

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

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

Том 1. Физика

РОССИЯ, ТОМСК, 25 – 28 апреля 2017 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIV International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 1. Physics

RUSSIA, TOMSK, April 25 – 28, 2017

Томск 2017

УДК 501(063)
ББК 20л0
П278

П278 Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Томск, 25–28 апреля 2017 г. / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2017_vol_1.pdf – 464с.

ISBN 978-5-4387-0748-6
ISBN 978-5-4387-0749-3

Сборник содержит труды участников XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов, аспирантов и молодых ученых, представленные на секции «Физика». Сборник представляет интерес для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей.

УДК 501(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова

ISBN 978-5-4387-0748-6
ISBN 978-5-4387-0749-3

© ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», 2017
© Томский политехнический университет,
электронный текст, 2017

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ H₂ НА ОСНОВЕ
ТОНКИХ ПЛЕНОК Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y и Au/SnO₂:Sb, Ag, Y**

С.В. КИМ, А.В. Алмаев

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: thestimas@mail.ru

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF CHARACTERISTICS OF THE HYDROGEN
SENSORS BASED ON THIN FILMS OF Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y и Au/SnO₂:Sb, Ag, Y**

S.V. Kim, A.V. Almaev

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

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

E-mail: thestimas@mail.ru

Abstract. The results of research of the temperature dependences of resistance and response of the hydrogen sensors based on the thin films of Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y and Au/SnO₂:Sb, Ag, Y are presented in this work. The catalytic layers Pt/Pd/Au lead to high sensitivity of sensors to exposure of hydrogen. The range of operating temperatures of the hydrogen sensors is 600 – 720 K.

Необходимость разработки сенсоров низких концентраций газов отличающихся высокой чувствительностью и быстродействием стимулирует интерес к исследованиям новых сенсоров на основе тонких плёнок металлооксидных полупроводников. Газовая чувствительность таких приборов основана на явлении обратимой хемосорбции газов на поверхность полупроводника. В настоящей работе на примере тонких пленок диоксида олова исследованы температурные зависимости сопротивления и отклика на воздействие водорода.

В атмосфере воздуха, атомы и молекулы кислорода активно хемосорбируются на поверхность SnO₂, в результате чего в приповерхностной области полупроводника генерируется область пространственного заряда ОПЗ [1]. При помещении сенсора в газовую смесь содержащую водород, происходит его взаимодействие с ранее хемосорбированным кислородом, ведущие к уменьшению ширины ОПЗ. Изменения ОПЗ при воздействии газов определяют проводимость сенсоров.

Для повышения эффективности работы сенсоров, плёнки SnO₂ модифицируют добавками металлов на поверхности и в объеме. В качестве объекта исследований были выбраны сенсоры на основе тонких пленок Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y и Au/SnO₂:Sb, Ag, Y. Сурьма является мелкой донорной примесью и позволяет снизить рабочее сопротивление плёнок до 0,1-10 МОм. Добавки благородных металлов на поверхности SnO₂ играют роль катализаторов реакций, имеющих место при хемосорбции газов [2]. Согласно литературным данным [3], тройной катализатор Pt/Pd/Au обеспечивает высокий отклик на восстановительные газы. Сенсоры с добавками Au на поверхности демонстрируют быстродействие при воздействии H₂ на уровне нескольких секунд [4]. Кроме того, отмечается [2], что нанесение Au на поверхность SnO₂ обеспечивает селективность к водороду в присутствии CO и CH₄.

Добавки в объеме в большей мере контролируют сопротивление, микроструктуру и дрейф характеристик сенсоров при испытаниях. Добавка Ag, как на поверхности, так и в объеме пленок SnO₂ способствует возрастанию чувствительности пленок и снижению рабочей температуры сенсоров [5]. По предварительным данным добавки Y препятствуют дрейфу характеристик сенсоров при длительных испытаниях. Таким образом, сенсоры на основе тонких пленок Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y и Au/SnO₂:Sb, Ag, Y должны обладать высокой чувствительностью к водороду, быстродействием и вместе с этим стабильностью при длительных испытаниях.

Пленки SnO₂ были получены методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы. Слои катализаторов на поверхности пленок формировали тем же методом магнетронного напыления. Для введения добавок в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки соответствующего металла. При этом отношение S_m/S_{Sn} , где S_m – площадь кусочков металла, S_{Sn} – площадь распыляемой части мишени, позволяющее направленно влиять на свойства сенсоров составляло $S_{Ag}/S_{Sn}=3 \cdot 10^{-3}$ и $S_Y/S_{Sn}=3 \cdot 10^{-3}$. Готовые образцы подвергали отжигу при $T_{отж}=723$ K.

В таблице 1 сопоставлены основные электрофизические и газочувствительные параметры сенсоров на основе различных материалов. Пленки Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y отличаются высоким сопротивлением R_0 в атмосфере чистого воздуха во всей области температур T (рис. 1). Такое поведение обусловлено влиянием катализаторов, особенно Pt и Pd. Ранее в наших и в работах других авторов было показано, что такие катализаторы стимулируют хемосорбцию кислорода на поверхность SnO₂, в результате чего растет сопротивление образцов и отклик на воздействие газов [1–3]. Золото по своим каталитическим свойствам уступает Pt и Pd, поэтому образцы Au/SnO₂:Sb, Ag, Y обладают низким сопротивлением.

При повышении T от комнатной температуры до 500 K R_0 $\ln R_0$ образцов на основе Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y падает за счет ионизации мелких и глубоких донорных уровней в объеме пленок. Для этого материала 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 [1]. В области температур 300 – 370 K $\Delta E_{a1}=0,47$ эВ, а в области 370 – 670 K $\Delta E_{a2}=0,63$ эВ. На температурной зависимости сопротивления образцов на основе пленок Au/SnO₂:Sb, Ag, Y имеется один участок спада $\ln R_0$ в области температур 300-470 K с энергией активации $\Delta E_{a1}=0,41$ эВ.

Таблица 1

Параметры сенсоров: R_0 при $T=300$ K; энергии активации проводимости ΔE_{a1} , ΔE_{a2} ; температура максимального отклика T_{MAX} ; отклик сенсора на воздействие 100 ppm H₂ при $T=T_{MAX}$

Материал сенсоров	R_0 , кОм	ΔE_{a1} , эВ	ΔE_{a2} , эВ	T_{MAX} , K	G_H/G_0
Au/SnO ₂ :Sb,Ag,Y	37,1	0,41	-	773	6,7
Pt/Pd/Au/SnO ₂ :Sb,Ag,Y	$2,9 \cdot 10^3$	0,47	0,63	723	12

При дальнейшем повышении T до 723 K для сенсоров на основе Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y и до 773 K для сенсоров на основе Au/SnO₂:Sb, Ag, Y наблюдается рост сопротивления пленок за счет увеличения поверхностной плотности хемосорбированного кислорода в форме O⁻ [1]. Такой вид зависимости $\ln R_0$ от $1000/T$ проявляется как для тонких, так и для толстых пленок SnO₂, независимо от технологии получения

пленок SnO₂ и типа добавок. Стоит отметить, что, как правило, именно в той области температур сенсоры обладают высокой чувствительностью к газам.

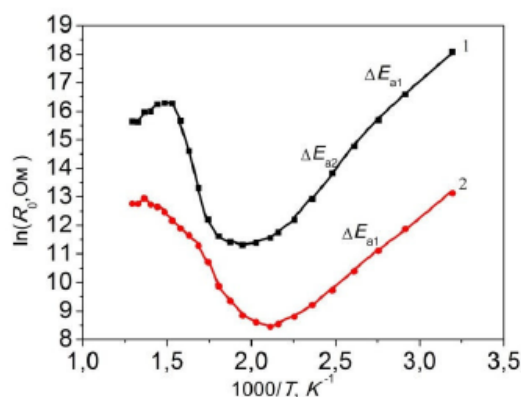


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления сенсоров Pt/Pd/Au/SnO₂:Sb, Ag, Y – кр.1 и Au/SnO₂:Sb, Ag, Y – кр.2

Температурная зависимость отклика характеризуется наличием максимума при температуре $T_{\text{МАХ}}$. Наличие этого максимума обусловлено максимальной поверхностной плотностью хемосорбированного кислорода, который является центром адсорбции для водорода. В таблице 1 сопоставлены значения $T_{\text{МАХ}}$ и отклика на 100 ppm водорода при этой же температуре. Откликом называется отношение проводимости при воздействии газа G_H и в атмосфере чистого воздуха G_0 . Сенсоры с тройным катализатором на поверхности Pt/Pd/Au демонстрируют пониженное значение $T_{\text{МАХ}}$ и высокой отклик. В качестве рабочей температуры сенсоров при детектировании H₂ необходимо выбрать $T < T_{\text{отж}}$, в случае работы сенсора при $T > T_{\text{отж}}$ происходит изменение микроструктуры пленок SnO₂, что ведет к нестабильности параметров приборов. В качестве интервала рабочих температур целесообразнее выбрать диапазон от 600 до 720 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Издательство НТЛ, 2012. – 112 с.
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. Toshio Itoh, Ichiro Matsubara, Masahiro Kadosak, et al. Effects of high-humidity aging on platinum, palladium, and gold loaded tin oxide—volatile organic compound sensors // Sensors. – 2010. – V.10. – P.6513–6521.
4. Ying Wang, Zhenting Zhao, Yongjiao Sun, et al. Fabrication and gas sensing properties of Au-loaded SnO₂ composite nanoparticles for highly sensitive hydrogen detection // Sensors and Actuators B. – V.240. – 2017. – P.664–673.
5. 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. – V.166 – 167. – 2012. – P.402 – 410.