

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УДК 621.382

Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ¹, Н.К. МАКСИМОВА¹, А.И. ПОТЕКАЕВ^{1,2}, А.В. АЛМАЕВ²,
Е.В. ЧЕРНИКОВ¹, Н.В. СЕРГЕЙЧЕНКО¹, С.В. КИМ²

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt, Pd, Ag, Y В ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ SnO₂ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА*

Представлены результаты исследования электрических и газочувствительных характеристик сенсоров H₂ на основе тонких нанокристаллических пленок SnO₂ с нанесенными на поверхность дисперсными слоями Pt, Pd, Ag и примесями Ag, Y и Ag+Y в объеме. Показано, что различные сочетания катализаторов на поверхности и в объеме оказывают существенное влияние на микроструктуру пленок и плотность центров адсорбции кислорода на поверхности диоксида олова. В результате различаются значения сопротивления сенсоров в чистом воздухе R₀, энергии активации температурных зависимостей R₀, отклики на воздействие водорода в диапазоне концентраций 50–2000 ppm. Методом УФ-видимой спектроскопии в спектрах поглощения пленок с добавкой серебра в объеме обнаружена полоса поверхностно плазмонного резонанса серебра, свидетельствующая о том, что примесь присутствует в виде металлических наночастиц Ag. Особое внимание было уделено влиянию долговременных испытаний на свойства сенсоров с перечисленными добавками. Установлено, что совместное введение Ag+Y в объем пленок предотвращает рост сопротивления и откликов при длительном воздействии водорода, которое наблюдается в процессе эксплуатации всех других изученных образцов. Рассмотрены возможные механизмы изменений свойств сенсоров при испытаниях и роль добавок в их стабилизации.

Ключевые слова: сенсоры, диоксид олова, добавки, платина, палладий, серебро, иттрий, водород, длительные испытания, стабильность.

Введение

Развитие водородной энергетики и ряда других прикладных направлений (контроль концентрации H₂ в помещениях АЭС, контроль утечек H₂ в аккумуляторных батареях подводных лодок и вагонов поездов) требует разработки быстродействующих, высокочувствительных, селективных сенсоров водорода с малым потреблением энергии. Для решения этой задачи целесообразно использовать чувствительные элементы на основе металлооксидных полупроводников, свойствами которых можно управлять путем введения в объем и нанесения на поверхность каталитических добавок. Наиболее часто применяются благородные металлы: Pt, Pd, Au. Ранее было установлено [1–4], 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 H₂. Эти эффекты обусловлены тем, что атомарный водород, выделяющийся при диссоциативной адсорбции H₂, способен взаимодействовать с решеточным кислородом и частично восстанавливать выходящие на поверхность молекулы диоксида олова. Происходит рост плотности атомов сверхстехиометрического олова, являющихся центрами адсорбции кислорода. Для стабилизации характеристик сенсоров требуется тренировка в течение 30 и более суток.

В работе [5] исследовано влияние добавок 3d-переходных металлов Co и Ni, введенных в объем модифицированных золотом пленок SnO₂, на электрофизические и газочувствительные свойства, а также на стабильность параметров сенсоров водорода. Для свежеприготовленных образцов Au/SnO₂:Sb, Au, Ni и Au/SnO₂:Sb, Au, Co наблюдается рост сопротивления пленок и отклика на H₂ по сравнению с Au/SnO₂:Sb, Au, поскольку добавки способствуют увеличению плотности хемосорбированного кислорода N_i и изгиба зон на межзеренных границах диоксида олова в процессе изготовления сенсоров. Показано, что в процессе испытаний происходит незначительное дополнительное увеличение eφ_s. Можно предположить, что при кристаллизации напыленных 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. При длительных испытаниях атомарный водород окисляется преимущественно хемосорбированным кислородом, стабильность характери-

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

стик сенсоров увеличивается. Однако полной стабилизации отклика пленок, в особенности в области высоких концентраций (> 100 ppm) водорода, достичь не удалось.

Представляет интерес изучение влияния добавок редкоземельных элементов на характеристики химических сенсоров. Опубликованные сведения о свойствах таких структур ограничены и относятся чаще всего к образцам, полученным методами толстопленочной технологии [6–9], данные для тонких пленок с добавками редкоземельных элементов, изготовленных методами магнетронного напыления, в известной нам литературе отсутствуют. Выполненные предварительные исследования показали, что для стабилизации характеристик тонкопленочных сенсоров водорода целесообразно использовать пленки диоксида олова с добавлением в объем совместно иттрия и серебра. Каталитические свойства серебра известны [10–14], однако вопросы о механизмах влияния Ag на свойства газовых сенсоров остаются дискуссионными.

В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры, электрических и газочувствительных характеристик сенсоров H_2 на основе тонких нанокристаллических пленок SnO_2 с нанесенными на поверхность дисперсными слоями Pt, Pd, Ag и примесями Ag, Y, и Ag+Y в объеме. Изучено влияние долговременных испытаний на свойства сенсоров с различными добавками. Для уточнения фазового состояния серебра (Ag, AgO или Ag_2O) в диоксиде олова методом УФ-видимой спектроскопии были исследованы специально изготовленные пленки $SnO_2:Sb, Ag$.

Методика эксперимента

Изучали сенсоры на основе тонких (около 100 нм) пленок размером 0.7×0.7 мм с площадью чувствительного слоя 0.3×0.3 мм². Особенности технологии изготовления образцов с использованием магнетронного распыления мишени из сплава Sn+Sb с размещенными на поверхности кусочками металлических добавок аналогичны изложенным в работах [3–5]. Соотношения площадей кусочков металлов S_m и распыляемой части мишени S_{Sn} составляли для изученных образцов: $S_Y/S_{Sn} = S_{Ag}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$. Пленка с двумя добавками Ag+Y была получена на одной подложке в одном технологическом цикле. Затем пластина была разрезана на две части, на поверхность каждой из них тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе были нанесены дисперсные слои катализаторов Pt/Pd и Ag.

Введем следующую нумерацию серий и обозначения для пленок, полученных с различными катализаторами на поверхности и добавками в объеме: 1) Pt/Pd/ $SnO_2:Sb, Ag$; 2) Pt/Pd/ $SnO_2:Sb, Y$; 3) Pt/Pd/ $SnO_2:Sb, Ag, Y$; 4) Ag/ $SnO_2:Sb, Ag, Y$. Экспериментальные результаты сопоставлены с опубликованными ранее данными [2, 3] для пленок Pt/Pd/ $SnO_2:Sb$ без добавок в объеме, которые обозначены серией 5.

Для изучения толщины, микрорельефа, размеров зерна тонких пленок использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерение спектров поглощения методом УФ-видимой спектроскопии на спектрофотометре CM2203 проводили на пленках $SnO_2:Sb$ и $SnO_2:Sb, Ag$ площадью 10×10 мм².

Исследовали сопротивление (проводимость) $R_0(G_0)$ сенсоров в чистом воздухе и при воздействии водорода $R_1(G_1)$ в зависимости от рабочей температуры T и от концентрации n газа в воздухе. За адсорбционный отклик принимали отношение G_1/G_0 , за время отклика t_r – время установления $0.9 G_{11}$, где G_{11} – стационарное значение проводимости. Для измерений характеристик четыре сенсора одновременно помещали в кварцевую камеру объемом 1 л, методика эксперимента не отличалась от приведенной в работах [2, 3]. Измерения проводили с помощью универсального автоматизированного стенда, который позволял легко перестраивать и стабилизировать рабочую температуру сенсоров, измерять относительную влажность в камере. Управление стендом осуществляли с помощью персонального компьютера. Стенд обеспечивал возможность производить измерение проводимости чувствительного элемента через каждые 10 мс с погрешностью не более 1 %. 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 50–2000 ppm H_2 . В настоящей работе приведены экспериментальные данные, полученные при среднем уровне относительной влажности $RH = 30–35$ %.

Экспериментальные результаты

Согласно данным АСМ, толщины пленок из серий 1 и 2 составляли около 140 нм. Для пленок из серии 1 с добавкой Ag характерно присутствие микрокристаллов с размерами 30–60 нм, в плен-

ках с добавкой Y наблюдаются более крупные кристаллиты размером 200–350 нм (рис. 1, табл. 1). В работах [6, 7] введение в диоксид олова редкоземельных элементов Ce, La, Y или их оксидов во время синтеза пленок использовано для контроля размеров кристаллитов в процессах термического отжига в интервале температур 550–1100 °С: в количестве 5 ат. % добавки сегрегируют на поверхности микрокристаллов и обеспечивают малые (5–12 нм) размеры зерна. По-видимому, в случае полученных методом магнетронного распыления тонких пленок, подвергнутых отжигу при 730 К в течение 24 ч, введение иттрия не предотвращает формирование крупных кристаллитов. Слои из серий 3 и 4 с толщиной 110 нм содержат нанокристаллиты размером $d_1 \approx 8\text{--}30$ нм, часть кристаллитов образует агломераты с размерами d_2 от 120 до 200 нм, т.е. микроструктура этих пленок незначительно отличается от пленок из серии 5 с толщиной 105 нм без добавок (табл. 1).

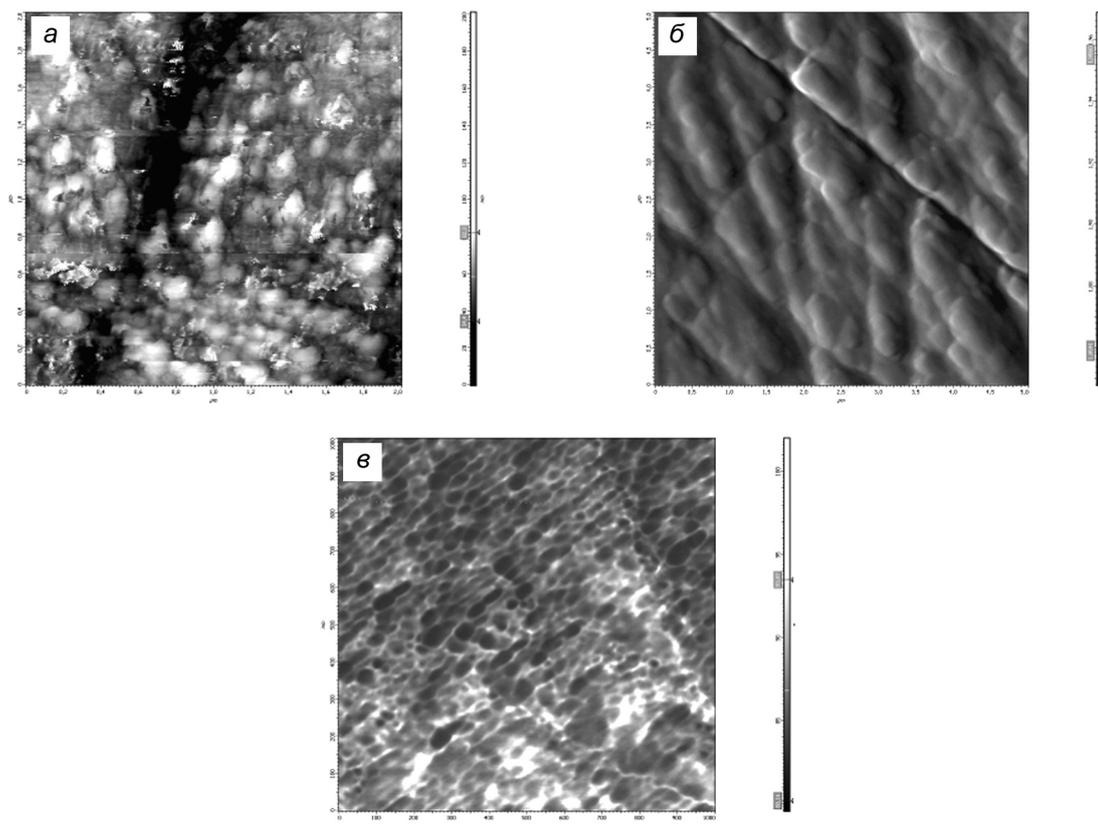


Рис. 1. Полученные методом АСМ двухмерные изображения поверхности пленок диоксида олова из серий: 1 – а; 2 – б; 3, 4 – в

Таблица 1

Типичные размеры зерен d_1 и агломератов d_2 , а также измеренные при 300 К значения сопротивления в чистом воздухе R_0 свежеприготовленных пленок и энергии активации ΔE_1 , ΔE_2 температурных зависимостей R_0

Номер серии и состав	1 Pt/Pd/SnO ₂ : Sb, Ag	2 Pt/Pd/SnO ₂ : Sb, Y	3 Pt/Pd/SnO ₂ : Sb, Ag, Y	4 Ag/SnO ₂ : Sb, Ag, Y	5 Pt/Pd/SnO ₂ : Sb
d_1 , нм	30–60	-	18–30	18–30	18–20
d_2 , нм	-	200–350	120–200	120–200	70–100
R_0 , МОм	2.5–3.7	5–15	26–30	0.23–0.4	1.5–5
ΔE_1 , эВ	0.31	0.34	0.30	0.10	0.11
ΔE_2 , эВ	0.45	0.62	0.69	0.49	0.77

На рис. 2 представлены спектры поглощения, снятые с пластин, размещенных в держателе для твердых образцов, в спектральном диапазоне 220–750 нм с шагом 1 нм. В качестве нулевой

линии использована сапфировая подложка. Спектры поглощения нетермообработанных структур (рис. 2, кривые 1, 2) характерны для аморфных пленок, полоса поверхностно плазмонного резонанса (ППР) слабо выражена и имеет максимум при 375 нм. По-видимому, серебро присутствует в ионной форме Ag^+ , соответствующей оксиду Ag_2O . В процессе термического отжига происходит формирование поликристаллической пленки диоксида олова, в спектре поглощения которой ППР серебра отчетливо проявляется в максимуме на 412 нм (рис. 2, кривая 3). Полоса ППР уширена и «размыта», свидетельствуя о наличии полидисперсных металлических наночастиц Ag^0 размером до 10 нм и более, которые, по-видимому, сегрегируют на поверхности микрочастиц диоксида олова размером 30–60 нм и предотвращают формирование крупных агломератов, обычно присутствующих в образцах Pt/Pd/SnO₂:Sb (табл. 1). Следует отметить, что авторы [12] сообщали о металлическом состоянии серебра на основе наблюдения полосы ППР в спектрах поглощения тонких (30–40 нм) пленок, полученных магнетронным распылением в аргонной плазме мишени из Sn с нанесенными на мишень кусочками Ag с последующим окислением в O₂ при 450–800 °С в течение 10–30 мин.

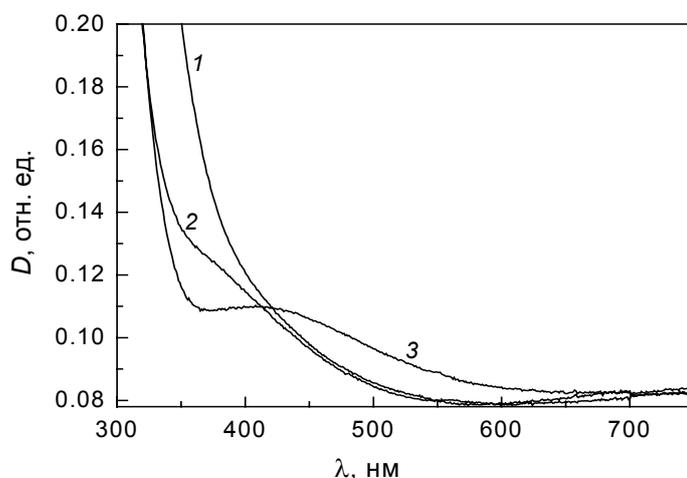


Рис. 2. Спектры поглощения тонких пленок SnO₂:Sb (кр. 1), SnO₂:Sb, Ag (кр. 2) до термического отжига и образца SnO₂:Sb, Ag после термообработки при 720 К в течение 24 ч (кр. 3)

Рассмотрим далее электрические и газочувствительные свойства свежеприготовленных пленок с различными добавками, которые не подвергались длительным испытаниям при воздействии водорода. Значения R_0 образцов из серии 1 с добавкой Ag практически не изменились, несколько выросло сопротивление сенсоров после введения иттрия (серия 2). После совместного введения в объем Y и Ag сопротивление в чистом воздухе сенсоров из серии 3 увеличилось почти на порядок (до 26–30 МОм) по сравнению с образцами из серии 5 без добавок (табл. 1). Рост сопротивления сенсоров свидетельствует о повышении плотности хемосорбированного кислорода на поверхности диоксида олова и ширины области пространственного заряда (ОПЗ). Интересно, что когда на поверхность пленки с добавками Y и Ag вместо катализаторов Pt/Pd был нанесен дисперсный слой Ag, R_0 сенсоров из серии 4 снизилось на два порядка величины по сравнению с серией 3, т.е. имеет место снижение плотности центров адсорбции кислорода.

Изученные сенсоры характеризуются температурными зависимостями сопротивления R_0 N-образного вида, типичными для тонких пленок диоксида олова [2, 3] (рис. 3). При нагреве от комнатной температуры до 470–500 К сопротивление снижается, главным образом, за счет ионизации мелких и глубоких центров в объеме пленок, зависимости $\ln R_0$, $1000/T$ могут быть аппроксимированы кривыми Аррениуса, на которых наблюдаются два линейных участка с энергиями активации ΔE_1 и ΔE_2 , значения которых тем выше, чем больше R_0 и ширина ОПЗ (табл. 1).

Участок роста сопротивления в области $T > 470$ –500 К обусловлен увеличением отрицательного поверхностного заряда за счет десорбции с поверхности групп ОН и перехода хемосорбированного кислорода из молекулярной формы O_2^- в атомарную O^- . В результате растет ширина ОПЗ и соответственно увеличивается сопротивление пленки. Эффекты изменения поверхностного заряда заканчиваются при высоких температурах (≥ 700 К) и далее R_0 вновь снижается.

Тип добавок в объеме и на поверхности тонких пленок диоксида олова оказывает существенное влияние на газочувствительные свойства сенсоров. Зависимости адсорбционного отклика от рабочей температуры для всех изученных пленок диоксида олова имеют вид кривых с максимумом при температуре T_{\max} . Значения T_{\max} составляют в среднем 670–700 К в случае сенсоров из серий 2, 3 и 5 (табл. 2, до испытаний). Введение добавки Ag в объем диоксида олова (серия 1) способствует снижению T_{\max} до 570–600 К, но нанесение этого катализатора на поверхность пленки в образцах Ag/SnO₂: Sb, Ag, Y (серия 4) приводит к росту T_{\max} до 730–750 К. Дальнейшие измерения R_0 и G_1/G_0 были выполнены при 670 К, поскольку эта рабочая температура обеспечивает достаточно высокие значения отклика для всех типов сенсоров и низкое время отклика: t_r не превышало 10–15 с.

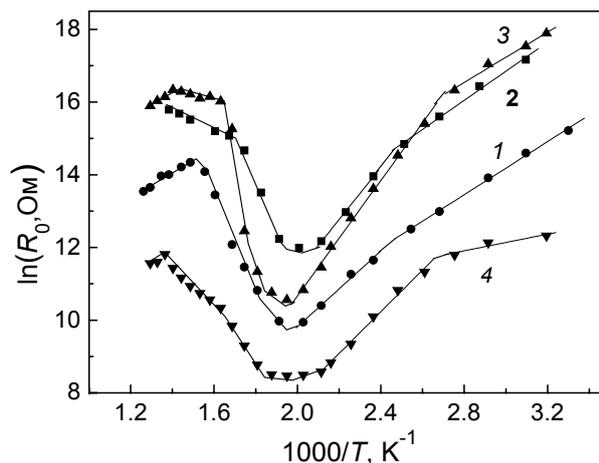


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления R_0 в координатах $\ln R_0$, $1000/T$ для пленок из серий: 1) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag – кр. 1; 2) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Y – кр. 2; 3) Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y – кр. 3; 4) Ag/SnO₂:Sb, Ag, Y – кр. 4

Таблица 2

Основные параметры сенсоров из различных серий до и после завершения испытаний (длительностью t сут)

Номер серии	1	2	3	4	5
	До испытаний				
T_{\max} , К	570–600	690–730	670–690	730–750	670–690
R_0 , МОм	1.5–2.5	3.5–4.5	5.9–6.5	0.08–0.09	0.5–0.7
G_1/G_0 (100 ppm)	19–30	18–20	30–35	5–7	16–18
G_1/G_0 (1000 ppm)	290–330	42–45	580–590	12–14	170–180
	После испытаний				
t , сут	67	50	70	70	600
T_{\max} , К	640–650	690–730	670–690	730–750	670–690
R_0 , МОм	9.1–10	3.5–4.5	6.2–7.1	0.07–0.09	1.5–3.5
G_1/G_0 (100 ppm)	130–139	18–20	30–35	5–7	14–16
G_1/G_0 (1000 ppm)	2480–2490	100–110	590–597	18–20	840–860

Примечание. Значения R_0 в чистом воздухе и отклика G_1/G_0 измерены при рабочей температуре 670 К при концентрациях водорода $n = 100$ и 1000 ppm.

На рис. 4 сопоставлены зависимости отклика от концентрации водорода, в табл. 2 приведены значения G_1/G_0 при фиксированных концентрациях 100 и 1000 ppm H₂. Введение серебра в объем пленок из серии 1, и в особенности совместно серебра и иттрия (серия 3), приводит к увеличению измеренного при 600 К сопротивления R_0 и отклика на водород по сравнению с образцами из серии 5 (табл. 2). Концентрационные зависимости отклика этих сенсоров (рис. 4, кривые 1) характеризуются наличием сверхлинейного участка в области низких концентраций H₂. Аналогичные зависимости наблюдались для сенсоров из серии 5 без добавок [2, 3].

В случае введения добавки иттрия измеренное при 670 К сопротивление R_0 пленок из серии 2 увеличилось (табл. 2), при этом концентрационная зависимость G_1/G_0 является сублинейной (рис. 4, а, кривая 2), отклик на высокие концентрации водорода ниже по сравнению с серией 5. Существенно отличаются свойства пленок с добавками Ag+Y, когда на их поверхность вместо наиболее активных окислительных катализаторов Pt/Pd нанесен дисперсный слой серебра (серия 4): уменьшаются значения R_0 и G_1/G_0 (табл. 2), наблюдается сублинейная концентрационная зависимость отклика (рис. 4, б, кривая 2).

Особый интерес представляют результаты исследования влияния добавок в объеме и на поверхности диоксида олова на изменение характеристик сенсоров в процессе длительных испытаний при периодическом воздействии водорода. Основные параметры образцов после испытаний

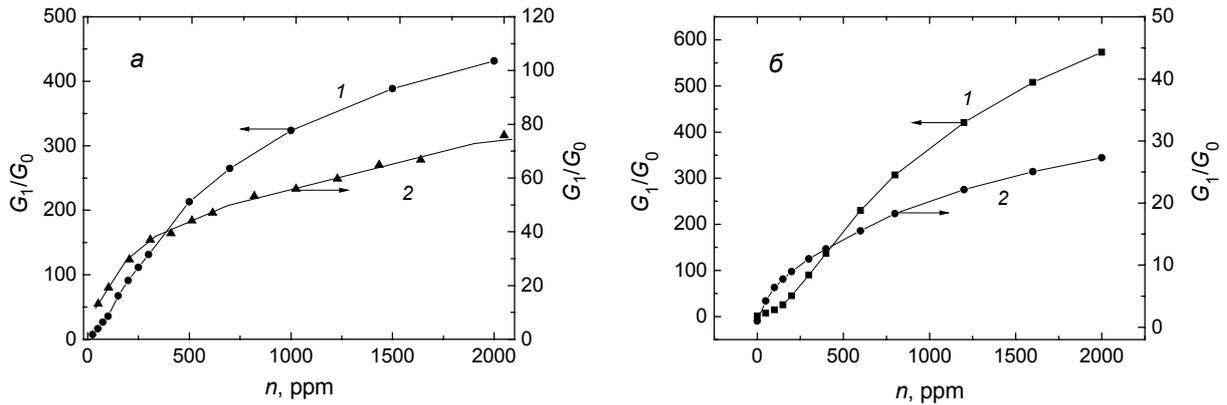


Рис. 4. Концентрационные зависимости отклика, измеренные при рабочей температуре 670 К, до испытаний сенсоров из разных серий: а – серия 1, кр. 1 и серия 2, кр. 2; б – серия 3, кр. 1 и серия 4, кр. 2

приведены в табл. 2, зависимости отклика на 1000 ppm H_2 от длительности эксплуатации – на рис. 5. Очевидно, что в случае пленок из серии 1 с добавкой серебра в объеме наблюдается более резкий, чем для образцов из серии 5 рост сопротивления в чистом воздухе и отклика как на низкие (100 ppm), так и на высокие (1000 ppm) концентрации водорода. T_{max} сдвигается в область более высоких температур. В случае добавки иттрия сопротивление R_0 и отклик на 50–100 ppm H_2 пленок из серии 2 не зависят от длительности испытаний, но в области высоких концентраций (1000 ppm) водорода значения отклика после испытаний выросли в 2–2.5 раза (рис. 5, кривая 2, табл. 2). Совместное введение в объем пленок $Ag+Y$ приводит к заметной стабилизации параметров сенсоров в широком диапазоне концентраций водорода 50–2000 ppm, причем этот эффект имеет место независимо от типа нанесенных катализаторов для образцов из серий 3 и 4 (рис. 5, кривые 3 и 4, табл. 2).

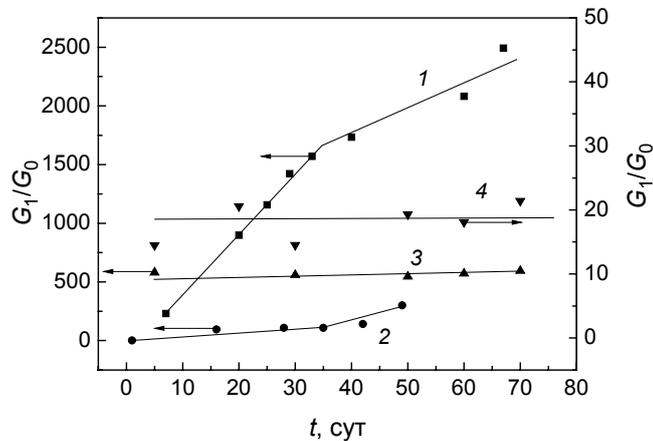


Рис. 5. Зависимости от длительности испытаний значений отклика на 1000 ppm H_2 , измеренных при 670 К, сенсоров из различных серий: 1 – кр. 1; 2 – кр. 2; 3 – кр. 3; 4 – кр. 4

Обсуждение экспериментальных результатов

Электрические и газочувствительные свойства тонких пленок металлооксидных полупроводников определяются, с одной стороны, процессами адсорбции и реакциями на поверхности, а с другой стороны, важную роль играют нанокристаллическая структура и соотношение между удвоенной шириной области объемного заряда $2d_0$ и толщиной пленок (или мостиков проводимости d_M) [3, 15]. В реальных поликристаллических образцах, как правило, одновременно присутствуют различные типы межзеренных контактов: часть кристаллитов разделены друг от друга двумя областями пространственного заряда с потенциальным барьером между ними, другие микрокристаллы соединяются между собой узкими каналами (мостиками) проводимости, состоящими из того же вещества. В зависимости от плотности отрицательного заряда на поверхности полупро-

водника, обусловленного хемосорбированным кислородом, могут быть реализованы мостики открытого типа в случае $2d_0 \leq d_M$, либо закрытого типа при $2d_0 = d_M$. В общем случае проводимость резистивного сенсора в чистом воздухе G_0 можно представить суммой надбарьерной $G_{0б}$ и канальной $G_{0к}$ составляющих:

$$G_0 = G_{0б} + G_{0к}. \quad (1)$$

Согласно развитым и представленным в [3, 15] физическим моделям тонкопленочных сенсоров, величина изгиба энергетических зон в ОПЗ определяется плотностью заряда кислородных ионов eN_i и концентрацией донорной примеси N_d :

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

а ширина ОПЗ имеет вид

$$d_0 = \sqrt{2\varepsilon_r\varepsilon_0(e\varphi_S - kT)/e^2N_d}, \quad (3)$$

где ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость SnO₂; ε_0 – электрическая постоянная; e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура сенсора.

В воздухе обычно присутствуют пары воды, которые активно адсорбируются на поверхности полупроводника, в области рабочих температур при адсорбции молекулы H₂O на поверхности SnO₂ формируются две гидроксильные группы и исчезает отрицательный заряд иона O⁻. В результате взаимодействия протонов с атомами решеточного кислорода могут возникать кислородные вакансии, которые диффундируют в глубь зерен SnO₂ и играют там роль доноров, за счет ионизации которых появляются электроны с концентрацией n_v .

Если преобладающей является надбарьерная составляющая проводимости, выражение для отклика при абсолютной влажности A можно записать следующим образом:

$$G_{1б}/G_{0б} = \exp\left[\frac{e\varphi_S(A)}{kT} \frac{\eta n}{(1+\eta n)} \left(2 - \frac{\eta n}{(1+\eta n)}\right)\right], \quad (4)$$

где параметр $\eta = (\alpha/v)\exp(\Delta E/kT)$ определяется теплотой адсорбции $\Delta E = E_d - E_a$, E_d и E_a – энергии активации десорбции и адсорбции атомов газа соответственно, величина α/v пропорциональна отношению вероятностей адсорбции и десорбции молекул газа. В области низких концентраций газа при $\eta n \ll 1$ наблюдается сверхлинейная зависимость роста $G_{1б}/G_{0б}$ от n , при $\eta n > 1$ – сублинейная зависимость.

Анализ экспериментальных данных показывает, что концентрационные зависимости сенсоров из серий 1 и 3 (рис. 4, кривые 1) соответствуют выражению (4), т.е. в случае пленок, содержащих микрокристаллы размерами 18–30 и 30–60 нм, с нанесенными на поверхность дисперсными катализаторами Pt/Pd определяющую роль играет надбарьерная составляющая проводимости. Аналогичные результаты были получены для образцов из серии 5 [1–3].

В случае преобладающей роли канальной составляющей проводимости выражение для отклика может быть записано в виде

$$G_{1к}/G_{0к} = \left[1 - \frac{2d_0(A)}{d_M(1+\eta n)}\right] / \left[1 - \frac{2d_0(A)}{d_M}\right]. \quad (5)$$

Согласно выражению (5), зависимость $G_{1к}/G_{0к}$ от n является сублинейной и рост отклика с увеличением концентрации водорода значительно слабее, чем для $G_{1б}/G_{0б}$. Такой характер концентрационных зависимостей наблюдается для сенсоров из серий 2 и 4 (рис. 4, кривые 2). Преобладающая роль канальной составляющей в пленках с добавкой иттрия обусловлена тем, что в присутствии микрокристаллов размерами 200–350 нм реализуется условие $2d_0 < d_M$, соответствующее открытым мостикам проводимости. Выполнение этого условия в случае сенсоров из серии 4 можно объяснить в предположении, что в нанесенных на поверхность дисперсных слоях серебро при 720 К находится в металлическом состоянии [10] и в процессе отжига в течение 24 ч частично диффундирует в объем диоксида олова. Происходит резкое снижение плотности центров адсорбции кислорода и ширины ОПЗ, о чем свидетельствуют более низкие значения R_0 и G_1/G_0 по сравнению с пленками из серии 3 с нанесенными слоями Pt/Pd, которые особенно активны в окислении водорода.

Рассмотрим возможные механизмы влияния добавок Ag и Y в объеме SnO₂ на изменение и стабилизацию свойств изученных сенсоров при долговременных испытаниях. Наиболее существенно изменяются параметры сенсоров с добавкой серебра в процессе длительных испытаний при периодическом воздействии водорода. После эксплуатации в течение 60–70 сут практически на порядок выросли значения R_0 и G_1/G_0 (табл. 2, рис. 5, кривая 1). Важно, что в отличие от образцов из серии 5, для которых отклики при низких (50–100 ppm) концентрациях водорода практически не меняются, добавка серебра приводит к резкому росту G_1/G_0 во всем диапазоне $n = 100–2000$ ppm. Эти факты позволяют предположить, что Ag в объеме способствует более интенсивному протеканию процесса частичного восстановления диоксида олова при воздействии H₂, чем в образцах из серий 3–5. Для объяснения роли Ag можно привлечь приведенные в работе [14] данные рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФС) об уменьшении на 0.5–0.7 эВ энергии связи Sn3d и O1s в пленках SnO₂:Ag по сравнению с чистым SnO₂, что может облегчить взаимодействие атомарного водорода с решеточным кислородом.

Введение добавки иттрия способствует увеличению сопротивления пленок. В [9] изучали полученные методом электроспиннинга полые наноленты из диоксида олова с добавкой от 0.2 до 0.7 вес. % иттрия в качестве сенсоров ацетона. После отжига на воздухе в течение 2 ч при 600 °C формировались мезопористые поликристаллические образцы со структурой рутила, методом фотоэлектронной спектроскопии (XPS) установлено, что длина связи Y–O в SnO₂ не соответствует оксиду Y₂O₃, т.е. оксид иттрия отсутствует, ионы Y³⁺ внедрены в решетку SnO₂. Согласно справочным данным [16], энергия разрыва связи Y–O $\Delta H_{298}^0 = 171$ ккал/моль больше, чем Sn–O $\Delta H_{298}^0 = 127$ ккал/моль. Можно предположить, что в тонких пленках в процессе термообработки иттрий сегрегирует на поверхности микрокристаллов и образует прочные связи с решеточным кислородом, растет плотность сверхстехиометрических атомов олова и, следовательно, центров адсорбции кислорода. Поэтому при длительных испытаниях сопротивление и отклик на низкие концентрации водорода не изменяются. Однако действия иттрия недостаточно для предотвращения увеличения отклика при высоких $n > 300$ ppm H₂.

В изученных в данной работе пленках совместное введение иттрия и серебра в объем способствует формированию мелкокристаллических пленок (табл. 1) и стабилизации R_0 и G_1/G_0 при длительных испытаниях (табл. 2). В условиях снижения энергии связи Sn–O в присутствии нанодисперсных частиц металлического Ag катионы Y³⁺ проникают (диффундируют) с поверхности в объем и распределяются в приповерхностных слоях кристаллитов SnO₂, тем самым препятствуя дальнейшему восстановлению катионов олова. В результате образующийся «барьерный слой» состава Sn–Y–O обеспечивает протекание реакции между водородом и хемосорбированным кислородом только на поверхности SnO₂.

Заключение

Выполнены комплексные исследования микроструктуры, электрических и газочувствительных характеристик сенсоров H₂ на основе полученных методом магнетронного напыления тонких поликристаллических пленок SnO₂ с нанесенными на поверхность дисперсными слоями Pt, Pd, Ag и примесями Ag, Y и Ag+Y в объеме. Показано, что различные сочетания катализаторов на поверхности и в объеме пленок оказывают существенное влияние на размеры нанокристаллитов диоксида олова, сопротивление сенсоров в чистом воздухе, значения энергии активации температурной зависимости R_0 , отклики на воздействие водорода в диапазоне концентраций 50–2000 ppm. Особое внимание было уделено влиянию долговременных испытаний на свойства сенсоров с перечисленными добавками. Рассмотрены возможные механизмы изменений свойств сенсоров при испытаниях и роль добавок в их стабилизации.

В пленках Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag присутствуют полидисперсные металлические наночастицы Ag размером до 10 нм и более, которые сегрегируют на поверхности микрокристаллов диоксида олова размером 30–60 нм и не оказывают заметного влияния на характеристики свежеприготовленных сенсоров. Вместе с тем в процессе испытаний наблюдается более существенный, чем в случае Pt/Pd/SnO₂:Sb, рост сопротивления и отклика во всем изученном диапазоне концентраций 50–2000 ppm водорода. Наночастицы Ag (возможно, за счет уменьшения энергии связи Sn3d и O1s) способствуют активному взаимодействию H₂ с решеточным кислородом и формированию на поверхности дополнительных атомов сверхстехиометрического олова, являющихся центрами адсорбции кислорода.

Пленки Pt/Pd/SnO₂:Sb, Y содержат крупные кристаллиты размером 200–350 нм. В процессе термического отжига напыленных пленок ионы Y³⁺ образуют более прочные, чем ионы Sn⁴⁺, связи с решеточным кислородом. В результате растет плотность центров адсорбции хемосорбированного кислорода, повышаются значения сопротивления и отклика сенсоров, происходит частичная стабилизация параметров: в процессе испытаний R₀ и G₁/G₀ при низких концентрациях H₂ не меняются, отклики незначительно растут только при n > 300 ppm.

Наибольший интерес представляют характеристики сенсоров на основе пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb, Y, Ag, в объем которых введены совместно добавки иттрия и серебра. В этом случае пленки содержат мелкие кристаллиты размером 18–33 нм, частично объединенные в агломераты 120–200 нм. Они отличаются повышенными сопротивлениями R₀ = 26–30 МОм, сверхвысокими значениями отклика и стабилизацией R₀ и G₁/G₀ при 50–2000 ppm H₂ в процессе длительных испытаний. Можно предположить, что имеет место синергетический эффект: в присутствии наночастиц серебра ионы Y³⁺ активно образуют прочные связи с решеточным кислородом, образующийся «барьерный слой» состава Sn–Y–O обеспечивает протекание реакции между водородом и хемосорбированным кислородом только на поверхности SnO₂.

Авторы выражают признательность А.А. Бирюкову за помощь в проведении экспериментальных исследований УФ-спектров поглощения и О.В. Водянкиной за помощь в обсуждении результатов.

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. // Proc. International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2015). – 2015.
5. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 7. – С. 9–12.
6. Carreno N.L.V., Maciel A.P., Leite E.R., et al. // Sensors and Actuators B. – 2002. – V. 86. – P. 185–192.
7. Laite E.R., Mecial A.P., Weber I.T., et al. // Adv. Mater. – 2002. – V. 14. – P. 905–909.
8. Korotcenkov G. and Cho B.K. // Sensors and Actuators B. – 2017. – V. 244. – P. 182–210.
9. Cheng L., Ma S.Y., Li X.B., et al. // Sensors and Actuators B. – 2014. – V. 200. – P. 181–190.
10. Korotcenkov G., Cho B.K., et al. // Sensors and Actuators B. – 2012. – V. 166–167. – P. 402–410.
11. Jianwei Gong, Quanfang Chen, Ming-Ren Lian, et al. // Sensors and Actuators B. – 2006. – V. 114. – P. 32–39.
12. Gaiduk P.I., Chevallier J., Prokopyev S.L., et al. // Microelectr. Eng. – 2014. – V. 125. – P. 68–72.
13. Singh V.N., Mehta B.R., Joshi R.K., et al. // Sensors and Actuators B. – 2007. – V. 125. – P. 482–488.
14. Matsushima S., Teraoka Y., Miura N., et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – P. 1798–1802.
15. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.
16. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

¹ Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 14.03.18.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
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;

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

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

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

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

Ким Станислав Витальевич, студент, e-mail: thestimas@mail.ru.