

**СТАБИЛЬНОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ
ПЛЕНОК Pt/Pd/SnO₂:Sb,Y**

С.В. Ким

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.В. Алмаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: thestimas@mail.ru

STABILITY OF CHARACTERISTICS OF HYDROGEN SENSORS BASED ON THIN FILMS

Pt/Pd/SnO₂:Sb, Y

S.V. Kim

Scientific Supervisor: PhD. A.V. Almaev

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

E-mail: thestimas@mail.ru

***Abstract.** This report presents the results of studies of the characteristics of hydrogen sensors based on thin Pt / Pd / SnO₂: Sb, Y films. Measurements were made of the concentration dependence of the response and drift of the characteristics of these same sensors.*

Введение. Необходимость разработки сенсоров низких концентраций газов отличающихся высокой чувствительностью и быстроедействием стимулирует интерес к исследованиям новых сенсоров на основе тонких плёнок металлооксидных полупроводников. Газовая чувствительность таких приборов основана на явлении обратимой хемосорбции газов на поверхности полупроводника. Но при долгом времени эксплуатации чувствительность, и быстроедействие газовых сенсоров снижается за счет дрейфа характеристик. Это является большой проблемой при постоянном длительном мониторинге помещения на наличие водорода. В настоящей работе на примере тонких пленок диоксида олова исследована зависимость дрейфа отклика газовых сенсоров водорода от времени эксплуатации.

Материалы и методы исследования. 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/SnO₂:Sb,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 места при хемосорбции газов [1]. Легирование пленок диоксида олова иттрием снижает температуру максимальной газовой чувствительности более чем в два раза, улучшает селективность к различным газам и уменьшает дрейф характеристик пленок [1]. Последнее явление обусловлено способностью иттрия образовывать крепкие связи с решеточным кислородом, тем самым противодействуя образованию вакансий кислорода и их миграции в объеме пленок.

Пленки SnO₂ были получены методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы. Слои катализаторов на поверхности плёнок формировали тем же методом магнетронного напыления. Для введения добавок в объем плёнок 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 $S_Y/S_{Sn}=3 \cdot 10^{-3}$. Готовые образцы подвергали отжигу при температуре $T_{отж}=723 K$.

Результаты. Температуру сенсоров на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb,Y при работе в режиме постоянного нагрева в атмосфере чистого воздуха меняли, начиная от 323 K до 723 K с шагом 25 K. Полученную экспериментальную зависимость можно разбить на несколько участков. При повышении температуры нагрева сенсора от 323 K до 498 K его сопротивление уменьшается предположительно за счет ионизации примесных уровней доноров. При этом в области низких температур на зависимости $\ln R_0$ от $10^3/T$ имеются два линейных участка которые можно аппроксимировать кривыми Аррениуса (рис. 1). С помощью такой обработки были вычислены энергии активации примесей, значения которых приведены в таблице 1. Наличие двух линейных участков свидетельствует о присутствии двух или более примесных уровней в запрещенной зоне диоксида олова. На рисунке 1 минимум на зависимости $\ln R_0$ от $10^3/T$ соответствует температуре 498 K.

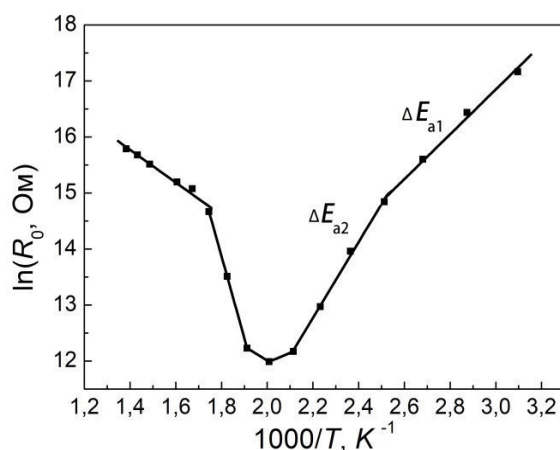


Рис. 1. График зависимости $\ln R_0$ от $1000/T$

При дальнейшем увеличении температуры нагрева сенсоров от 498 K до 723 K наблюдается рост R_0 . Эксперимент не проводился при более высоких температурах т.к. $T=723 K$ соответствует температуре отжига. Таким образом, работа сенсора при $T > T_{отж}$ вызывает дрейф характеристик сенсоров и может способствовать выходу прибора из строя. Согласно обзору литературы рост сопротивления на рассматриваемом участке обусловлен переходом хемосорбированного кислорода из молекулярной формы в атомарную с последующим увеличением его плотности.

Из анализа температурной зависимости R_0 следует, что добавка иттрия в объеме тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb приводит к слабому увеличению сопротивления сенсоров. Наблюдаемый разброс R_0 и ΔE вызвано несовершенством технологии или неоднородностью содержания добавок в сенсорах.

Таблица 1

Характеристики сенсоров на основе Pt/Pd/SnO₂:Sb,Y в атмосфере чистого воздуха

N сенсора	R_0 (при 323K), МОм	ΔE_{a1} , эВ	ΔE_{a2} , эВ
1	28,5	0,34±0,02	0,59±0,02
2	5,8	0,30±0,02	0,55±0,03
3	2,8	0,20±0,02	0,45±0,03

Для исследования дрейфа характеристик использовались другие 4 сенсора из этой же партии. Это сделано для того чтобы устранить влияние дополнительных факторов, таких как, перегрев сенсоров при высоких температурах и воздействии больших концентраций водорода. В качестве рабочей температуры сенсоров при исследовании их дрейфа была выбрана $T=673\text{ K}$. Измерения проводились с промежутком 1-2 недели при подаче 50, 100, 300 и 1000 ppm водорода в измерительную камеру. В период между измерениями сенсоры находились преимущественно в герметизированной измерительной камере без нагрева. Рисунок 2 демонстрирует зависимость отклика сенсоров на водород от времени эксплуатации. Для интерполяции G_H/G_0 при $n_{H_2}=50, 100, 300\text{ ppm}$ использовались средние значения этих величин. При $n_{H_2}=1000\text{ ppm}$ G_H и отклик растут в течение всего времени эксплуатации.

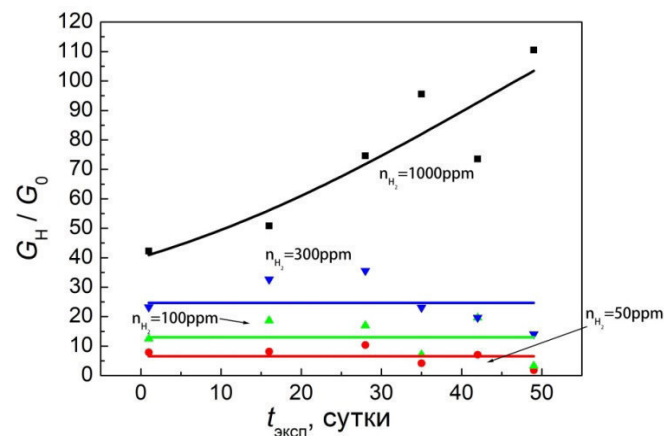


Рис. 2. Дрейф отклика при разных концентрациях водорода

Заключение. Введение добавки иттрия способствует снижению дрейфа характеристик сенсоров: G_0 , G_H при $n_{H_2} \leq 300\text{ ppm}$ и G_H/G_0 при $n_{H_2} \leq 300\text{ ppm}$. Согласно литературе, данное явление обусловлено способностью иттрия образовывать крепкие связи с решетчатым кислородом, тем самым противодействуя образованию вакансий кислорода и их миграции в объеме пленок. Стоит отметить, что также как для сенсоров Pt/Pd/SnO₂:Sb при $n_{H_2} = 1000\text{ ppm}$ стабилизация характеристик не наблюдается.

Список литературы

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