

**СЕНСОРЫ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С  
ДОБАВКАМИ Y И Ag В ОБЪЕМЕ В РЕЖИМЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ**

A.B. 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: [almaev\\_alex@mail.ru](mailto:almaev_alex@mail.ru)

**HYDROGEN SENSORS BASED ON THIN FILMS OF TIN DIOXIDE WITH ADDITIVES OF Y  
AND Ag IN THE BULK IN THE THERMO-CYCLIC OPERATION MODE**

A.V. Almaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Gaman  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050  
E-mail: [almaev\\_alex@mail.ru](mailto:almaev_alex@mail.ru)

***Abstract.** In this paper the possibility of estimation of the value of energy band bending at intergrain boundaries in SnO<sub>2</sub> with additives of Y and Ag in the bulk is discussed. The modification of thin film of tin dioxide by additives of Y and Ag leads to the formation of developed surface and to increase energy band bending. As a result researched samples are characterized by high value of response to hydrogen.*

Согласно работе [1], для детектирования низких концентраций водорода (<1 об. %) в воздухе целесообразнее использовать сенсоры на основе тонких плёнок диоксида олова с нанесенными на поверхность мелкодисперсными слоями Pt/Pd. За счет каталитической активности слоёв платины и палладия обеспечивается высокий отклик на воздействие водорода, быстрдействие на уровне нескольких секунд и низкие рабочие температуры сенсоров [1]. Однако, характеристики сенсоров водорода на основе плёнок диоксида олова подвержены дрейфу при долговременных испытаниях и сильно зависят от колебаний уровня влажности атмосферы [2]. Кроме того, интерес представляет повышение селективности приборов, способности распознавать целевой газ в смеси, и снижение потребляемой энергии. Решить данные проблемы можно при модификации материала чувствительного элемента сенсора добавками металлов в объеме и с использованием режима термоциклирования при работе сенсора. О преимуществах циклического изменения рабочей температуры газовых сенсоров можно ознакомиться в деталях в работах [3, 4]. Из предварительных данных установлено, что введение добавок иттрия и серебра в объем пленок диоксида олова приводит к снижению дрейфа приборов при долговременных испытаниях и также к уменьшению влияния влажности. Необходимость поиска новых материалов отличающихся высокой чувствительностью к газам и стабильностью при эксплуатации в реальных условиях, вызывает интерес к исследованию влияния новых типов катализаторов на характеристики сенсоров. Таким образом, целью настоящей работы является исследование характеристик сенсоров водорода на основе тонких плёнок диоксида олова с добавками иттрия и серебра в объёме и с дисперсными слоями Pt/Pd и Ag на поверхности при работе в режиме термоциклирования.

Объектом исследований являются сенсоры из двух серий: *i* – Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y и *ii* – Ag/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y. Пленки SnO<sub>2</sub> были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в кислородо-аргоновой плазме мишени, которая представляла собой сплав олова с сурьмой (0,51 ат.% Sb). Сурьма является мелкой донорной примесью. В качестве подложки использовались пластины сапфира толщиной 150 мкм. Для введения добавок в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки соответствующего металла. Содержание добавок в объеме SnO<sub>2</sub> оценивалось отношением площадей распыляемой мишени  $S_{Sn}$  и поверхности кусочков металлов  $S_M$  ( $M = Ag, Y$ ),  $S_{Ag}/S_{Sn}=3 \times 10^{-3}$  и  $S_Y/S_{Sn}=3 \times 10^{-3}$ . Для формирования поликристаллической структуры готовые, аморфные, образцы подвергали отжигу в воздухе при температуре  $T_{отж}=723$  K в течение 24 часов. После отжига на поверхности пленок SnO<sub>2</sub> формировали дисперсные слои Pt/Pd и Ag тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе. Для партии *i* сначала наносили Pd, затем Pt.

При помощи атомно-силовой микроскопии установлено, что исследуемые пленки, толщиной 120–150 нм, обладают развитой структурой поверхности, которая представлена двумя типами нанокристаллов с характеристическими размерами  $d_1=12-14$  нм и  $d_2=32-35$  нм, а также крупными агломератами размером  $d_3=150-185$  нм. Так как дисперсные слои Pt/Pd и Ag были нанесены после отжига, то их влияние на структуру плёнок SnO<sub>2</sub> исключено. Мелкий размер нанокристаллов и развитая поверхность приводят к увеличению центров адсорбции для кислорода, что в свою очередь обеспечивает высокую чувствительность сенсоров к воздействию восстановительными газами.

Из анализа временной зависимости проводимости сенсора в режиме термоциклирования в атмосфере чистого воздуха, представленной на рисунке 1, можно вычислить величину изгиба энергетических зон  $e\phi_s$  на границе раздела нанокристаллов SnO<sub>2</sub> в поликристаллической плёнке диоксида олова согласно методу, описанному в работе [3], где  $e$  – заряд электрона;  $\phi_s$  – поверхностный потенциал. Согласно теории [3]  $G_0 \sim \exp(-e\phi_s)$  и  $G_H/G_0 \sim \exp(e\phi_s)$ , где  $G_0$  – проводимость сенсора в атмосфере чистого воздуха;  $G_H$  – проводимость сенсора в атмосфере содержащей H<sub>2</sub>;  $G_H/G_0$  – отклик сенсора на воздействие водорода. Величина  $e\phi_s$  является основным фактором определяющим зависимость характеристик сенсоров от концентрации газа, рабочей температуры и влажности.

Из анализа температурной зависимости отклика на воздействие 100 ppm водорода установлено, что температура максимального отклика  $T_{MAX}$ , составляет 673 K для сенсоров серии *i* и 750 K для сенсоров серии *ii*. В качестве температуры нагрева  $T_2$  целесообразнее выбрать температуры  $T_{MAX}$ , но для приборов из второй серии  $T_{MAX} > T_{отж}$ , работа прибора при такой температуре приводит к необратимому дрейфу характеристик. Поэтому для образцов из обеих серий  $T_2=673$  K. Для устранения возможного влияния изменения химического состава добавок серебра при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ ,  $T_1$  для серии *i* составляла 503 K, для серии *ii* – 523 K. Длительность цикла нагрева – 19 с, цикла охлаждения – 6с.

Изгиб энергетических зон при относительной влажности 35 % для серии *i* равен 0,70 эВ, для серии *ii* – 0,66 эВ. Высокие значения  $e\phi_s$  обусловлены увеличением поверхностной плотности хемосорбированного кислорода за счет введения добавок иттрия и серебра в объем плёнок SnO<sub>2</sub> и наличия каталитических слоев на поверхности плёнок. Стоит отметить, что для сенсоров на основе Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb  $e\phi_s$  в период стабильности характеристик составляет 0,51 эВ, а для сенсоров на основе Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au – 0,37 эВ [2, 5]. Спад проводимости в интервале 1–17 с на кривых рисунка 1 обусловлен

десорбцией гидроксильных групп с последующей адсорбцией атомарного кислорода на освободившиеся центры адсорбции. Незначительный рост  $G_0$  при  $t > 21$  с вызван десорбцией атомарного кислорода и адсорбцией ОН-групп.

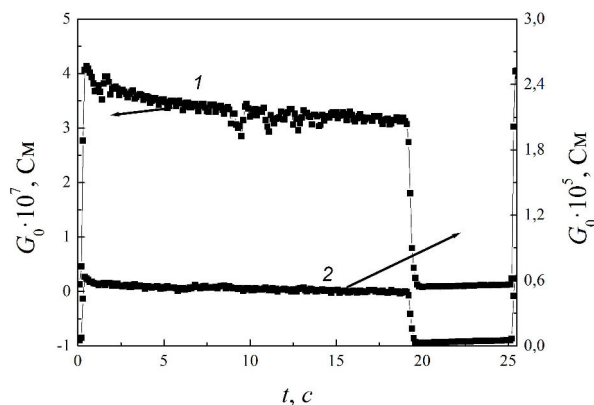


Рис. 1. Временная зависимость проводимости сенсоров партии  $i$  – кривая 1, партии  $ii$  – кривая 2 в режиме термоциклирования

Таким образом, помимо снижения дрейфа характеристик при длительных испытаниях, модификация объема тонких поликристаллических пленок  $\text{SnO}_2$  добавками иттрия и серебра приводит к образованию развитой структуры поверхности и к увеличению  $e\varphi_s$ . Для исследуемых плёнок имеет место повышение поверхностной плотности хемосорбированного кислорода, который является центром адсорбции для водорода. Поэтому исследуемые приборы отличаются высокими откликами.

#### 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. Gaman V.I., Almaev A.V., Maksimova N.K. Stability of characteristics of resistive hydrogen sensors based on thin tin dioxide films with deposited catalysts Pt and Pd // International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON–2015). Proceedings. – Omsk, 2015. P. 1-4. 1 электрон. опт. диск (CD-R).
3. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Алмаев А.В., Сергейченко Н.В. Характеристики полупроводниковых резистивных сенсоров водорода при работе в режиме термоциклирования // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т.56. – №12. – С.96-102.
4. Korotcenkov G., Cho B.K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 1: Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey) // Sensors and Actuators B. – 2013. – V.188. – P.709-728.
5. V.I. Gaman, N.K. Maksimova, A.V. Almaev, N.V. Sergeychenko. Effect of humidity on characteristics of hydrogen sensors based on nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  thin films with various catalysts // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 353-357.