

03:05

Влияние водорода на проводимость Ag–Pd толсто пленочных резисторов

© В.А. Александров, Д.Г. Калужный, Е.В. Александрович

Институт механики УрО РАН, Ижевск

E-mail: ava@udman.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2012 г.

Обнаружены снижение сопротивления Ag–Pd толсто пленочных резисторов и изменение типа проводимости их поверхности при нагревании в потоке водорода в интервале температур от 50 до 100°C и гидрировании в электролите при комнатной температуре, обусловленные восстановлением Pd водородом из PdO, находящегося в материале резисторов. В электролите снижение сопротивления этих резисторов начинает происходить с момента включения тока.

В наших работах [1–3] были исследованы фотогальванические эффекты при импульсном лазерном воздействии в Ag–Pd толсто пленочных резисторах и обнаружен быстрый электрический отклик на воздействие лазерного импульса. Функциональный материал этих резисторов состоит из частиц сплава Ag–Pd и оксида палладия PdO [4]. Из-за высокой температуры обработки на воздухе наружная поверхность резистивной пленки содержит PdO, тонкий слой которого образуется и на поверхности частиц сплава Ag–Pd. Так как Ag–Pd является металлом, а PdO — полупроводником *p*-типа, то при формировании резистора на его поверхности создается множество наноразмерных областей с переходными слоями металл–полупроводник, обладающих свойством барьера Шоттки. Соответственно поверхность Ag–Pd толсто пленочного резистора может иметь свойства, аналогичные свойствам фотодиодов Шоттки, что и обуславливает их быстрое действие фотоэлектрического отклика. Наличие PdO на поверхности Ag–Pd толсто пленочных резисторов подтверждается и тем, что автором обнаружено возникновение на их поверхности термоэдс фононного увлечения (эффект Гуревича Л.Э. [5]). Так, если подвести конусообразный конец нагретого медного электрода к поверхности Ag–Pd толсто пленочного резистора, находящегося при комнатной температуре, то между мед-

ным электродом и любым электродом резистора возникает термоэдс. Отрицательный знак этой термоэдс на нагретом электроде указывает на проводимость *p*-типа поверхности резистора [6].

Целью данной работы являлось исследование влияния водорода на проводящие свойства Ag–Pd толсто пленочных резисторов, так как при реакции PdO с водородом может восстанавливаться Pd. Это свойство PdO может использоваться, например, для изготовления резистивных датчиков водорода [7].

В экспериментах проводили нагревание резисторов в потоке молекулярного водорода и их электролитическое гидрирование в слабом растворе серной кислоты. В данной работе использовались резисторы, изготовленные из резистивных паст ПР-100 и ПР-500. Сопротивление резисторов из ПР-100 составляло $\sim 60 \Omega$, их описание приведено в [1]. Резисторы, изготовленные из пасты ПР-500, в состав которой входили Ag_2O — 15.2 wt.%, Pd — 19.3 wt.% и стекло C-660a — 65.5 wt.%, имели сопротивление $\sim 300 \Omega$, размер их резистивной пленки составлял $2 \times 2 \text{ mm}$.

Нагревание резисторов в потоке водорода осуществляли в медной кювете в виде стакана, температуру в которой контролировали с помощью термпары. Резисторы прижимали ко дну кюветы подложкой вниз через фторопластовую шайбу, в которой было выполнено отверстие диаметром 6 mm для подачи водорода к поверхности резистивной пленки. В качестве источника водорода использовали электролитический генератор, который давал поток водорода $\sim 5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Для измерения сопротивления резисторов их подключали к цифровому вольтметру В7-27 или в электрическую схему, показанную на вставке рис. 1. Электрическое напряжение с электродов резистора подавали на вход *Y* самописца Н307/1 с блоком временной развертки на входе *X*. Так же осуществляли запись кривой изменения сопротивления резисторов от температуры.

На рис. 1 приведены кривые изменения сопротивления при нагревании в потоке водорода резисторов, изготовленных из пасты ПР-100. Как видно из рисунка, снижение сопротивления резисторов происходит в интервале относительно невысоких температур от 65 до 90°C. Установлено, что при этом проводимость поверхности резисторов изменяется с *p*-типа на *n*-тип.

Тип проводимости поверхности резисторов определяли по знаку термоэдс фоновонного увлечения между одним из электродов резистора

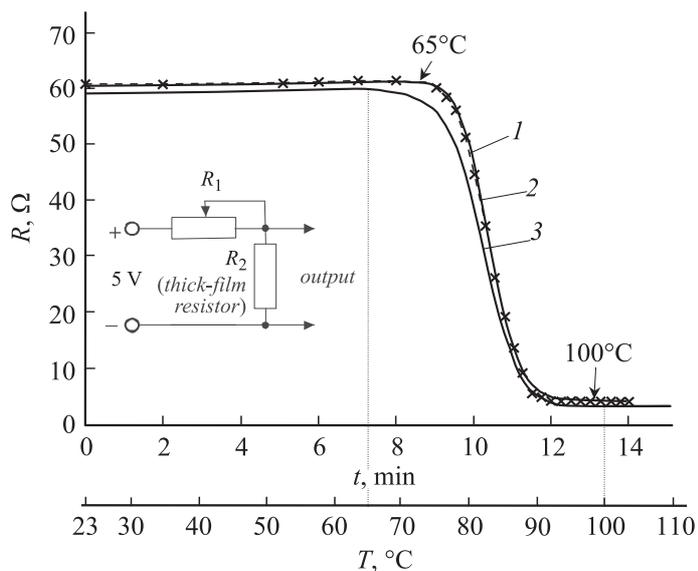


Рис. 1. Изменение сопротивления Ag–Pd толсто пленочных резисторов из пасты ПР-100 в процессе нагрева в потоке водорода: 1 — измеренные значения сопротивления через определенные интервалы времени, 2 и 3 — кривые изменения сопротивления в зависимости от времени и температуры.

и подведенным к его поверхности нагретым до температуры 250°C медным электродом. Перед экспериментом термоэдс увлечения на поверхности резистора составляла $19\text{--}20 \text{ mV}$ со знаком (–) на горячем электроде, что соответствовало проводимости p -типа его поверхности. После же реакции с водородом сопротивление резистора снизилось до 2.8Ω , а термоэдс увлечения составила 1 mV со знаком (+) на горячем электроде, что указывает на изменение проводимости поверхности резистора на n -тип или на металлическую проводимость.

Электролитическое гидрирование резисторов из ПР-100 сначала осуществляли, погружая в емкость ($34 \times 20 \times 16 \text{ mm}$) с электролитом анод из нержавеющей стали размером ($30 \times 14 \times 0.1 \text{ mm}$) и резистор в качестве катода на расстоянии 30 mm друг от друга. Электролит представлял собой раствор серной кислоты в дистиллированной воде

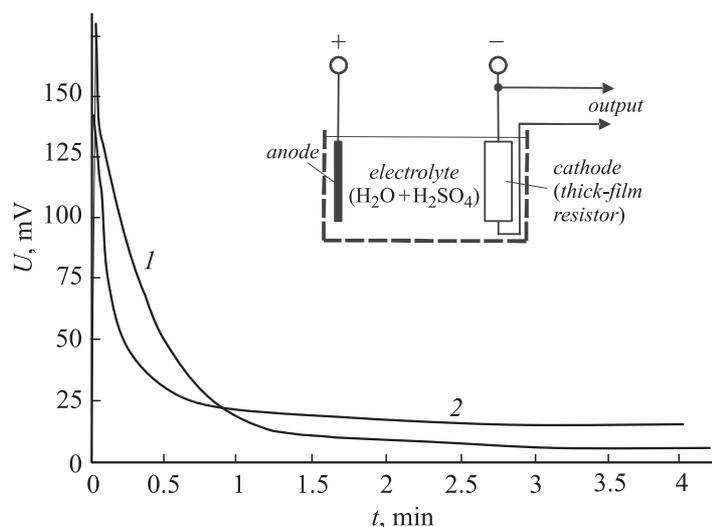


Рис. 2. Изменение напряжения на электродах резисторов из ПР-100 в процессе катодного электролитического наводороживания резистора: *1* — с защищенными электродами, *2* — с выделенным участком резистивной пленки.

плотностью $\rho = 1.01 \text{ g/cm}^3$. Источник тока подключали к аноду и одному из электродов резистора. Напряжение с электродов резистора подавали на вход *Y* самописца (вставка на рис. 2).

На рис. 2 показаны кривые изменения падения напряжения на электродах резисторов в процессе их катодного гидрирования при комнатной температуре. Кривая *1* записана для резистора, у которого были защищены от воздействия электролита с помощью цапон-лака только электроды. Значения сопротивления резистора перед экспериментом и после гидрирования составили соответственно 59.2 и 2.2 Ω . Кривая *2* представляет запись изменения напряжения на резисторе в процессе катодного гидрирования ограниченного участка поверхности размером $4 \times 1.5 \text{ mm}$. Остальная часть поверхности резистора и электроды были защищены цапон-лаком. Значения сопротивления этого резистора перед началом и в конце эксперимента составили 58.0 и 17.5 Ω .

Для определения типа проводимости гидрированных в электролите резисторов снова измеряли термоэдс между электродом резистора и

нагретым до 250°C медным электродом, подведенным к поверхности резистора. Величина термоэдс на поверхности первого резистора при этом составила 0.8 mV со знаком (+) на горячем электроде, что также соответствует металлической проводимости. В случае резистора с выделенным участком, подвергнутым гидрированию, измеренная термоэдс на этом участке также составила 0.8 mV с положительным знаком на горячем электроде, а на участке, который был предварительно защищен, — 19.5 mV с отрицательным знаком на горячем электроде. Такой результат указывает на возможность изменения проводимости локальных участков поверхности резистора гидрированием. При этом выделение отдельных участков может быть осуществлено с помощью фотолитографии.

Чтобы убедиться в том, что изменения проводимости Ag–Pd толсто пленочных резисторов в процессе взаимодействия их поверхности с водородом происходят в результате восстановления водородом Pd из PdO, нами проведены рентгенографические исследования образцов данных резисторов. Восстановление Pd в процессе гидрирования подтверждено исследованиями на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) (излучение — $\text{CuK}\alpha$, длина волны $\lambda = 0.1548 \text{ nm}$). В резисторах, подвергнутых как нагреванию в потоке водорода, так и электролитическому гидрированию, обнаружены линии отражения Pd с ориентациями (111), (200), (220), (222), (311), (400) (PDF 03-065-2867). В первом случае интенсивность линий отражения оказалась значительно выше, что может объясняться большей концентрацией в пленках Pd и, как следствие, меньшим значением сопротивления этого резистора после гидрирования. В исходном резисторе данные линии отражения не найдены.

Дальнейшие эксперименты по электролитическому гидрированию Ag–Pd-резисторов показали, что для изменения проводимости достаточно резисторы погрузить в электролит и подать на их электроды напряжение порядка 100 mV. В этом случае резисторы подключались в схему, указанную на вставке рис. 1. Зависимости изменения сопротивления резисторов при таком бескатодном способе электролитического гидрирования полностью аналогичны кривым, представленным на рис. 2. Это позволяет не только упростить процесс изменения проводимости всей поверхности резисторов или отдельных ее участков в электролите, но и сделать этот процесс управляемым для получения

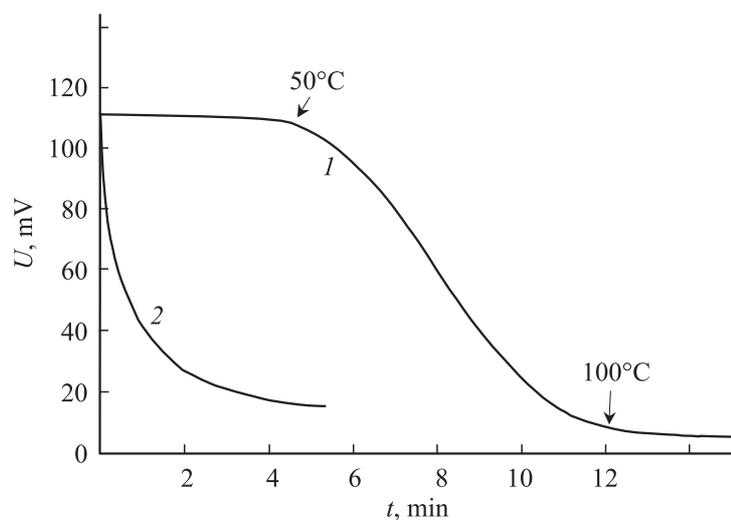


Рис. 3. Изменения напряжения на электродах резисторов из ПР-500 в процессе нагрева в потоке водорода (1) и бескатодного электролитического наводороживания (2).

необходимых значений проводимости поверхности или сопротивления резистора в целом.

Кривые изменения падения напряжения на электродах резисторов из ПР-500 при нагревании в потоке газообразного водорода 1 и бескатодном электролитическом гидрировании 2 показаны на рис. 3. Сопротивления этих резисторов перед экспериментом составляли 330 и 337 Ω , термоэдс увлечения на их поверхности при температуре 250°C горячего электрода со знаком (–) на этом электроде равнялась 28 мВ. После процессов гидрирования сопротивления этих резисторов составили 16 и 47 Ω . Термоэдс увлечения на поверхности первого резистора составила 0.5 мВ со знаком (+) на горячем электроде. На втором резисторе термоэдс увлечения составила 1.5 мВ со знаком (–) на горячем электроде, что указывает на незавершенность восстановительных процессов из-за остановки эксперимента.

Таким образом, проведенными экспериментами установлено снижение сопротивления Ag–Pd толсто пленочных резисторов и соответ-

ственно увеличение проводимости материала этих резисторов при их взаимодействии как с газообразным (молекулярным), так и с атомарным водородом вследствие восстановления водородом Pd из PdO. Чувствительность Ag–Pd толсто пленочных резисторов к газообразному водороду при относительно низких температурах может быть использована для применения этих резисторов в качестве датчиков водорода. А восстановительные процессы на поверхности толсто пленочных резисторов, происходящие при электролитическом бескатодном гидрировании в нормальных условиях, могут быть использованы в технологии изготовления полупроводниковых приборов на основе PdO и, возможно, других оксидов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Список литературы

- [1] Александров В.А., Калюжный Д.Г., Зонов Р.Г. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 14. С. 55–59.
- [2] Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Александров В.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 14. С. 79–87.
- [3] Михеев Г.М., Александров В.А., Саушин А.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 12. С. 16–24.
- [4] Смирнов В.И. Физико-химические основы технологии электронных средств: Учеб. пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2005. Гл. 4. С. 93.
- [5] Физическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
- [6] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.
- [7] Николаев И.Н., Николаева А.И., Детинина О.И. // Патент РФ на изобретение № 2221241. Бюл. № 1. 2004.