

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ H<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y и Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y**

С.В. Ким, А.В. 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: [thestimas@mail.ru](mailto:thestimas@mail.ru)

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF CHARACTERISTICS OF THE HYDROGEN  
SENSORS BASED ON THIN FILMS OF Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y и Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y**

S.V. Kim, A.V. Almaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Gaman

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

E-mail: [thestimas@mail.ru](mailto:thestimas@mail.ru)

***Abstract.** The results of research of the temperature dependences of resistance and response of the hydrogen sensors based on the thin films of Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y and Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y are presented in this work. The catalytic layers Pt/Pd/Au lead to high sensitivity of sensors to exposure of hydrogen. The range of operating temperatures of the hydrogen sensors is 600 – 720 K.*

Необходимость разработки сенсоров низких концентраций газов отличающихся высокой чувствительностью и быстродействием стимулирует интерес к исследованиям новых сенсоров на основе тонких плёнок металлооксидных полупроводников. Газовая чувствительность таких приборов основана на явлении обратимой хемосорбции газов на поверхность полупроводника. В настоящей работе на примере тонких пленок диоксида олова исследованы температурные зависимости сопротивления и отклика на воздействие водорода.

В атмосфере воздуха, атомы и молекулы кислорода активно хемосорбируются на поверхность SnO<sub>2</sub>, в результате чего в приповерхностной области полупроводника генерируется область пространственного заряда ОПЗ [1]. При помещении сенсора в газовую смесь содержащую водород, происходит его взаимодействие с ранее хемосорбированным кислородом, ведущие к уменьшению ширины ОПЗ. Изменения ОПЗ при воздействии газов определяют проводимость сенсоров.

Для повышения эффективности работы сенсоров, плёнки SnO<sub>2</sub> модифицируют добавками металлов на поверхности и в объеме. В качестве объекта исследований были выбраны сенсоры на основе тонких пленок Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y и Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y. Сурьма является мелкой донорной примесью и позволяет снизить рабочее сопротивление плёнок до 0,1-10 МОм. Добавки благородных металлов на поверхности SnO<sub>2</sub> играют роль катализаторов реакций, имеющих места при хемосорбции газов [2]. Согласно литературным данным [3], тройной катализатор Pt/Pd/Au обеспечивает высокий отклик на восстановительные газы. Сенсоры с добавками Au на поверхности демонстрируют быстродействие при воздействии H<sub>2</sub> на уровне нескольких секунд [4]. Кроме того, отмечается [2], что нанесение Au на поверхность SnO<sub>2</sub> обеспечивает селективность к водороду в присутствии CO и CH<sub>4</sub>.

Добавки в объеме в большей мере контролируют сопротивление, микроструктуру и дрейф характеристик сенсоров при испытаниях. Добавка Ag, как на поверхности, так и в объеме пленок SnO<sub>2</sub> способствует возрастанию чувствительности пленок и снижению рабочей температуры сенсоров [5]. По предварительным данным добавки Y препятствуют дрейфу характеристик сенсоров при длительных испытаниях. Таким образом, сенсоры на основе тонких пленок Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y и Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y должны обладать высокой чувствительностью к водороду, быстродействием и вместе с этим стабильностью при длительных испытаниях.

Пленки SnO<sub>2</sub> 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  $S_{Ag}/S_{Sn}=3 \cdot 10^{-3}$  и  $S_Y/S_{Sn}=3 \cdot 10^{-3}$ . Готовые образцы подвергали отжигу при  $T_{отж}=723$  К.

В таблице 1 сопоставлены основные электрофизические и газочувствительные параметры сенсоров на основе различных материалов. Плёнки Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y отличаются высоким сопротивлением  $R_0$  в атмосфере чистого воздуха во всей области температур  $T$  (рис. 1). Такое поведение обусловлено влиянием катализаторов, особенно Pt и Pd. Ранее в наших и в работах других авторов было показано, что такие катализаторы стимулируют хемосорбцию кислорода на поверхность SnO<sub>2</sub>, в результате чего растет сопротивление образцов и отклик на воздействие газов [1–3]. Золото по своим каталитическим свойствам уступает Pt и Pd, поэтому образцы Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y обладают низким сопротивлением.

При повышении  $T$  от комнатной температуры до 500 К  $R_0$   $\ln R_0$  образцов на основе Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y падает за счет ионизации мелких и глубоких донорных уровней в объеме пленок. Для этого материала в области низких температур имеются два линейных участка, которые могут быть аппроксимированы кривыми Аррениуса. Каждому участку соответствует энергия активации  $\Delta E_a$ , величина которой зависит от типа добавок в объеме и на поверхности пленок SnO<sub>2</sub> [1]. В области температур 300 – 370 К  $\Delta E_{a1}=0,47$  эВ, а в области 370 – 670 К  $\Delta E_{a2}=0,63$  эВ. На температурной зависимости сопротивления образцов на основе плёнок Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y имеется один участок спада  $\ln R_0$  в области температур 300-470 К с энергией активации  $\Delta E_{a1}=0,41$  эВ.

Таблица 1

Параметры сенсоров:  $R_0$  при  $T=300$  К; энергии активации проводимости  $\Delta E_{a1}$ ,  $\Delta E_{a2}$ ; температура максимального отклика  $T_{MAX}$ ; отклик сенсора на воздействие 100 ppm H<sub>2</sub> при  $T=T_{MAX}$

Материал сенсоров	$R_0$ , кОм	$\Delta E_{a1}$ , эВ	$\Delta E_{a2}$ , эВ	$T_{MAX}$ , К	$G_H/G_0$
Au/SnO <sub>2</sub> :Sb,Ag,Y	37,1	0,41	-	773	6,7
Pt/Pd/Au/SnO <sub>2</sub> :Sb,Ag,Y	$2.9 \cdot 10^3$	0,47	0,63	723	12

При дальнейшем повышении  $T$  до 723 К для сенсоров на основе Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y и до 773 К для сенсоров на основе Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y наблюдается рост сопротивления пленок за счет увеличения поверхностной плотности хемосорбированного кислорода в форме O<sup>-</sup> [1]. Такой вид зависимости  $\ln R_0$  от  $1000/T$  проявляется как для тонких, так и для толстых пленок SnO<sub>2</sub>, независимо от технологии получения

пленок SnO<sub>2</sub> и типа добавок. Стоит отметить, что, как правило, именно в той области температур сенсоры обладают высокой чувствительностью к газам.

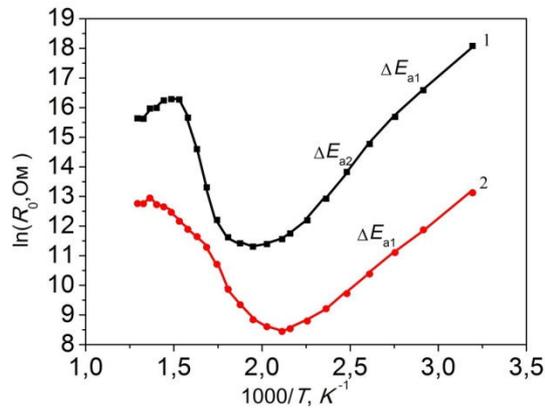


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления сенсоров Pt/Pd/Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y – кр.1 и Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y – кр.2

Температурная зависимость отклика характеризуется наличием максимума при температуре  $T_{MAX}$ . Наличие этого максимума обусловлено максимальной поверхностной плотностью хемосорбированного кислорода, который является центром адсорбции для водорода. В таблице 1 сопоставлены значения  $T_{MAX}$  и отклика на 100 ppm водорода при этой же температуре. Откликом называется отношение проводимости при воздействии газа  $G_H$  и в атмосфере чистого воздуха  $G_0$ . Сенсоры с тройным катализатором на поверхности Pt/Pd/Au демонстрируют пониженное значение  $T_{MAX}$  и высокой отклик. В качестве рабочей температуры сенсоров при детектировании H<sub>2</sub> необходимо выбрать  $T < T_{отж}$ , в случае работы сенсора при  $T > T_{отж}$  происходит изменение микроструктуры пленок SnO<sub>2</sub>, что ведет к нестабильности параметров приборов. В качестве интервала рабочих температур целесообразнее выбирать диапазон от 600 до 720 K.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Издательство НТЛ, 2012. – 112 с.
2. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А., и др. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // ФТП. – 2012. – Т.46. – №.6 – С.820–828.
3. Toshio Itoh, Ichiro Matsubara, Masahiro Kadosak, et al. Effects of high-humidity aging on platinum, palladium, and gold loaded tin oxide—volatile organic compound sensors // Sensors. – 2010. – V.10. – P.6513–6521.
4. Ying Wang, Zhenting Zhao, Yongjiao Sun, et al. Fabrication and gas sensing properties of Au-loaded SnO<sub>2</sub> composite nanoparticles for highly sensitive hydrogen detection // Sensors and Actuators B. –V.240. – 2017. – P.664–673.
5. Korotcenkov G., Cho B.K., Gulina L.B., Tolstoy V.P. Gas sensor application of Ag nanoclusters synthesized by SILD method // Sensors and Actuators B. – V.166 – 167. – 2012. – P.402 – 410.