлы: Pt, Pd, Au. Было установлено [1–3], что максимально возможные значения отклика при воздействии водорода наблюдаются на тонких нанокристаллических пленках диоксида олова, легированных примесью сурьмы, с нанесенными на поверхность дисперсными слоями палладия и платины. В случае модифицированных золотом пленок отклики на молекулярный водород значительно ниже. Отметим, что особенностью сенсоров на основе пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb и Au/SnO₂:Sb, Au является нестабильность их параметров при длительном воздействии водорода: в процессе испытаний происходит рост сопротивления пленок и значений отклика на молекулярный водород [3, 4]. Для преодоления данных трудностей и стабилизации характеристик сенсоров требуется тренировка в течение 30 и более суток. Следует отметить, что при длительном воздействии других восстановительных газов и паров (CO, H₂S, ацетон, этанол и др.) наблюдается снижение чувствительности сенсоров [5–7].

В ряде работ (например, [8–13]) получено, что при введении добавок оксидов 3d-переходных металлов (Cu, Ni, Co) в объем пленок диоксида олова, изготовленных с использованием толсто-пленочной технологии, наблюдается рост сопротивления и отклика на водород и ряд других газов. Оптимальные значения концентраций Ni и Co, при которых значения откликов максимальны, различались от 0.2 до 4 вес. % в зависимости от конкретной технологии получения пленок. Высказано предположение, что добавки способствуют росту плотности хемосорбированного кислорода. Вместе с тем механизмы влияния 3d-металлов остаются дискуссионными, процессы деградации свойств пленок при длительных испытаниях практически не исследованы, полученные методами магнетронного напыления тонкие пленки диоксида олова с аналогичными примесями не изучены.

Цель данной работы – изучить влияние добавок кобальта и никеля, введенных в объем модифицированных золотом пленок SnO₂ в процессе магнетронного напыления на постоянном токе, на

* Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (задание № 3.9661.2017/8.9).

электрофизические и газочувствительные свойства, а также на стабильность параметров сенсоров водорода.

Методика эксперимента

Исследовались сенсоры на основе тонких (около 100 нм) пленок Au/SnO₂:Sb, Au, Ni (серия 1) и Au/SnO₂:Sb, Au, Co (серия 2) размером 0.7×0.7 мм с площадью чувствительного слоя 0.3×0.3 мм². Контакты к слоям SnO₂ и нагреватель на обратной стороне подложки формировались напылением платины с последующей фотолитографической гравировкой до нанесения пленок диоксида олова. Особенности технологии изготовления легированных сурьмой пленок диоксида олова с использованием магнетронного распыления мишени из сплава Sn+Sb изложены в [1, 3]. Для введения в объем пленок золота и кобальта кусочки данных металлов помещали на поверхность мишени. Содержание добавок контролировали по соотношению площадей распыляемой части мишени S_{Sn} и кусочков металлов S_m . Для исследуемых образцов с примесью никеля $S_{Au}/S_{Sn} = S_{Ni}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$. В случае пленок из серии 2 использовали два содержания кобальта: $S_{Co}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$ (серия 2-1) и $S_{Co}/S_{Sn} = 9 \cdot 10^{-3}$ (серия 2-2). На поверхность пленок тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе напыляли дисперсные слои Au. Готовые образцы подвергали отжигу в воздухе при температуре 450 °С в течение 24 ч. На одной сапфировой подложке толщиной 150 мкм и диаметром 30 мм получали до 500 сенсоров. Затем пластины разрезались на отдельные элементы и к контактными площадкам датчиков приваривались (методом термокомпрессии) электровыводы из золотой проволоки диаметром 50 мкм. Образцы собирались в металлические корпуса ТУ-8.

Измерялись временные зависимости проводимости $G_0(t)$ сенсоров в чистом воздухе, а также $G_1(t)$ при воздействии водорода с помощью специально разработанного стенда, который позволяет легко перестраивать и стабилизировать рабочую температуру образца, измерять относительную влажность в камере, обеспечивать работу сенсоров в режимах постоянного нагрева и термоциклирования. За адсорбционный отклик принимали отношение $G_1(T)/G_0(T)$, за время отклика t_r – время установления $0.9 G_{ст}$, где $G_{ст}$ – стационарное значение проводимости.

Для измерений характеристик при воздействии молекулярного водорода H₂ четыре сенсора одновременно помещали в кварцевую камеру объемом 1 л, методика эксперимента была аналогичной [3, 4]. Исследовались свойства сенсоров в режиме постоянного нагрева в зависимости от рабочей температуры и концентрации водорода, а также в режиме термоциклирования. Для изучения стабильности параметров при длительной эксплуатации сенсоров при воздействии водорода через каждые 2–4 и более (до 30–60) суток проводились измерения концентрационных зависимостей отклика в интервале концентраций 50–1000 ppm молекулярного водорода. Согласно методу [1, 3], на основе временных зависимостей проводимости в режиме термоциклирования в чистом воздухе оценивался изгиб зон $e\varphi_s(T_2)$ на межзеренных границах диоксида олова по формуле

$$e\varphi_s(T_2) = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{G_0(T_2) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{0.75}}{G_0(T_1) \left(\frac{T_1}{T_1} \right)} \right], \quad (1)$$

где T_2 и T_1 – температуры в циклах нагрева и охлаждения соответственно; k – постоянная Больцмана. Для определения $e\varphi_s(T_2)$ температура T_2 и длительность t_2 цикла нагрева подбираются так, чтобы к концу этого цикла устанавливались стационарные значения изгиба зон $e\varphi_s(T_2)$ и $G_0(T_2)$. В цикле охлаждения температура сенсора T_1 должна быть существенно ниже, чтобы в течение некоторого времени после быстрого снижения температуры от T_2 до T_1 сохранялось значение плотности ионов кислорода на поверхности $N_i(T_2)$ и изгиба энергетических зон $e\varphi_s(T_2)$. Вместе с тем должно выполняться условие $T_1 \geq 200$ °С, чтобы на поверхности SnO₂ адсорбировались ионы O⁻. На основе результатов предварительных исследований были выбраны следующие режимы термоциклирования: $T_2 = 410$ °С, $T_1 = 200$ °С. Длительность цикла нагрева t_2 варьировали для образцов из разных серий для обеспечения вышеприведенных условий [1, 3]. Полученные данные сопоставлялись с особенностями характеристик пленок, модифицированных только золотом Au/SnO₂:Sb, Au (серия 3) [3].

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что введение в объем пленок диоксида олова добавок никеля и кобальта способствует снижению проводимости свежеприготовленных сенсоров в чистом воздухе

как в режиме постоянного нагрева, так и термоциклирования по сравнению с пленками из серии 3 (рис. 1, а). Эти результаты согласуются с данными [8–13]. Длительности t_2 в режиме термоциклирования, необходимые для установления стационарных значений $e\varphi_s(T_2)$ и $G_0(T_2)$, составили 15, 13 и 16 с для образцов из серий 1, 2 и 3 соответственно. Изменения профилей проводимость – время (ППВ) при введении разных концентраций водорода представлены на рис. 1, б на примере сенсоров из серии 1: наблюдается рост проводимости в цикле нагрева и наиболее заметно в цикле охлаждения.

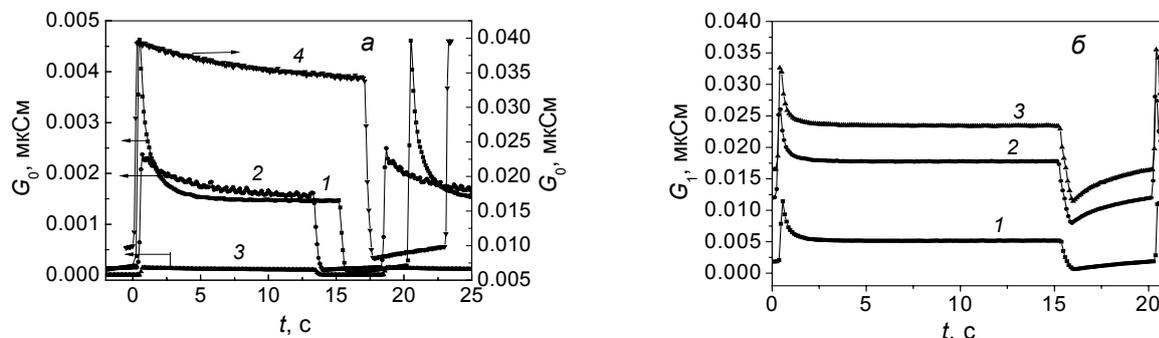


Рис. 1. Временные зависимости проводимости в чистом воздухе для сенсоров из серий: кр. 1 – 1; кр. 2 – 2-1; кр. 3 – 2-2; кр. 4 – 3 (а). ППВ сенсоров из серии 1 при воздействии различных концентраций водорода, ppm: кр. 1 – 100; кр. 2 – 600; кр. 3 – 1000 (б)

Значения изгибов зон для свежеприготовленных сенсоров $e\varphi_s(T_2)$, вычисленные по формуле (1), существенно выше для образцов с добавками 3d-металлов, причем повышенному содержанию кобальта (серия 2-2) соответствуют более высокие $e\varphi_s(T_2) = 0.51–0.53$ эВ (рис. 2). Близкие значения $0.49–0.51$ эВ наблюдаются в случае добавки Ni (серия 1). Пониженное содержание Co незначительно повышает $e\varphi_s(T_2)$ до $0.31–0.33$ эВ по сравнению с $e\varphi_s(T_2) = 0.26–0.28$ эВ для пленок из серии 3 без добавок Ni и Co. Максимальные значения откликов на воздействие H_2 наблюдаются для сенсоров из серий 1 и 2-2.

Существенный интерес представляют результаты исследования изменений свойств сенсоров в процессе испытаний. Очевидно, что для сенсоров $\text{Au}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$, Au наблюдаются наиболее заметное снижение проводимости в чистом воздухе и рост значений изгибов зон и откликов на водород (рис. 2 и 3). Изменения этих параметров в случае пленок с добавками 3d-металлов выражены в значительно меньшей степени, т.е. имеет место частичная стабилизация характеристик.

Установленные закономерности позволяют рассмотреть процессы, которые могут быть ответственными за нестабильность сенсоров водорода, и роль добавок.

Как предполагалось ранее [3], изменения проводимостей G_0 , G_1 и отклика сенсоров на H_2 в модифицированных только золотом образцах (серия 3) главным образом обусловлены ростом и последующей стабилизацией величины $e\varphi_s$. Атомарный водород, выделяющийся при диссоциативной адсорбции H_2 , способен взаимодействовать с решеточным кислородом и частично восстанавливать выходящие на поверхность молекулы диоксида олова. Происходит рост плотности атомов сверхстехиометрического олова, являющихся центрами адсорбции кислорода.

Введение добавок никеля и кобальта способствует увеличению изгиба зон на межзеренных границах диоксида олова уже в свежеприготовленных образцах, что свидетельствует о росте плотности хемосорбированного кислорода N_i . Важно, что в процессе испытаний происходит незначительное дополнительное увеличение $e\varphi_s$ (рис. 2). Можно предположить, что при кристаллизации

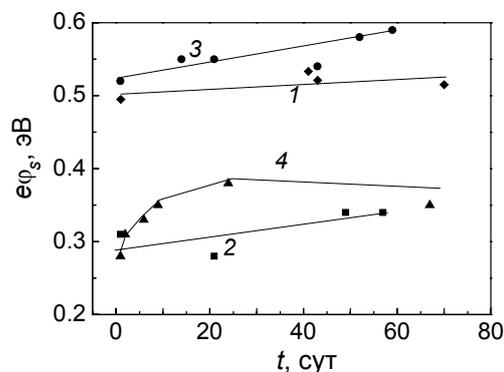


Рис. 2. Зависимость изгиба зон на межзеренных границах SnO_2 от длительности испытаний сенсоров из серий: кр. 1 – 1; кр. 2 – 2-1; кр. 3 – 2-2; кр. 4 – 3

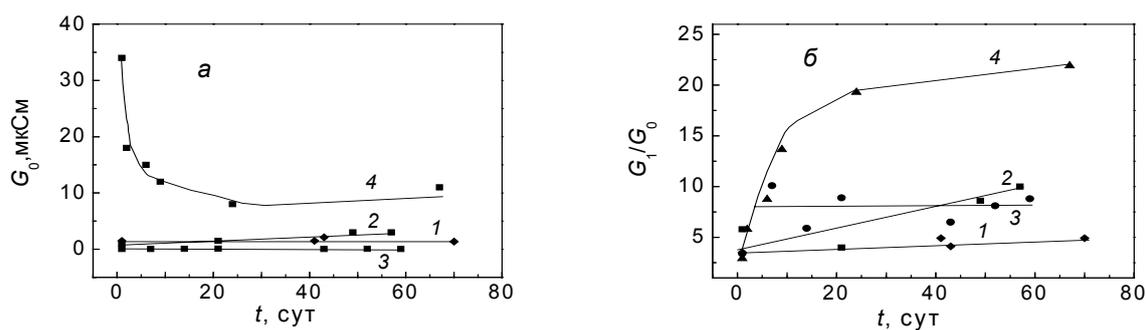


Рис. 3. Зависимость от длительности испытаний проводимости в чистом воздухе (а) и отклика на воздействие 100 ppm H_2 (б) сенсоров из разных серий: кр. 1 – 1; кр. 2 – 2-1; кр. 3 – 2-2; кр. 4 – 3

напыленных пленок в процессе термического отжига атомы $3d$ -металлов в объеме SnO_2 частично сегрегируют на поверхности микрокристаллов и образуют связи с решеточным кислородом, формируются атомы сверхстехиометрического олова, плотность N_i растет. Если связи с кислородом N_i и Co более прочные, чем Sn , то при длительных испытаниях атомарный водород будет окисляться не решеточным, а преимущественно хемосорбированным кислородом, стабильность характеристик сенсоров увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 96–102.
2. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 6. – С. 820–828.
3. Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Сергейченко Н.В., Черников Е.В. Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 164 с.
4. Gaman V.I., Almaev A.V., and Maksimova N.K. // 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON 2015): Proceedings. – Omsk, 2015.
5. Потеекаев А.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 12. – Р. 172–174.
6. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Черников Е.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 6. – С. 7–12.
7. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Черников Е.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 8. – С. 66–72.
8. Korotcenkov G. and Cho B.K. // Sensors and Actuators B. – 2014. – V. 198. – P. 316–341.
9. Korotcenkov G., Boris I., Brinzari V. et al. // Sensors and Actuators B. – 2013. – V. 182. – P. 112–124.
10. Li L., Chuangchang G., Li Sh., et al. // Sensors and Actuators B. – 2010. – V. 150. – P. 806–810.
11. Choi U.-S., Sakai G., Shimanoe K., et al. // Sensors and Actuators B. – 2004. – V. 98. – P. 166–173.
12. Korotcenkov G. and Sang D.-H. // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 113. – P. 756–763.
13. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Buvailo A.I., et al. // Sensors and Actuators B. – 2012. – V. 174. – P. 39–44.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 10.02.17.

² Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Севастьянов Евгений Юрьевич, к.т.н., зав. лабораторией, e-mail: sese@ngs.ru;

Максимова Надежда Кузьминична, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: nkmax3@yandex.ru;

Потеекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, профессор НИ ТГУ, директор СФТИ ТГУ, e-mail: kanc@spti.tsu.ru;

Сергейченко Надежда Владимировна, мл. науч. сотр., e-mail: Edelveisu@yandex.ru;

Черников Евгений Викторович, ведущ. технолог, e-mail: ewch192184@gmail.com;

Алмаев Алексей Викторович, аспирант, e-mail: almaev_alex@mail.ru;

Кушнарев Богдан Олегович, студент, e-mail: kuschnaryow@mail.ru.