С.И.Рембеза, Т.В.Свистова, О.И.Борсякова
Воронежский технический университет
Е.С.Рембеза
Воронежский университет

УДК 534.242; 658.5:535

ПОВЫШЕНИЕ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ВОДОРОДУ ПЛЕНОК SnO_2 ПРИ ИХ ЛЕГИРОВАНИИ ПАЛЛАДИЕМ

Чувствительность и эффективность работы сенсорных датчиков в газоанализаторах с использованием диоксида олова, действующих на принципе модуляции приповерхностной области пространственного заряда и изменений электросопротивления пленки при адсорбции молекул газов, в значительной мере зависит от размеров зерен и наличия примесей благородных металлов. Исследования влияния примесей, проведенные в лабораторных условиях, позволили установить зависимость снижения поверхностного сопротивления пленок от температуры и механизм данного явления.

The sensitiveness and effectiveness of sensors in gas analyzers, which use tin dioxide and function on the principle of a near-surface area of spatial charge and changes of electric resistance of a film while adsorbing molecules of gases, largely depend on grain size and the presence of admixtures of noble metals. The research of the influence of admixtures on hydrogen, conducted in laboratory conditions, have established dependence of film surface resistance on the function of temperature and a mechanism of the given phenomenon.

Оксиды металлов находят все более широкое применение в технике и электронике в виде полученных по различным методикам керамики, спеченных слоев и пленок. В частности, диоксид олова интенсивно применяется в виде чувствительных элементов сенсоров для определения различных газов в атмосферном воздухе [1]. Принцип действия этих сенсоров основан на модуляции приповерхностной области пространственного заряда и изменений электросопротивления пленки диоксида олова при ад-

сорбции молекул газов. Уменьшение размеров зерен в поликристаллической пленке повышает газовую чувствительность и эффективность работы датчика газа. Известно, что примеси благородных металлов (палладия, платины) в малых количествах также эффективно улучшают газочувствительные свойства пленок SnO_2 [2].

Целью настоящей работы является изучение влияния примесей палладия на газовую чувствительность пленок SnO_2 к водороду.

Пленки SnO_2 получали методом ионно-лучевого распыления оловянной мишени на установке, созданной на основе вакуумного напылительного поста УВН-2Н. Распыление производилось на стеклянные подложки в среде Ar (примерно 25 %) и O_2 (75 %) при следующих режимах работы: давление аргона в камере 0,66-1,0 Па, ток плазмы 15 А при напряжении 2 кВ, ток накала катода 35-50 А при напряжении 5-10 В, расстояние между мишенью и подложкой 5-10 см. Фазовый состав пленок определялся рентгеновским методом на приборе ДРОН-4 по стандартной методике. Размер зерна поликристаллов оценивался по формуле Шеррера в соответствии с полушириной дифракционных линий. Толщина пленок определялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составляла 1-1,5 мкм. Поверхностное сопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом с помощью установки ЦИУС-1.

Образцы SnO_2 легировали палладием с разным процентным содержанием (0,5-3,0 % по массе) нанесением расчетного количества водного раствора соли $PdCl_2$ на холодную подложку. Затем образцы подвергали сушке при температуре 100 °С в течение 20-30 мин и отжигу на воздухе при температуре 500 °С в течение 4 ч. Для стабилизации электрических параметров нелегированных пленок SnO_2 также проводили отжиг при температуре 500 °С в течение 4 ч.

По результатам рентгенодифракционного анализа установлено, что нелегированные пленки диоксида олова содержат только фазу SnO_2, а легированные – фазы SnO_2 и PdSn. Из фазового анализа пленок можно заключить, что в результате легирования примесь палладия проникает в объем пленки SnO_2 и образует химическое соединение PdSn. Не исключено, что часть палладия может преципитироваться в объеме и на поверхности пленки в виде металлических частиц или кластеров. Средние размеры зерен поликристаллов по формуле Шеррера около 35 нм, что позволяет считать исследуемые пленки мелкокристаллическими ($D < 50$ нм).

Измерения поверхностного сопротивления нелегированных пленок SnO_2 дают значения порядка 10^5 Ом/мм^2 Легирование палладием образцов SnO_2 приводит к уменьшению поверхностного сопротивления пленок до 10^4 Ом/мм^2. Как видно из рис.1, температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок SnO_2, как легированных, так и нелегированных, носит полупроводниковый характер. Поверхностное сопротивление с ростом температуры монотонно падает во всем интервале от 20 до 400 °С.

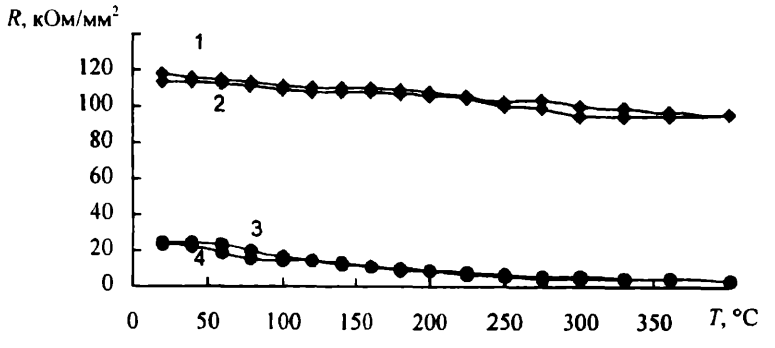


Рис. 1 Температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок SnO_2

1 и 2 – нелегированных; 3 и 4 – легированных Pd (3,0 % по массе); 1 и 3 – нагрев; 2 и 4 – охлаждение

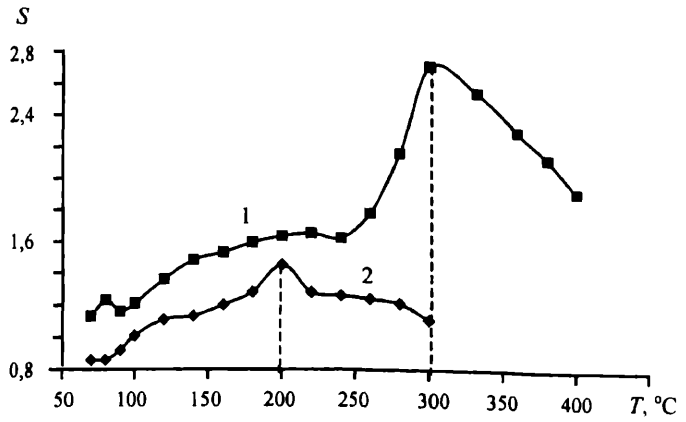


Рис.2. Температурная зависимость газовой чувствительности пленок диоксида олова S в потоке водорода

– нелегированная пленка SnO_2; 2 – пленка SnO_2, легированная палладием (1,5 % по массе)

Газовая чувствительность пленок SnO_2 определялась по общепринятой методике [3] как отношение $S = R_В/R_Г$ (здесь $R_Г$ – сопротивление пленки при наличии газа в воздухе; $R_В$ – сопротивление пленки в воздухе без примеси газа), а сопротивление пленок SnO_2 – четырехзондовым методом при внешнем подогреве подложек в широком интервале температур (100-400 °С). Измерялись также статические характеристики газовой чувствительности к водороду пленок SnO_2, нелегированных и легированных палладием.

Температурная зависимость газовой чувствительности измерялась в потоке водорода 0,5 моль/ч. Из эксперимента следует, что нелегированные пленки SnO_2 обладают максимальной газовой чувствительностью к водороду при $T = 300$ °С. Легирование палладием позволяет снизить температуру максимальной чувствительности к водороду до 200 °С (рис.2).

Влияние примеси палладия можно объяснить двумя механизмами: 1) каталитическим снижением порога реакции газа с молекулами кислорода, адсорбированными приповерхностными дефектами; 2) возникновением дополнительных областей пространственного заряда вблизи кластеров палладия [4]. В результате действия первого механизма снижается температура максимальной газовой чувствительности, а второй приводит к увеличению газовой чувствительности. Так как в нашем случае в результате легирования пленок SnO_2 примесью палладия снижается максимальная температура газовой чувствительности, то, по-видимому, мы наблюдаем действие первого механизма.

Легирование пленок SnO_2 палладием с разным процентным содержанием показало, что добавки палладия снижают поверхностное сопротивление пленок SnO_2. Легирование пленок SnO_2 палладием до 3 % по массе приводит к понижению температуры максимальной газовой чувствительности к водороду до 200 °С. Влияние легирования на величину газовой чувствительности пленок неоднозначно и требует дополнительного исследования. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы «Разработка технологии опытного производства универсальных датчиков токсичных и взрывоопасных газов» и гранта Министерства образования РФ ТОО-1.5-3213.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бутурлин А.И.* Полупроводниковые датчики на основе металлооксидных полупроводников / А.И.Бутурлин, Г.А.Габузян, Н.А.Голованов и др. // Зарубежная электронная техника. 1983. № 10.

2. *Papadopoulos C.A., Avaritsiotis J.N.* A model for the gas sensing proporties of tin oxide thin films with surface catalysts // Sensors and Actuators. 1995. Vol. 28.

3. *Watson J. Ihokura K.* The tin dioxide gas sensor // G.S.V Coles. Meas. Sci. Technol. 1993. № 4.

4. *Matsushima S., Teraoka Y., Miura N. and Yamazoe N.* Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide in Tin Dioxide-Based Gas Sensors // Appl. Phys. 1988. Vol.27.