

На правах рукописи

АНИСИМОВ ОЛЕГ ВИКТОРОВИЧ

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ  
НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК  $\text{SnO}_2$**

01.04.10 - физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск - 2007

Работа выполнена в ОСП «Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета»

Научный руководитель кандидат физико-математических наук, с.н.с.  
**Максимова Надежда Кузьминична**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Войцеховский Александр Васильевич**

доктор технических наук  
**Айзенштат Геннадий Исаакович**

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Защита состоится 15 мая 2007 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета (634034, г. Томск, ул. Белинского, 55).

Автореферат разослан «12» апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук, профессор

**М.В. Коровкин**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Разработка портативных сигнализаторов и анализаторов газов необходима для повышения безопасности проведения работ по добыче полезных ископаемых и улучшения контроля за наличием отравляющих и взрывоопасных газов, как в атмосфере промышленных предприятий, так и в бытовых условиях. Отсутствие надежных и экономичных сенсоров сдерживает разработку мобильной аппаратуры контроля и анализа различных газовых сред.

В связи с этим актуальной задачей является разработка миниатюрных химических сенсоров на основе металлооксидных полупроводников  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и др. Наиболее широко используется диоксид олова, отличающийся высокой химической устойчивостью. Принцип действия таких сенсоров основан на том, что обратимая хемосорбция активных газов на их поверхности сопровождается обратимыми изменениями проводимости. При этом высокая чувствительность к содержанию в атмосфере целого ряда отравляющих и взрывоопасных газов, а также возможность управления процессами, происходящими на поверхности и в объеме полупроводника, делают эти материалы особенно привлекательными.

К началу выполнения настоящей работы (1996 г.) были наиболее изучены газочувствительные свойства резистивных элементов, полученных методами керамической технологии. Исследования носили ярко выраженный прикладной характер, причем выбор материалов для сенсоров различных газов осуществлялся чисто эмпирически. Лидером промышленного выпуска такого типа сенсоров была (и остается до настоящего времени) японская фирма Figaro Inc. В России работы в этом направлении велись в ряде НИИ и вузов, однако они не были доведены до внедрения в производство.

Анализ литературных данных [1,2] показал, что для получения резистивных сенсоров наиболее перспективны методы микроэлектронной тонкопленочной технологии, которая облегчает промышленное производство датчиков с воспроизводимыми параметрами. В последние 5-7 лет наблюдается резкий рост количества публикаций, посвященных изучению структуры и свойств тонких плёнок металлооксидных полупроводников. Однако до настоящего времени процессы, происходящие на поверхности металлооксидов при адсорбции газов, до конца не изучены; отсутствуют аналитические выражения, адекватно описывающие электрические и газочувствительные свойства резистивных полупроводниковых структур. Не ясны механизмы влияния примесей в объеме полупроводников и нанесенных на поверхность пленок дисперсных катализаторов на сенсорный эффект. Остаются недостаточными селективность при анализе газовых смесей и стабильность параметров сенсоров в процессе эксплуатации в реальных условиях при изменении влажности и температуры окружающей среды. В результате не сформулирован комплекс требований к материалам, который обеспечивал бы получение высоких метрологических параметров газовых датчиков.

В связи с этим актуальны исследования электрических и газочувствительных свойств тонкопленочных полупроводниковых сенсоров в зависимости от условий изготовления и эксплуатации, направленные на разработку химических датчиков и газоанализаторов.

**Целью диссертационной работы** является установление механизмов проводимости и адсорбционного отклика тонкопленочных структур на основе диоксида олова в зависимости

от условий изготовления и эксплуатации для создания сенсоров водорода, монооксида углерода, метана и других углеводородов в воздухе.

**Для достижения цели решались следующие задачи:**

- исследование влияния структуры, состава и свойств тонких пленок диоксида олова, полученных методами катодного и ВЧ-магнетронного напыления, на их электрические и газочувствительные характеристики, оптимизация микроэлектронной технологии изготовления сенсоров для портативных газоанализаторов с высокой чувствительностью к вышеперечисленным газам;

- изучение механизмов проводимости в полученных тонких пленках диоксида олова, а также особенностей кинетики формирования адсорбционного отклика на воздействие  $H_2$ , CO и  $CH_4$  в зависимости от рабочей температуры сенсора, типа и концентрации газов в воздухе, влажности и температуры окружающей среды;

- создание физической модели резистивного сенсора и получение аналитических выражений, адекватно описывающих наблюдающиеся экспериментально характеристики;

- исследование характеристик сенсоров в зависимости от режима термоциклирования, оптимизация температур и длительности импульсного нагрева для снижения потребляемой мощности, повышения селективности детектирования состава газовых смесей, а также для стабилизации параметров датчиков в условиях изменяющейся влажности и температуры окружающей среды;

- разработка лабораторных образцов сигнализаторов различных газов для конкретного применения.

**Объекты и методы исследования.**

Объектом исследований являлись резистивные полупроводниковые газовые сенсоры на основе тонких пленок  $SnO_2$ , полученные с использованием методов микроэлектронной технологии: вакуумного напыления слоев диоксида олова и платины для контактных площадок и нагревателей, а также ряда операций фотолитографии.

Состав полученных пленок диоксида олова анализировали методом масс-спектрометрии вторичных ионов на установке MC7201 М при послойном травлении образцов ионами  $Ar^+$ . Структуру поверхности образцов контролировали в растровом электронном микроскопе РЭМ-200. Толщину пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Исследовали электропроводность сенсоров в чистом воздухе  $G_0$  и в газоздушных смесях  $G_c$ . За адсорбционный отклик принимали относительное изменение проводимости  $\Delta G_c / G_0$ , где  $\Delta G_c = G_c - G_0$ . Измерения проводили в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании в специально изготовленных камерах с использованием разработанных электронных устройств, управляемых с помощью персонального компьютера.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

1. Выполнены систематические исследования влияния толщины пленок, концентрации примесей в объеме диоксида олова, а также режимов нанесения каталитической платины на электропроводность и газочувствительные характеристики элементов. Впервые показано, что для тонких пленок  $SnO_2$  критерием высокого адсорбционного отклика на воздействие восстановительных (окисляющихся на поверхности полупроводников) газов является  $N$  - образная температурная зависимость

сопротивления образцов в чистом воздухе при нагреве от комнатной температуры до 700-770 К.

2. Предложена физическая модель резистивного тонкопленочного сенсора, описывающая зависимости отклика на воздействие восстановительного газа (в том числе, водорода и метана) от температуры, парциального давления газа, концентрации донорной примеси в пленке  $\text{SnO}_2$ , времени после начала действия газа, а также от влажности окружающей среды.
3. Впервые определены значения энергии активации адсорбции метана на поверхности  $\text{SnO}_2$ , а также энергии активации десорбции  $E_{des}$  продуктов окисления водорода и метана: молекул воды и групп OH.
4. Показано, что температурные и концентрационные зависимости величины и времени отклика тонкопленочных сенсоров на монооксид углерода существенно отличаются от аналогичных закономерностей для водорода и метана. В ряде случаев при воздействии CO наблюдаются колебания проводимости, амплитуда и частота которых зависят от рабочей температуры сенсора и концентрации газа. Предложены физические механизмы, объясняющие особенности характеристик пленок  $\text{SnO}_2$  при воздействии CO.
5. Впервые выполнены систематические исследования влияния влажности и температуры окружающей среды на характеристики диоксида олова при воздействии водорода. Установлены также закономерности изменения отклика тонкопленочных сенсоров на CO и метан при увеличении уровня абсолютной влажности  $q$  в диапазоне  $3 \div 20 \text{ г/м}^3$  и при повышении температуры окружающей среды от 260 до 320 К.
6. Изучены профили проводимость - время (ППВ) сенсоров при термоциклировании в различных режимах. Впервые предложены физические механизмы, объясняющие форму ППВ в циклах нагрева и охлаждения в чистом воздухе. Выявлены особенности ППВ при воздействии различных газов, которые могут быть использованы для их селективного детектирования.

**Практическая значимость работы** определяется следующими результатами:

1. Разработана технология получения тонких пленок диоксида олова, обеспечивающая получение сенсоров с заданными параметрами. Оптимизированы: содержание кислорода в кислородно-аргонной плазме, расстояние мишень – подложка, время напыления пленок  $\text{SnO}_2$ , температура и длительность стабилизирующих отжигов.
2. Решена сложная задача получения методом вакуумного напыления на подогретые до определенных температур подложки пленок платины с высокой адгезией, предназначенных для формирования контактных площадок к диоксиду олова и нагревателей.
3. Предложен способ изготовления чувствительного элемента полупроводникового газового сенсора, отличающийся двукратным нанесением на поверхность  $\text{SnO}_2$  дисперсных слоев платинового катализатора. Показано, что дополнительное (после стабилизирующего отжига образцов) напыление каталитической платины обеспечивает резкое повышение чувствительности сенсоров к воздействию изученных газов. На технологию подана заявка на патент.
4. Установлено, что для корректировки показаний сенсоров с учетом меняющейся

влажности могут быть использованы: режим термоциклирования, либо включение сенсоров в мультисенсорные цепочки, содержащие дополнительно образцы с пленками без нанесенных катализаторов - в качестве датчиков влажности.

5. Разработаны сигнализаторы водорода (в том числе, для применения в водородной энергетике), сигнализаторы метана для нефтяной, газовой и угольной отраслей, а также газовые пожарные извещатели. На пожарный газовый извещатель получены сертификат пожарной безопасности и сертификат соответствия.

**На защиту выносятся следующие научные положения:**

1. Условием высокого адсорбционного отклика тонких пленок  $\text{SnO}_2$  на воздействие восстановительных газов является  $N$ -образная температурная зависимость сопротивления образцов в чистом воздухе при нагреве от комнатной температуры до 720-770 К.
2. Модель резистивного сенсора, учитывающая возможность диссоциации молекул водорода и других водородосодержащих газов на нанесенном катализаторе, а также наличие двух типов центров адсорбции атомарного водорода на поверхности  $\text{SnO}_2$ , удовлетворительно описывает экспериментально установленные зависимости отклика на воздействие водорода и метана от температуры, парциального давления газа, концентрации донорной примеси в пленке  $\text{SnO}_2$  и от времени после начала действия газа.
3. Температурные и концентрационные зависимости величины и времени отклика тонкопленочных сенсоров  $\text{Pt/SnO}_2\text{:Sb}$  при воздействии CO в области рабочих температур 420-470 К обусловлены одновременным взаимодействием CO с отрицательными ионами атомарного и молекулярного кислорода, а также с гидроксильными группами, адсорбированными на поверхности  $\text{SnO}_2$ .
4. Приращение проводимости сенсора  $\Delta G_c$  при воздействии метана не зависит от концентрации паров воды в воздухе. Газочувствительные характеристики пленок при воздействии  $\text{H}_2$  и CO при увеличении уровня влажности атмосферы изменяются за счет дополнительного взаимодействия этих газов с гидроксильными группами.
5. Для стабилизации параметров тонкопленочных сенсоров в условиях меняющейся влажности целесообразно использовать режим импульсного нагрева и алгоритм обработки данных, основанный на сопоставлении значений проводимости датчика при высоких и низких температурах в термоциклах.

**Личный вклад автора.** Общая постановка и обоснование задач исследований, обсуждение полученных результатов выполнены автором совместно с научным руководителем. Личный вклад автора заключается также в проведении экспериментальных исследований проводимости и адсорбционного отклика, направленных на разработку физических основ технологии получения сенсоров восстановительных газов, в выработке методологии повышения стабильности параметров датчиков в реальных условиях эксплуатации.

Анализ проводимости и адсорбционного отклика на воздействие восстановительных газов на основе физической модели тонкопленочного сенсора, в том числе с учетом изменения влажности, осуществлен совместно с д.ф.-м.н., проф. ТГУ В.И. Гаманом. В технологии изготовления сенсоров помимо автора принимали участие вед. технологи Е.В. Черников и Т.А. Давыдова. Разработка и изготовление электронных схем для измерительных

стендов и сигнализаторов ряда газов на разных этапах работы выполнены с участием н.с. С.С. Щеголя, инженера - электронщика Е.Ю. Севастьянова.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Третьем международном симпозиуме Sibconvers'99 (г. Томск, 1999 г.), Международной научно-практической конференции “Новые подходы к развитию угольной промышленности” (г. Кемерово, 1999 г.), III Международной научно-практической конференции “Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири” (Сибресурс-99) (г. Кемерово, 1999 г.), V Международной конференции “Актуальные проблемы электронного приборостроения” (АПЭП-2000) (г. Новосибирск, 2000 г.), Восьмой международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах” (г. Кемерово, 2001 г.), Международной научно-технической конференции “Тонкие пленки и слоистые структуры” (ПЛЕНКИ-2002) (г. Москва, 2002 г.), IX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Современные техника и технологии СТТ'2003” (г. Томск, 2003 г.), XVII Международной конференции по химическим сенсорам (Euroensors XVII) (г. Гумарае, Португалия, 2003 г.), Международной конференции “Современные проблемы физики и высокие технологии” (г. Томск, 2003 г.), 10 Международной конференции по химическим сенсорам (IMCS-10) (г. Тукуба, Япония, 2004 г.), Международной научно-технической конференции “Сенсорная электроника и микросистемные технологии” (СЭМСТ-1) (г. Одесса, Украина, 2004 г.), Международной конференции по контролю и коммуникациям (IEEE Sibcon'2005) (г. Томск, 2005 г.), Девятой конференции “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V” (г. Томск, 2006 г.), школах-семинарах молодых ученых “Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития” (г. Томск, 2001, 2002, 2003, 2004 г.г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК, 1 статья в журнале “Сенсор”, 10 статей в материалах международных конференций, 6 статей в сборниках трудов школы молодых ученых.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, который включает 153 наименования. Общий объем диссертации составляет 181 стр., включая 75 рисунков и 13 таблиц.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлен краткий обзор структуры диссертации.

**Первая глава** носит обзорный характер.

В первой части литературного обзора рассмотрены современные представления о механизмах адсорбционного отклика сенсоров на основе металлооксидных полупроводников на воздействие газовой смеси [1,2]. Механизм газовой чувствительности таких сенсоров кратко сводится к следующему. В атмосфере кислород хемосорбируется на поверхности полупроводника в молекулярной и (или) атомарной форме и создает на поверхности отрицательный заряд. В приповерхностном слое возникает область

пространственного заряда (ОПЗ), обедненная электронами, проводимость пленки снижается. Важную роль играет адсорбция паров воды, способствующих положительному зарядению поверхности. При введении восстановительного газа происходит его окисление с участием ионов предварительно хемосорбированного кислорода. При этом плотность отрицательного заряда снижается, ширина ОПЗ уменьшается, проводимость пленки возрастает. По величине изменения проводимости после соответствующей калибровки можно определить концентрацию газа в воздухе.

Во второй части обзора обсуждены требования, предъявляемые разработчиками газоанализаторов к параметрам полупроводниковых газовых сенсоров, и способы их обеспечения. Особое внимание уделено анализу работ, посвященных изучению тонких пленок диоксида олова, которые представляют наибольший интерес для практических разработок.

Третья часть первой главы посвящена краткому обзору и сравнительному анализу методов получения тонкопленочных газочувствительных элементов на основе металлооксидных полупроводников. Сделан вывод о предпочтительности способов вакуумного напыления пленок, в наибольшей степени сочетающихся с методами микроэлектронной технологии.

В заключении к главе 1 сформулированы цели и задачи исследований.

**Во второй главе** рассмотрены использованные в работе методики получения и исследования свойств тонкопленочных газовых сенсоров. Пленки диоксида олова толщиной 100-200 нм получали катодным распылением в кислородно-аргонной плазме мишени, которая представляет собой слиток из сплава олова с сурьмой (1.5-2 ат. %). На поверхность плёнок  $\text{SnO}_2$  напыляли сверхтонкие островковые слои каталитической платины. В качестве диэлектрической подложки использовали пластины из поликора или сапфира толщиной  $\approx 150$  мкм. Контакты к чувствительному слою и нагреватель изготавливали до напыления пленок  $\text{SnO}_2$ . С этой целью на подложки, подогретые до температуры 570-770 К, с обеих сторон напыляли слои платины. Контакты и нагреватель формировали методом фотолитографической гравировки. На каждой пластине получали до 50 чувствительных элементов. После стабилизирующего отжига пластину разделяли путем скрайбирования на отдельные образцы с размерами  $1.5 \times 1.5 \text{ мм}^2$ , площадь чувствительного слоя составляла  $0.8\text{-}1 \text{ мм}^2$ .

Представлены методики исследований электрических и газочувствительных параметров сенсоров, приведены описания созданных электронных измерительных устройств. Для измерения временных зависимостей проводимости сенсоров с интервалом 10 мс в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании были разработаны и изготовлены электронные устройства, состоящие из управляемого стабилизатора температуры нагревателя и двух аналого – цифровых преобразователей. Устройства позволили формировать многоступенчатые импульсы температуры с амплитудой из интервала 300÷770 К и с длительностью в диапазоне от 0.1 с до 10 мин. Поскольку одним из основных требований к газоанализаторам является высокое быстродействие, использовали короткие (не более 6 с) циклы нагрева и охлаждения сенсоров.

**Третья глава** посвящена систематическим исследованиям электрических и газочувствительных характеристик сенсоров на основе тонких пленок  $\text{SnO}_2$  в зависимости от условий напыления пленок, температуры и длительности стабилизирующего отжига, а также



от содержания примесей сурьмы, скандия и иттрия. Исследования были направлены на оптимизацию технологии изготовления сенсоров. Донорную примесь сурьмы вводили, чтобы снизить сопротивление пленок до значений, необходимых для создания газовых сенсоров с низким уровнем шумов, а также для стабилизации параметров датчиков при долговременных испытаниях. Примеси Sc и Y использовали для повышения чувствительности датчиков к метану и другим углеводородам.

Анализ установленных экспериментально закономерностей позволяет высказать некоторые предположения о механизмах электропроводности тонких пленок  $\text{Pt/SnO}_2\text{:Sb}$ , о роли примесей в объеме пленок, а также оптимизировать технологические условия получения сенсоров ряда восстановительных газов методом катодного напыления.

Для изучаемых пленок диоксида олова во всех случаях наблюдались линейные вольт-амперные характеристики. Следовательно, электропроводность определялась наличием в пленках бесконечных цепочек микрокристаллитов с высотами межзеренных потенциальных барьеров ниже  $kT$ . Электрические характеристики таких пленок могут быть описаны в рамках двухканальной модели, согласно которой проводимость складывается из проводимости высокоомной ОПЗ и не истощенной носителями заряда части слоя. В работе показано, что критерием высокой чувствительности тонких пленок к воздействию изученных газов является *N*-образная температурная зависимость сопротивления образцов при нагреве до 720 К (рис. 1). При низких температурах (300-400 К) (участок 1 на рис. 1) электропроводность определяется проводимостью не истощенной носителями заряда части

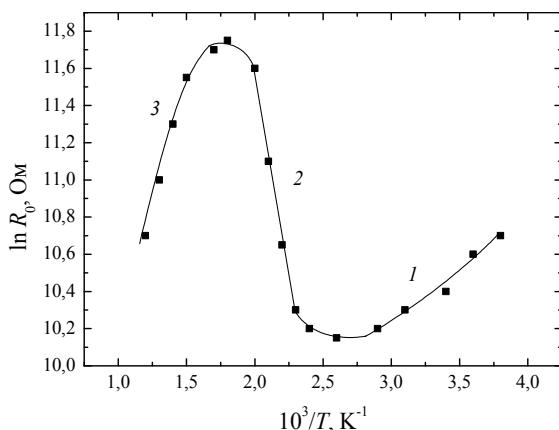


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления пленок диоксида олова, легированных сурьмой с концентрацией 1 ат. %.

слоя, поскольку на кривых Аррениуса присутствуют линейные участки с энергиями активации, соответствующими ионизации мелких (0.1-0.3 эВ) и глубоких (0.4-0.5 эВ) примесей в объеме полупроводника. Рост сопротивления пленок, который наблюдается при нагреве до температур выше 400 К (участок 2 на рис. 1), обусловлен превращениями на поверхности, способствующими увеличению отрицательного заряда: при низких температурах преобладает хемосорбированный кислород в молекулярной форме  $\text{O}_2^-$ , по мере повышения температуры увеличивается содержание атомарного кислорода  $\text{O}^-$  и возможно  $\text{O}^{2-}$ , при 520-670 К происходит десорбция молекул воды и гидроксильных групп.

При  $T > 670\text{-}720$  К сопротивление полупроводника снижается за счёт ионизации глубоких центров (участок 3 на рис. 1). Такие особенности наблюдались в настоящей работе

для плёнок, полученных при содержаниях кислорода в плазме не ниже 50 об.% (рис. 2, кривые 3), при концентрациях сурьмы не выше 1,5 ат. %, а также при температуре стабилизирующего отжига 670 К. Оптимальная толщина слоев  $\text{SnO}_2$  составляет около 100 нм. Можно предположить, что в данных образцах удвоенная ширина ОПЗ  $d_0$  близка к толщине пленки  $d$  (реализуется условие  $d \geq 2d_0$ ), поверхность полупроводника характеризуется высокой плотностью центров адсорбции активного кислорода, принимающего участие в окислении восстановительного газа.

Эти два обстоятельства и определяют высокие значения адсорбционного отклика в случае  $N$ -образной температурной зависимости сопротивления.

Если вследствие высокой концентрации доноров в пленке  $\text{SnO}_2$  удвоенная ширина ОПЗ значительно меньше толщины плёнки  $d$  ( $d \gg 2d_0$ ), проводимость лимитируется объемной электропроводностью не истощенной носителями заряда части слоя и слабо зависит от состава атмосферы (рис. 2, кривые 1, 2).

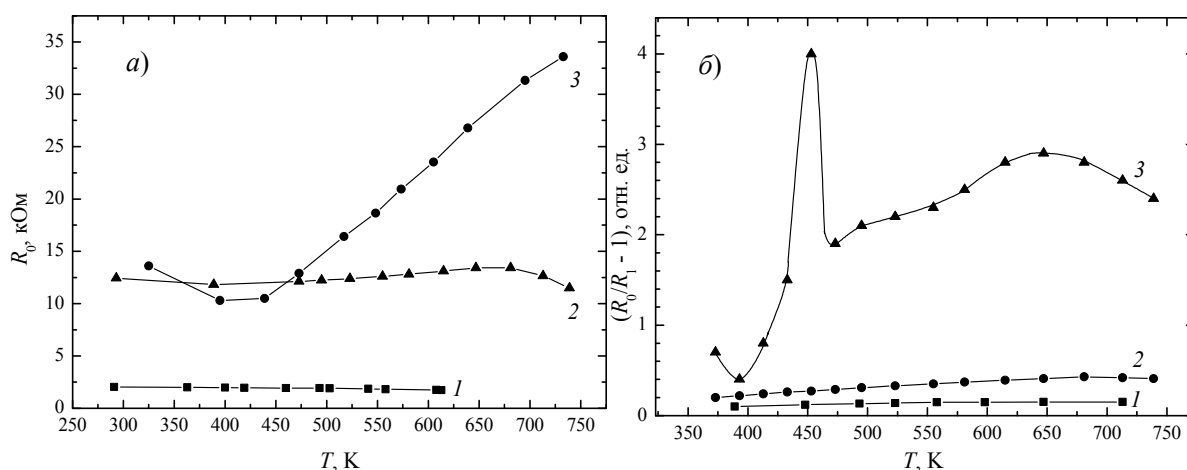


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления (а) и адсорбционного отклика на воздействие 200 ppm CO в воздухе (б) пленок  $\text{Pt/SnO}_2\text{:Sb}$  (1,8 ат. %), полученных напылением при различных содержаниях кислорода в плазме, об. %: 1 – 27,8; 2 – 37,5; 3 – 60.

Высокая концентрация мелких доноров связана с вакансиями кислорода в образцах, полученных напылением при низких содержаниях кислорода в плазме, и с примесью пятивалентной сурьмы в плёнках с концентрацией сурьмы 2 ат. % и выше. Для таких плёнок характерно практически монотонное снижение сопротивления при повышении температуры вплоть до 670 К с низкими значениями энергии активации, соответствующими энергии ионизации мелких доноров.

Особое внимание в работе было уделено отработке технологии нанесения дисперсных слоев каталитических металлов (в основном, платины). Согласно современным представлениям нанесенный катализатор способствует диссоциативной адсорбции кислорода и увеличению на поверхности плотности наиболее активного кислорода в атомарной форме и, следовательно, росту газовой чувствительности. С другой стороны, в присутствии катализатора облегчается диссоциация водорода и углеводородов, сопровождающаяся появлением атомарного водорода, для которого адсорбционный отклик значительно выше по сравнению с молекулами этих газов.

Показано, что удовлетворительные значения адсорбционного отклика на воздействие

восстановительных газов наблюдаются при расстоянии между Pt-мишенью и подложкой 40 мм и времени напыления 10-12 с. Дальнейшее повышение чувствительности достигнуто при двукратном напылении каталитической платины: первый слой Pt наносили после напыления диоксида олова, второй – после операции взрывной фотолитографии, снятия фоторезиста и термического отжига. В ряде случаев при втором напылении использовали слои палладия.

Таким образом, на основе экспериментальных исследований, результаты которых приведены в данной главе, получены исходные данные для построения физической модели сенсора, а также оптимизированы: состав кислородно – аргонной плазмы, расстояние мишень – подложка, времена напыления диоксида олова, пленок платины для контактов и нагревателей, двух наноразмерных слоев каталитических металлов (Pt, Pd), температуры и длительности стабилизирующих отжигов, методы фотолитографии, используемые при изготовлении сенсоров.

**В четвертой главе** предложена физическая модель резистивного тонкопленочного сенсора и получены аналитические выражения для его проводимости в чистом воздухе и при воздействии восстановительного газа. Расчет проводился в предположении, что пленка диоксида олова содержит микрокристаллы  $\text{SnO}_2$ , которые соединяются между собой узкими мостиками из того же материала. В отличие от общепринятого подхода учитывали наличие на поверхности полупроводника двух типов поверхностных состояний (ПС), способных захватывать электроны из зоны проводимости. Предполагали, что ПС связаны с хемосорбированным кислородом в молекулярной  $\text{O}_2^-$  и атомарной  $\text{O}^-$  формах.

Модель рассмотрена на примере воздействия водорода. Предполагалось, что диссоциация молекулы  $\text{H}_2$  происходит на платиновом катализаторе. В соответствии с этим считалось, что на поверхности полупроводника имеет место адсорбция атома Н непосредственно на адсорбционный центр, занятый кислородом. Следовательно, плотность центров адсорбции для атомарного водорода совпадала с плотностью центров, занятых  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}^-$ . Были получены выражения для проводимости пленки в чистом воздухе  $G_0$ , проводимости в присутствии газа  $G_c$  и адсорбционного отклика  $\Delta G_c/G_0$ , описывающие зависимости отклика на воздействие восстановительного газа от температуры, парциального давления газа, концентрации донорной примеси в пленке  $\text{SnO}_2$  и от времени после начала действия газа.

Развитая модель была использована для анализа результатов экспериментальных исследований сенсоров. Согласно расчету концентрационная зависимость отклика сенсора должна быть сублинейной. В самом деле, экспериментальные зависимости в случаях детектирования  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  спрямляются в логарифмических координатах  $\Delta G_c/G_0 \sim C_g^m$  (рис. 3), где  $m = (0.5-0.7) \pm 0.035$ . т.е. параметр  $m < 1$ , как и предсказывает модель.

Установлено, что в интервале температур от 380 до 510 К процесс адсорбции атомов Н в основном контролируется центрами, занятыми  $\text{O}_2^-$ . При  $T > 560$  К главную роль играют адсорбционные центры, занятые  $\text{O}^-$ . Максимальные значения отклика наблюдались при  $T=540$  К.

Результаты, полученные при исследовании временной зависимости отклика сенсора, показали, что время отклика сенсора в области рабочих температур выше 500-550 К не превышает 1с.

Данные по температурной зависимости времени релаксации позволили впервые определить энергию активации десорбции  $E_{des}$  продуктов окисления водорода и метана. Для окисления водорода в интервале температур (380÷510) К энергия  $E_{des} \cong 0.18$  эВ относится к десорбции молекул воды, а при  $T > 560$  К  $E_{des} \cong 0.65$  эВ – к десорбции гидроксильных групп.

Процесс адсорбции метана при  $T \geq 510$  К контролируется центрами, занятыми  $O^-$ , и значение энергии активации  $E_{des} = (0.65 \pm 0.21)$  эВ также соответствует группам OH. Установлено, что для метана  $\Delta E_{CH_4} = E_{ads} - E_{des} = 0.6$  эВ, следовательно, энергия активации  $E_{ads} = 1.25$  эВ. Эта величина имеет смысл энергии активации адсорбции молекулы  $CH_4$  с учетом ее диссоциации на катализаторе. Отклик достигает максимальной величины при 710 К.

Газочувствительные характеристики сенсоров при воздействии монооксида углерода отличаются более сложными температурными и концентрационными зависимостями величины отклика (рис. 4, 5). Можно видеть, что уже при комнатной температуре наблюдается высокий отклик на воздействие CO, который незначительно снижается при нагреве до 370-390 К (рис. 4 а). Дальнейший рост температуры сопровождается резким увеличением отклика, достигающего максимального значения при 430-470 К. Затем отклик вновь снижается и ещё один рост отклика имеет место при 520-620 К.

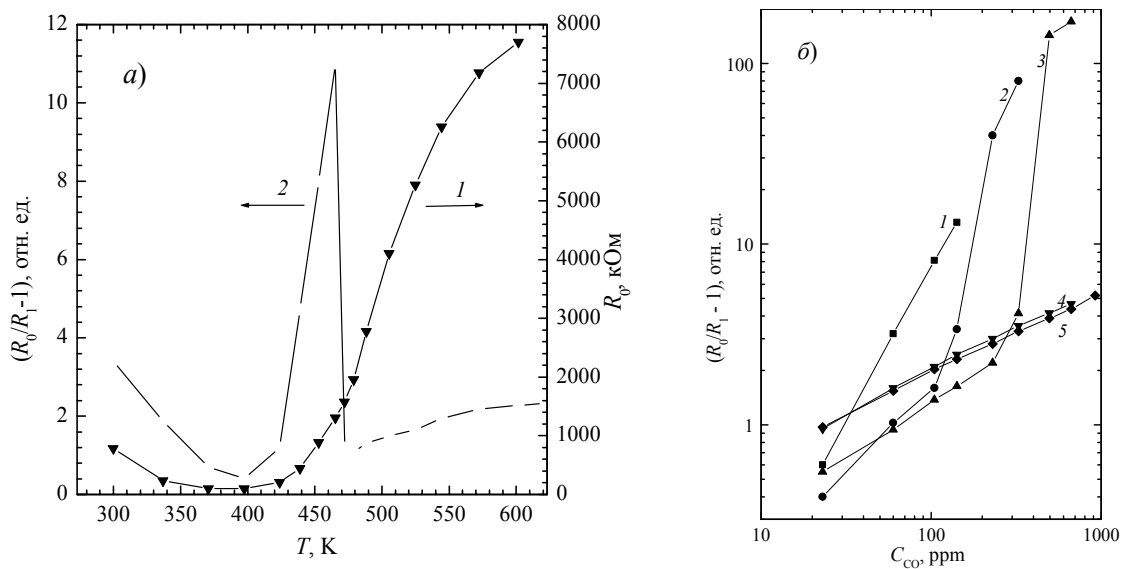


Рис. 4. а) Температурные зависимости сопротивления в чистом воздухе (кривые 1) и отклика на воздействие 160 ppm CO (кривые 2) плёнок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb; б) концентрационные зависимости отклика на воздействие CO плёнок для различных температур измерения, К: 1-420, 2-440, 3-460, 4-480, 5-500.

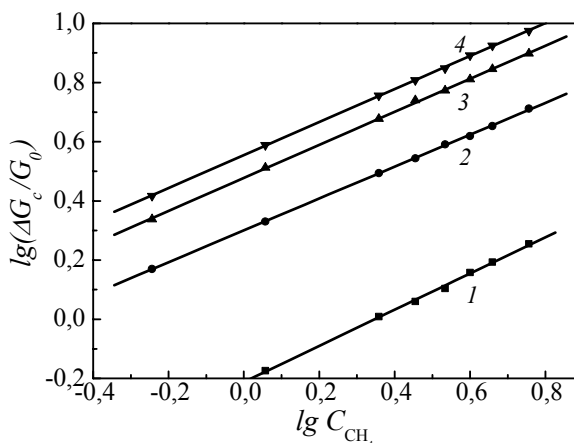


Рис. 3. Зависимости отклика сенсора  $\Delta G_c / G_0$  от концентрации метана при  $T$ , К: 1 – 547, 2 – 590, 3 – 600, 4 – 610.

На концентрационных зависимостях (рис. 4 б) в области температур ниже 470 К наблюдаются аномалии: на кривых 1-3 имеются участки сверхлинейного роста величины отклика с увеличением концентрации СО в воздухе: параметр  $m$  достигает значений 1.5-3. Время отклика также сложным образом зависит от рабочей температуры и концентрации СО.

Для некоторых образцов пленок при воздействии СО наблюдались колебания проводимости (рис. 5), амплитуда и длительность которых зависели от температуры и концентрации газа. Аналогичные явления наблюдались в ряде работ других авторов в сенсорах на основе диоксида олова с платиновыми катализаторами, но в области более низких рабочих температур (по разным данным от 360 до 470 К) и однозначного объяснения не получили.

Анализ установленных экспериментальных зависимостей и имеющихся литературных данных [1] позволяет предположить, что в области температур 320-490 К существенную роль играет реакция монооксида углерода с гидроксильными группами ОН, а также с ионами молекулярного кислорода, адсорбированными на поверхности SnO<sub>2</sub>. Однако, в целом для понимания особенностей формирования отклика на СО необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, показано, что предложенная физическая модель и полученные на ее основе аналитические выражения для проводимости и газочувствительных характеристик сенсоров удовлетворительно описывают результаты экспериментальных исследований при воздействии метана и в большинстве случаев при воздействии водорода. При воздействии СО температурные и концентрационные зависимости отклика свидетельствуют о более сложных процессах, лежащих в основе детектирования этого газа.

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния влажности и температуры окружающей среды на электрические и газочувствительные характеристики тонких пленок диоксида олова и поиску путей стабилизации параметров сенсоров в реальных условиях эксплуатации. В последнем подразделе главы приведены сведения о практических разработках сигнализаторов и анализаторов состава атмосферы.

Прежде всего, рассмотрена физическая модель влияния влажности на проводимость пленок диоксида олова и на адсорбционный отклик сенсора. Предполагали, что адсорбция одной молекулы воды приводит к нейтрализации одного отрицательно заряженного иона кислорода. Тогда проводимость сенсора  $G_0$  в чистом воздухе будет увеличиваться с ростом уровня влажности, при этом приращение проводимости  $\Delta G_c$ , обусловленное воздействием восстановительного газа, может не зависеть от влажности. Адсорбционный отклик  $\Delta G_c/G_0$  будет снижаться за счет увеличения  $G_0$ .

Далее были экспериментально изучены электрические и газочувствительные

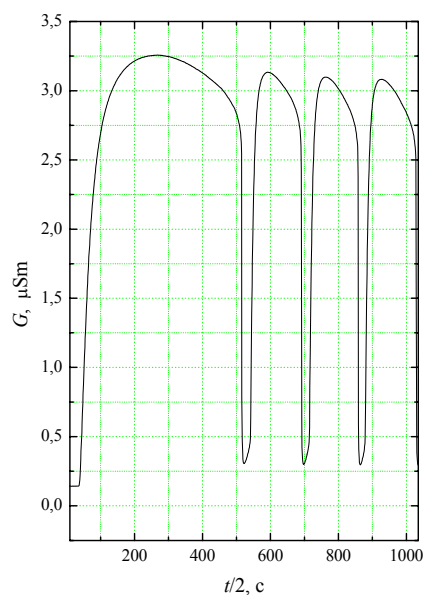


Рис. 5. Профиль проводимости - время сенсора при  $T=530$  К в смеси 145 ppm СО + воздух.

характеристики пленок в зависимости от уровня влажности при воздействии различных газов: метана, водорода, монооксида углерода.

Исследования показали, что значения проводимости тонких пленок в чистом воздухе  $G_0$  и при воздействии метана  $G_c$ , соответственно, зависят от уровня влажности по закону, близкому к линейному, т.е. параметр  $m \cong 1$ . Приращение проводимости сенсора  $\Delta G_c$  под действием метана практически не зависит от абсолютной влажности газовой смеси  $q$ , а с ростом концентрации метана изменение проводимости увеличивается, как и следует из полученных выражений:  $\Delta G_c \sim C_{CH_4}^{0.63}$ . Таким образом, в диапазоне изменения  $q$  от 3.18 до 19.1 г/м<sup>3</sup> экспериментально установленные закономерности в чистом воздухе и при воздействии метана согласуются с модельными представлениями о влиянии влажности на проводимость сенсора.

Систематические исследования адсорбционного отклика на водород резистивных сенсоров на основе диоксида олова в условиях изменяющейся влажности были выполнены впервые, т.к. в литературе такие данные отсутствуют. В табл. 1 представлены результаты для образцов из двух партий. Снижение плотности кислорода на поверхности SnO<sub>2</sub> при увеличении относительной влажности от 15 до 52 % способствует уменьшению, как приращения проводимости  $\Delta G_c$ , так и адсорбционного отклика на водород  $\Delta G_c/G_0$ . Удивительно, что в условиях высокой влажности 90 % значения  $\Delta G_c$  и  $\Delta G_c/G_0$  вновь возрастали.

Табл. 1. Зависимости от уровня влажности проводимости сенсора в чистом воздухе  $G_0$ , приращения проводимости  $\Delta G_c$  и отклика  $\Delta G_c/G_0$  (при воздействии 200 ppm H<sub>2</sub>) для образцов из двух партий. Рабочая температура сенсоров 623 К.

| $RH, \%$ | $q, \text{ г/м}^3$ | № образца | $G_0, \text{ мкСм}$ | $\Delta G_c, \text{ мкСм}$ | $\Delta G_c/G_0, \text{ отн. ед.}$ |
|----------|--------------------|-----------|---------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 15       | 3.49               | 108(2)    | $1.25 \pm 0.01$     | $54.9 \pm 5.5$             | $44.1 \pm 4.8$                     |
|          |                    | 110(1)    | $0.292 \pm 0.003$   | $32.9 \pm 3.3$             | $113.4 \pm 12.5$                   |
| 52       | 11.85              | 108(2)    | $4.92 \pm 0.05$     | $41.8 \pm 4.2$             | $8.49 \pm 0.93$                    |
|          |                    | 110(1)    | $0.614 \pm 0.006$   | $20.1 \pm 2.0$             | $32.9 \pm 3.4$                     |
| 90       | 20.9               | 108(2)    | $3.93 \pm 0.03$     | $50.7 \pm 5.1$             | $12.9 \pm 1.4$                     |
|          |                    | 110(1)    | $0.710 \pm 0.007$   | $24.7 \pm 2.5$             | $34.8 \pm 3.8$                     |

При увеличении влажности за счет роста температуры окружающей среды проводимость в чистом воздухе растет,  $\Delta G_c$  меняется сложным образом: минимум наблюдается при 296 К, а максимальные значения – при высоких температурах 306-320 К. Данные при 267-284 К занимают промежуточное положение.

При воздействии СО не только проводимость  $G_0$  в чистом воздухе, но и приращение проводимости  $\Delta G_c$  монотонно растут во всем диапазоне увеличения влажности и температуры окружающей среды. При этом адсорбционный отклик  $\Delta G_c/G_0$  снижается за счет опережающего роста  $G_0$ .

Очевидно, что влияние влажности на проводимость сенсора при воздействии водорода и СО не может быть описано предложенной моделью. В качестве предварительного объяснения увеличения  $\Delta G_c$  при повышенной влажности можно предположить возможность взаимодействия этих газов с отрицательно заряженными группами  $\text{OH}^-$  с образованием воды, десорбирующейся с поверхности полупроводника. С другой стороны, в этих условиях возможно затруднение десорбции воды, образующейся в результате окисления водорода.

С целью снижения потребляемой мощности, повышения селективности детектирования газов (в том числе по отношению к парам воды) сенсоров из диоксида олова и для устранения колебаний проводимости пленок при воздействии СО далее в работе были изучены характеристики пленок в режиме термоциклирования с различными температурами и длительностями циклов нагрева и охлаждения. Исследованы профили проводимость-время (ППВ) тонкопленочных сенсоров для различных типов газов. Основное внимание было уделено режимам термоциклирования с малыми длительностями нагрева и охлаждения. Для примера на рис. 6 сопоставлены ППВ сенсора в чистом воздухе (кривые 1) и при воздействии  $\text{H}_2$ , СО и ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  при термоциклировании в следующем режиме: три ступени нагрева до температур 470, 570, 670 К длительностью по 2 с и охлаждение до 370 К в течение 4 с.

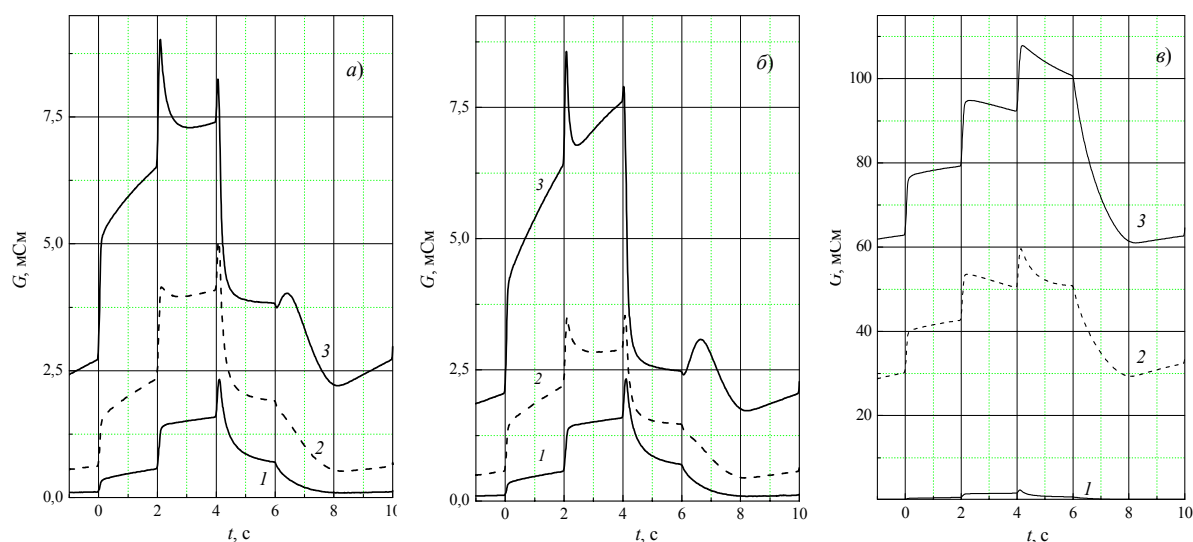


Рис. 6. ППВ сенсора №108(2) в режиме импульсного нагрева в чистом воздухе (кривые 1) и в газозвушных смесях (кривые 2, 3): а –  $\text{H}_2$ , б – СО, в –  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Концентрация газов, ppm: 2 – 300, 3 – 1000.

Рост проводимости в цикле нагрева и снижение при охлаждении на рис. 6 (кривые 1) обусловлены тем, что при термоциклировании на границе твердое тело – газ создаются неравновесные условия. В каждый момент времени на поверхности диоксида олова устанавливается некоторое квазиравновесное соотношение между плотностями хемосорбированного кислорода в молекулярной и атомарной формах и воды, адсорбированной в виде групп  $\text{OH}$ . Снижение проводимости в цикле нагрева при установившейся максимальной температуре обусловлено, по-видимому, частичной десорбцией гидроксильных групп. Рост проводимости в первоначальный момент в цикле охлаждения (рис. 6 а, б, кривые 1) обусловлен адсорбцией воды, либо снижением плотности ионов атомарного кислорода.

При воздействии всех изученных газов наблюдается увеличение проводимости, как в

циклах нагрева, так и в цикле охлаждения, причем форма ППВ существенно зависит от типа газа. Это различие определяется особенностями реакций, происходящих на поверхности диоксида олова при адсорбции  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ , и может быть использовано для селективного детектирования составляющих газовых смесей.

Далее были изучены характеристики сенсоров в режиме термоциклирования в зависимости от влажности и температуры окружающей среды. Показано, что импульсный нагрев до повышенных температур 670-720 К позволяет снизить, но не устранить полностью влияние влажности на параметры сенсоров. В различных изученных режимах термоциклирования сохраняются основные качественные закономерности, наблюдаемые при детектировании водорода, монооксида углерода и метана в условиях изменяющейся влажности для образцов при постоянном нагреве. Дело в том, что согласно литературным данным [2] десорбция гидроксильных групп с поверхности диоксида олова имеет место вплоть до 800 К, причем этот процесс достаточно инерционный. Использование таких высоких температур в термоциклах с длительностью менее 10 с может снизить срок службы тонкопленочных сенсоров. Поэтому целесообразен поиск других подходов для стабилизации параметров датчиков при эксплуатации.

Исследования показали, что степень зависимости проводимости сенсоров от влажности при разных температурах в термоциклах существенно различается. Следовательно, на основе сопоставления значений  $G_c$  при низких и высоких температурах в термоциклах возможно задание алгоритма обработки данных для разделения вкладов газа и влажности в измеряемые величины проводимости и корректировки показаний газоанализаторов. Этот подход применялся при разработке мультигазового сенсора.

Другим способом повышения селективности газоанализаторов является применение мультисенсорных систем, содержащих цепочки сенсоров с различной чувствительностью к разным компонентам газовой смеси. Этот метод был успешно опробован при исследовании пары чувствительных элементов, один из которых служит датчиком влажности. В качестве последнего применяли пленку  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  без нанесенного платинового катализатора. Проводимость пленки не изменяется при воздействии  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ , незначительно растет при воздействии  $\text{H}_2$ , но хорошо отслеживает изменение влажности.

Последний подраздел данной главы посвящен краткому описанию разработанных сигнализаторов водорода для использования в водородной энергетике, анализаторов метана для нефтяной, газовой и угольной отраслей, а также пожарных извещателей.

**В заключении** диссертации сформулированы основные результаты диссертационной работы.

1. Установлены зависимости электрических и газочувствительных характеристик тонких пленок диоксида олова от их состава, структуры и условий получения, что позволило выявить механизм проводимости, основные процессы, происходящие при воздействии газов, и оптимизировать режимы формирования слоев, предназначенных для получения газовых сенсоров. Предложен способ повышения чувствительности сенсоров путем двукратного нанесения дисперсной каталитической платины.
2. Предложена физическая модель резистивного тонкопленочного сенсора. Получены аналитические выражения, описывающие отклик на воздействие восстановительного газа в зависимости от температуры, парциального давления газа, концентрации



- донорной примеси в пленке  $\text{SnO}_2$ , от времени после начала действия газа и от влажности атмосферы.
3. Исследованы температурные зависимости характеристик сенсоров. Определены интервалы температур, при которых основной вклад в формирование отклика вносят взаимодействия водорода и метана с молекулярными или атомарными ионами кислорода на поверхности  $\text{SnO}_2$ . Установлены оптимальные рабочие температуры для сенсоров различных газов.
  4. Изучена кинетика адсорбционных откликов на воздействие  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ . На основе временных зависимостей отклика сенсора впервые выполнены оценки энергии активации десорбции  $E_{des}$  продуктов окисления водорода и метана. Кроме того, для метана определена энергия активации адсорбции  $E_{ads} \cong 1.25$  эВ.
  5. При воздействии монооксида углерода обнаружены аномальные температурные и концентрационные зависимости величины и времени отклика тонкопленочных сенсоров, а также колебания проводимости, амплитуда и частота которых зависят от рабочей температуры сенсора и концентрации газа. Высказано предположение, что в области температур 320-490 К существенную роль играет дополнительное взаимодействие  $\text{CO}$  с ионами молекулярного кислорода и гидроксильными группами, адсорбированными на поверхности  $\text{SnO}_2$ .
  6. Проведены теоретические и экспериментальные оценки влияния влажности окружающей среды на характеристики сенсоров. Установлено, что изменение влажности атмосферы является главным источником нестабильности параметров сенсоров в реальных условиях эксплуатации. Основные положения, следующие из модельных представлений о влиянии концентрации паров воды на адсорбционный отклик, подтверждены при экспериментальных исследованиях свойств пленок  $\text{Pt/SnO}_2\text{:Sb}$  при воздействии метана. В случае детектирования водорода и монооксида углерода при увеличении влажности обнаружены особенности, которые связаны с взаимодействием  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с гидроксильными группами на поверхности диоксида олова.
  7. Изучены профили проводимость – время пленок  $\text{SnO}_2$  в режиме термоциклирования в зависимости от температуры и длительности импульсов нагрева и охлаждения, типа и концентрации восстановительного газа, температуры и влажности атмосферы. Показано, что сопоставление значений проводимости сенсоров при различных температурах в режимах многоступенчатого термоциклирования может быть положено в основу алгоритмов обработки результатов для разделения вкладов газов и уровня влажности и для стабилизации показаний газоанализаторов в реальных условиях эксплуатации. Выявлены особенности ППВ при воздействии  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , которые могут быть использованы для селективного детектирования этих газов.
  8. В качестве альтернативного способа снижения влияния влажности на параметры сенсоров предложено применение мультисенсорных цепочек, включающих образцы с пленками без нанесенных Pt- либо Pd-катализаторов, которые могут быть использованы в качестве датчиков влажности.
  9. На основе результатов проведенных исследований разработаны основы микроэлектронной технологии получения газовых сенсоров на базе тонких пленок

SnO<sub>2</sub>. Создан ряд сенсорных устройств: сигнализаторы водорода (в том числе, для применения в водородной энергетике), сигнализаторы метана для нефтяной, газовой и угольной отраслей, а также газовые пожарные извещатели. На пожарный газовый извещатель получены сертификат пожарной безопасности и сертификат соответствия.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Анисимов О.В., Воронков В.П., Катаев Ю.Г., Максимова Н.К., Черников Е.В. Сенсоры газов на основе тонких пленок SnO<sub>2</sub>, легированные иттрием и серебром. // Труды IV Международной конференции “Актуальные проблемы электронного приборостроения” (АПЭП-98).- Новосибирск.- 1998.- т.4.- с.85-88.
2. Анисимов О.В., Воронков В.П., Максимова Н.К., Черников Е.В. Влияние каталитической платины на газочувствительные свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub>(Sb). // Proc. of the third international symposium “Application of the conversion research results for international cooperation” (Sibconvers 99).- Томск.- 1999.- т.2.- с.491-493.
3. Анисимов О.В., Воронков В.П., Максимова Н.К., Пахоруков В.А., Филонов Н.Г., Черников Е.В. Портативный анализатор газовых смесей. // Материалы III Международной научно-практической конференции “Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири” (Сибресурс-99).- Кемерово.- 1999.- с.188-190.
4. Анисимов О.В., Воронков В.П., Максимова Н.К., Черников Е.В. Сенсоры монооксида углерода на основе тонких пленок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb с повышенной стабильностью параметров при длительном хранении и эксплуатации. // Материалы III Международной научно-практической конференции “Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири” (Сибресурс-99).- Кемерово.- 1999.- с.190-191.
5. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Черников Е.В., Филонов Н.Г., Кострубов Ю.В. Влияние сурьмы на электрические и газочувствительные свойства диоксида олова. // Труды V Международной конференции “Актуальные проблемы электронного приборостроения” (АПЭП-2000).- Новосибирск.- 2000.- с.134-136.
6. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г., Черников Е.В., Грицай Э.А. Влияние примесей сурьмы и скандия на свойства тонких газочувствительных пленок диоксида олова. // Материалы Восьмой международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах».- Кемерово.- 2001.-т.2.- с.282-283.
7. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г., Черников Е.В. Влияние условий катодного напыления на газочувствительные свойства пленок диоксида олова. // Материалы III школы-семинара молодых ученых “Современные проблемы физики и технологии”.- Томск.- 2002.- с.53-55.
8. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г., Хлудкова Л.С., Черников Е.В. Особенности электрических и газочувствительных характеристик полученных катодным напылением тонких плёнок диоксида олова. // Сенсор.- 2003.- №1.- С. 35-44.
9. Anisimov O.V., Maksimova N.K., Filonov N.G., Khludkova L.S., Chernikov E.V. Peculiarities of Response to CO of Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb Thin Films. // Proc. of XVII International Meeting on Chemical Sensors (Eurosensors XVII), Guimaraes, Portugal, September 21-24, 2003. P.890-893.
10. Anisimov O.V., Maksimova N.K., Mazalov S.M., Chernikov E.V. Peculiarities of Response to CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> of Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb Thin Films. // Proc. of 10th International Meeting on Chemical

Sensors (IMCS-10), Tsukuba, Japan, July 11-14, 2004. P.688-689.

11. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г., Хлудкова Л.С., Черников Е.В. Особенности отклика тонких плёнок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb на воздействие СО. // Журнал физической химии.- 2004.- т.78, №10.- С.1907-1912.
12. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Неткачев Д.В., Черников Е.В. Влияние режимов ВЧ магнетронного напыления на свойства тонких пленок диоксида олова. // Материалы V школы-семинара молодых ученых “Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития”.- Томск.- 2004.- с.106-107.
13. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Мазалов С.М., Черников Е.В. Особенности кинетики отклика сенсоров H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> на основе тонких пленок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb. // Материалы V школы-семинара молодых ученых “Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития”.- Томск.- 2004.- с.98-99.
14. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Черных Р.В., Черников Е.В. Влияние температуры и влажности окружающей среды на газочувствительные свойства сенсоров метана. // Материалы V школы-семинара молодых ученых “Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития”.- Томск.- 2004.- С.114-115.
15. Anisimov O.V., Maksimova N.K., Schogol S.S., Chernykh R.V., Chernikov E.V. Study sensing properties to CH<sub>4</sub> of Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb thin films gas sensor in pulsing mode. // IEEE Intern. Siberian Conf. on Control and Communications. Russia, Tomsk, October 21-22, 2005. P. 63-67.
16. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В. Исследование отклика тонкопленочного сенсора на основе оксида олова в импульсном режиме для различных газов. // Известия вузов. Физика.– 2006.– № 3.– С.186-187.
17. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Мазалов С.М., Черников Е.В. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова. // ФТП.- 2006- т.40. Вып.6.- С. 724–729.
18. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В., Сергейченко Н. В. Влияние влажности на свойства сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb в режимах постоянного и импульсного нагрева. // Материалы девятой конференции “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V”. -Томск.- 2006.– С. 504-507.
19. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В. Характеристики тонких пленок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb в режиме импульсного нагрева при воздействии ряда восстановительных газов. // Материалы девятой конференции “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V”. -Томск.- 2006.– С. 557-560.

#### Список цитируемой литературы

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. - М.: Наука, 1991. – 327 с.
2. McAleer J.F., Moseley P.T. Tin dioxide gas sensors. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1987. - V. 83. - P.1323 - 1346.