

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ



Национальный исследовательский
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Сборник материалов
XVI Российской научной
студенческой конференции**

Томск, 17–20 апреля 2018 г.



ТОМСК
«Издательство НТЛ»
2018

Сенсоры дозврывоопасных концентраций водорода на основе тонких пленок диоксида олова

С.В. Ким¹, Н.К. Максимова², Е.В. Черников²

¹Томский государственный университет, г. Томск

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

Интерес к разработке сенсоров дозврывоопасных концентраций 2–4 об.% водорода на основе тонких пленок металлооксидных полупроводников был вызван необходимостью контроля содержания H_2 в помещениях АЭС, подводных лодках и в других местах, где применяется водородная энергетика. Выполненные ранее исследования показали [1], что наиболее высокой чувствительностью к водороду отличаются сенсоры на основе диоксида олова с нанесенными на поверхность дисперсными слоями платины и палладия Pt/Pd/SnO₂:Sb. Однако эти сенсоры характеризуются насыщением концентрационной зависимости отклика при высоких концентрациях (более 0,5 об.%) водорода. Для создания сенсоров дозврывоопасных концентраций метана могут быть использованы тонкие пленки с добавлением платины в объем [1]. Высказано предположение, что сенсоры такого типа целесообразно исследовать при воздействии высоких концентраций (0,5–2 об.%) водорода.

В настоящей работе исследованы особенности характеристик сенсоров на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb,Pt. Пленки SnO₂ были получены методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы. Поскольку было показано [1], что введение платины в объем приводит к существенному повышению сопротивления пленок, использовали более высокое содержание сурьмы 1,5 ат.%. Для введения добавки платины в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки металла. Содержание платины контролировали по соотношению $S_m/S_{Sn} = 5 \cdot 10^{-2}$, где S_m – площадь кусочков металла, S_{Sn} – площадь распыляемой части мишени. Слои катализаторов на поверхности пленок формировали тем же методом магнетронного напыления. Готовые образцы подвергали отжигу при $T = 450$ °С на воздухе в течение 24 ч. После первых измерений для стабилизации параметров были проведены дополнительные отжиги сенсоров в измерительной камере при $T = 600$ °С в течение 15 мин.

Для измерений характеристик четыре сенсора одновременно помещали в кварцевую камеру объемом 1 л. Через камеру для управления уровнем влажности прокачивали два потока воздуха с контролируемыми скоростями: осушенного цеолитом и увлажненного барботером, затем камеру гер-

метизировали. Шприцом-дозатором из баллона с водородом подавали газ, который создавал в камере необходимый состав газовой смеси, газовая смесь в камере непрерывно перемешивалась вентилятором. После завершения измерения камеру прокачивали чистым воздухом с заданным уровнем влажности. В данной работе все исследования были выполнены при относительной влажности $RH = 30\%$. Сопротивление (проводимость) $R_0 (G_0)$ пленок в чистом воздухе, а также эти параметры при воздействии газа $R_1 (G_1)$ измеряли с помощью специально разработанного стенда. За адсорбционный отклик принимали отношение G_1/G_0 .

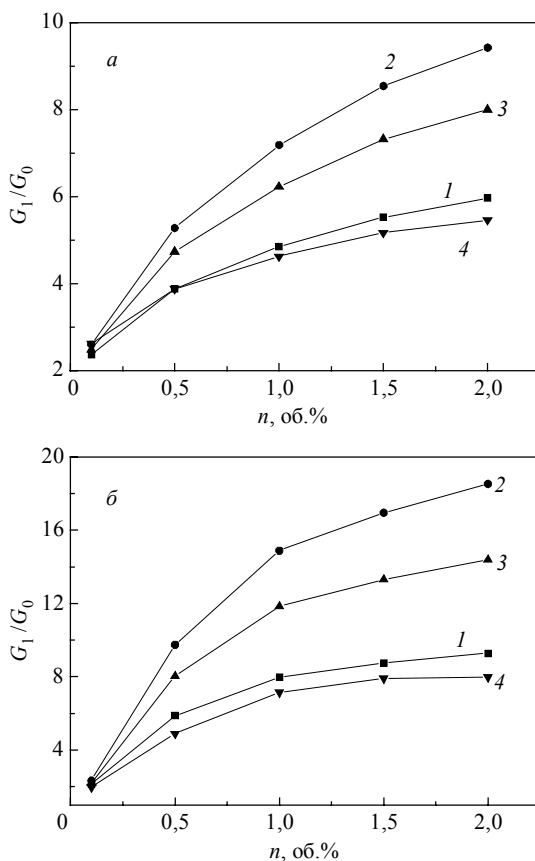


Рис. 1. Концентрационные зависимости отклика на водород сенсоров Pt/Pd/SnO₂:Sb,Pt: *a* – после изготовления; *б* – после первого отжига

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости отклика четырех свежеприготовленных сенсоров, а также после первого отжига. Можно видеть, что для выбранных образцов наблюдается заметный рост отклика в интервале концентраций 0,5–2 об.%, т.е. они могут быть использованы для детектирования дозврывоопасных концентраций водорода. После дополнительных отжигов происходит увеличение значений откликов во всем диапазоне концентраций водорода (таблица). Все зависимости G_1/G_0 от n являются сублинейными.

Зависимости отклика на различной концентрации водорода двух сенсоров, измеренные до и после отжигов при $T = 600^\circ\text{C}$

№ образца	G_1/G_0					
	1			2		
n , об.%	До отжига	После 1-го отжига	После 2-го отжига	До отжига	После 1-го отжига	После 2-го отжига
0,5	3,9	5,9	24,8	5,3	9,7	26,5
1	4,8	8,0	45,3	7,2	14,9	44,7
1,5	5,5	8,8	56,6	8,5	16,9	54,0
2	6,0	9,3	64,1	9,4	18,5	60,3

Особенности характеристик изученных сенсоров можно объяснить следующим образом: примесь платины в пленках диоксида олова взаимодействует с решеточным кислородом, увеличивая плотность сверхстехиометрического олова, создающего центры адсорбции кислорода, растет плотность хемосорбированного кислорода и, следовательно, увеличивается сопротивление пленок. Имеет место формирование большой ширины ОПЗ и полное обеднение носителями зарядов мостиков проводимости: $2d_0 = d_M$. Эти сенсоры имеют низкую чувствительность к малым концентрациям водорода, при этом насыщение в области высоких концентраций отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Сергейченко Н.В. и др.* Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 164 с.

Kim S.V., Maksimova N.K., Chernikov E.V. Sensors of below-explosive hydrogen concentration based on thin films of tin dioxide

Ким Станислав Витальевич, студент; thestimas@mail.ru;

Максимова Надежда Кузьминична, с.н.с.; nkmax3@yandex.ru;

Черников Евгений Викторович, ведущ. технолог; ewch192184@gmail.com