

## Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства

© Е.Ю. Севастьянов<sup>†</sup>, Н.К. Максимова, В.А. Новиков\*, Ф.В. Рудов\*, Н.В. Сергейченко\*, Е.В. Черников

Сибирский физико-технический институт,  
634050 Томск, Россия

\* Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

(Получена 15 ноября 2011 г. Принята к печати 21 ноября 2011 г.)

Исследованы микроструктура и свойства полученных магнетронным напылением на постоянном токе тонких ( $\sim 100$  нм) пленок  $\text{SnO}_2$  с добавками благородных металлов Pt, Pd, Au. Показано, что введение добавок в объем и нанесение дисперсных катализаторов на поверхность полупроводника позволяют управлять характеристиками сенсоров в чистом воздухе и при воздействии восстановительных ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) и окислительного ( $\text{NO}_2$ ) газов. Обсуждены возможные механизмы действия Pt, Pd, Au в объеме и на поверхности диоксида олова. Определены технологические условия формирования пленок, обеспечивающих селективное детектирование низких концентраций (10–100 ppm)  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , дозврывоопасных концентраций (0.5–2.5 об%) метана и следовых концентраций (0.05–5 ppm)  $\text{NO}_2$ .

### 1. Введение

Известно, что газочувствительными характеристиками сенсоров на основе нанокристаллических металлооксидных полупроводников можно управлять путем введения в объем и нанесения на поверхность каталитических добавок. Исследования, выполненные главным образом на пленках диоксида олова, полученных методами толстопленочной технологии [1–6], показали, что добавки благородных металлов могут модифицировать микроструктуру, контролировать механизм роста кристаллитов, вводить донорные и акцепторные уровни, изменяя таким образом сопротивление полупроводника и характеристики сенсоров. Важную роль играет распределение наночастиц каталитических добавок по поверхности полупроводника. Роль таких кластеров зависит от их размера и степени окисленности. В тонкопленочной технологии [7–9] наносят на поверхность тонкие несплошные слои каталитических благородных металлов (Pt, Pd, Au). После нанесения пленок обычно используют термический отжиг, чтобы частицы катализатора диффундировали через пленку и достигли равномерного распределения. В ряде работ [10–12] сообщалось о том, что для оптимизации характеристик сенсоров возможно нанесение на поверхность пленок тонких слоев нанокластеров, содержащих кластеры благородных металлов в металлооксидах. При этом влияние примесей, введенных в объем тонких пленок в процессе их магнетронного напыления, изучено недостаточно.

В данной работе исследованы микроструктура, электрические и газочувствительные характеристики тонких нанокристаллических пленок диоксида олова, модифицированных добавками платины, палладия и золота в объеме и на поверхности полупроводника. Изучены сенсоры при воздействии восстановительных ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) и окислительного ( $\text{NO}_2$ ) газов.

### 2. Методика эксперимента

Пленки  $\text{SnO}_2$  получали в магнетроне А-500 (Edwards) распылением на постоянном токе в кислородо-аргоновой плазме мишени, которая представляла собой сплав олова с сурьмой. В качестве подложки использовались пластины сапфира толщиной 150 мкм, температура которых при напылении поддерживалась на уровне комнатной. Условия напыления: полное давление в камере  $8.5 \cdot 10^{-3}$  мбар, мощность 70 Вт. Время напыления пленок составляло 24 мин. Примесь сурьмы создает в диоксиде олова донорные центры и способствует снижению сопротивления пленок до значений 1–10 МОм в рабочем режиме, что необходимо при разработке сенсоров с низким уровнем шумов. При напылении пленок без добавок Pt, Pd и в случае добавления золота использовали мишень с содержанием сурьмы 0.49 ат%. Предварительные исследования показали, что примеси платины и палладия в объеме способствуют росту сопротивления диоксида олова. Поэтому содержание сурьмы в мишени в этих экспериментных увеличили до 1.52 ат%. Для введения добавок в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки соответствующих металлов. Содержание добавок контролировали по соотношению площадей распыляемой части мишени  $S_{\text{Sn}}$  и кусочков металлов  $S_m$  ( $m = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$ ). На основе специальных исследований определены оптимальные отношения  $S_m/S_{\text{Sn}}$ , которые позволяют направленно влиять на свойства сенсоров:  $S_{\text{Pt}}/S_{\text{Sn}} = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $S_{\text{Pd}}/S_{\text{Sn}} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $S_{\text{Au}}/S_{\text{Sn}} = 3 \cdot 10^{-3}$ .

Контакты к слоям  $\text{SnO}_2$  и нагреватель на обратной стороне подложки формировали напылением платины с последующей фотолитографической гравировкой до нанесения пленок диоксида олова. На одной подложке получали до 300 сенсоров. На поверхность пленок тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе напыляли сверхтонкие слои катализаторов (Pt, Pd, Au). В большинстве случаев использовали два слоя Pt/Pd:

<sup>†</sup> E-mail: sese@ngs.ru

сначала наносили палладий, затем платину, поскольку такие катализаторы обеспечивали высокие значения откликов на восстановительные газы. Все изготовленные пластины подвергали стабилизирующему отжигу в атмосфере при 723 К в течение 24 ч. После резки сенсоры размером  $1.5 \times 1.5$  мм (с площадью чувствительного слоя  $0.8 \times 0.6$  мм) собирали в корпуса ТО-8.

Введем следующую нумерацию и обозначения серий для пленок, полученных с различными добавками в объеме и нанесенными катализаторами: (1) — Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb; (2) — Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb,Pt; (3) — Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb,Pd; (4) — Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au; (5) — Au/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au.

Микроструктуру и толщину пленок диоксида олова контролировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Методика измерения проводимости сенсоров в чистом воздухе, а также при воздействии газов аналогична описанной в работе [13]. Измеряли сопротивление  $R_0$  (проводимость  $G_0$ ) пленок в чистом воздухе и аналогичные параметры  $R_1$  ( $G_1$ ) при воздействии газа в зависимости от рабочей температуры  $T$  и от концентрации  $n_g$  газов (метана, монооксида углерода, водорода и диоксида азота) в воздухе. За адсорбированный отклик принимали отношение  $G_1/G_0$  в случае восстановительных газов и  $G_0/G_1$  в случае NO<sub>2</sub>.

### 3. Микроморфология пленок диоксида олова

Полученные методом АСМ типичные двумерные изображения поверхности пленок с добавками в объеме платины и золота представлены на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Исследования показали, что толщина изученных слоев диоксида олова составляет  $\sim 100$  нм. Микроморфология пленок из серий (1)–(3) не имеет принципиальных различий: слои содержат нанокристаллиты с размерами  $d_1 \approx 6–15$  нм и  $d_2 \approx 20–40$  нм, часть из которых образует агломераты с размерами  $d_3$  от 100 до 160 нм (рис. 1, *a*, табл. 1). Согласно литературным данным [4,5], для пленок, полученных золь–гель технологией, когда добавки Pt, Pd и Au в виде хлоридов металлов вводили в раствор с нанопорошками SnO<sub>2</sub> до стабилизирующего отжига, после термообработки наблюдали снижение размера кристаллитов, причем наиболее эффективно блокирует рост зерна палладий. Кластеры ингибирующих добавок локализованы на поверхности кристаллитов. По-видимому, в случае тонкопленочной технологии, когда кристаллизация происходит в процессе термического отжига напыленных аморфных слоев, размер зерна задается в основном толщиной пленок и не зависит от добавок Pt и Pd. Более крупные агломераты (160–230 нм) наблюдаются в пленках из серий (4), (5) с добавлением золота в объеме (рис. 1, *b*, табл. 1). В толстых пленках с случае добавки золота были обнаружены большие частицы металлического золота [5]. Кроме того, часть золота

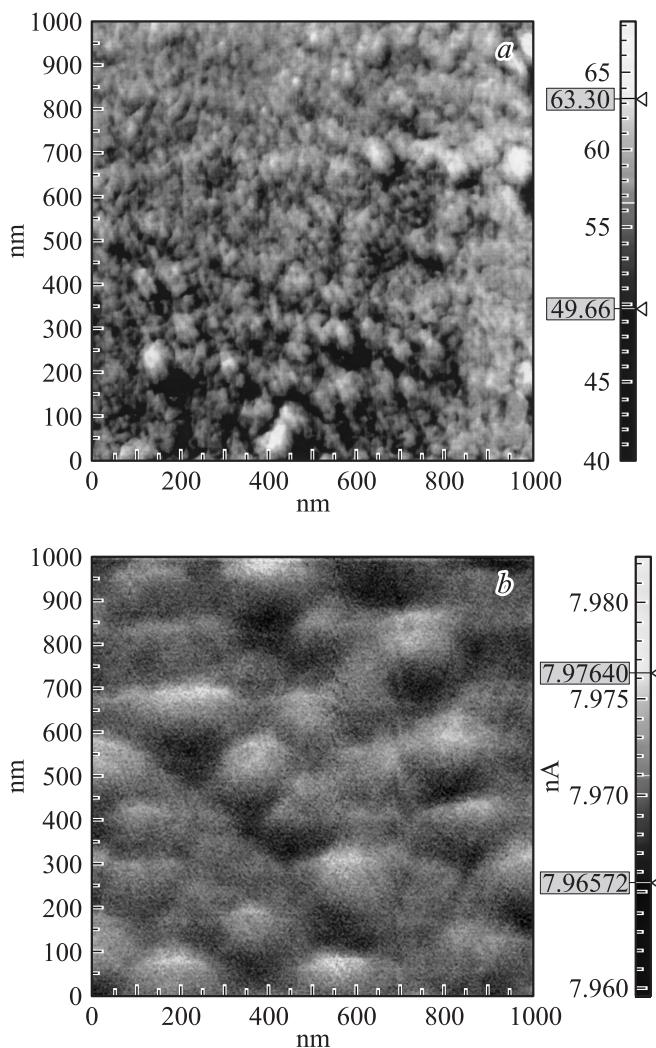


Рис. 1. Полученные методом АСМ двумерные изображения поверхности пленок диоксида олова из двух серий: *a* — (2), *b* — (4).

в виде малых кластеров распределена по поверхности зерен. По нашим данным [13,14], при введении золота в объем полученных магнетронным напылением тонких ( $\sim 100$  нм) пленок триоксида вольфрама также происходит выделение частиц золота размером 9–15 нм.

### 4. Характеристики пленок диоксида олова с различными добавками

Несмотря на то что микроморфология всех изученных тонких пленок SnO<sub>2</sub> не имеет принципиальных различий, свойства сенсоров на их основе существенно различаются (табл.1, 2). Значения сопротивления в чистом воздухе при 300 К составляют:  $R_0 = 2–10$  МОм для пленок (1) и (4),  $R_0 = 0.9–1.0$  ГОм для пленок серии (2),  $R_0 = 3–4$  ГОм для пленок серии (3). Следовательно, добавки Pt и Pd в процессе напыления диоксида олова увеличивают сопротивление на 3–4 порядка величины,

**Таблица 1.** Типичные размеры зерен  $d_1$ ,  $d_2$  и агломератов  $d_3$  в пленках, значения сопротивления в чистом воздухе  $R_0$  при 300 К и энергии активации проводимости  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ 

Номер серии и состав	$d_1$ , нм	$d_2$ , нм	$d_3$ , нм	$R_0$ , МОм	$\Delta E_1$ , эВ	$\Delta E_2$ , эВ
(1) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb	8–12	35–40	100–120	4.14	0.11	0.17
(2) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb,Pt	10–14	22–30	80–160	928	0.27	0.83
(3) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb,Pd	10–15	20–40	90–120	3017	0.27	0.78
(4) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb,Au	6–8	–	160–230	10	0.12	0.18
(5) Au/SnO <sub>2</sub> : Sb,Au	8–12	–	160–230	0.25	0.03	0.08

**Таблица 2.** Параметры сенсоров из серий (1)–(5) при воздействии четырех газов — температуры  $T_{\max}$ , при которых наблюдаются максимальные значения откликов, отклики  $G_1/G_0$  на восстановительные газы при рабочей температуре 670 К и отклики  $G_0/G_1$  на NO<sub>2</sub> при 460 К

Тип и концентрация газа	$T_{\max}$ , К					$G_1/G_0$				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
CO, 100 ppm	660	640	660	690	780	3.6	1.2	1.3	3.6	1.6
H <sub>2</sub> , 100 ppm	670	570	570	690	780	25.7	3.2	2.1	14	5
CH <sub>4</sub> , 2 об%	720	680	680	740	–	3.1	10.5	3.5	2	1.6
NO <sub>2</sub> , 0.45 ppm	–	–	–	460–480	460–480	$G_0/G_1$				
						–	–	–	5.9	12.7

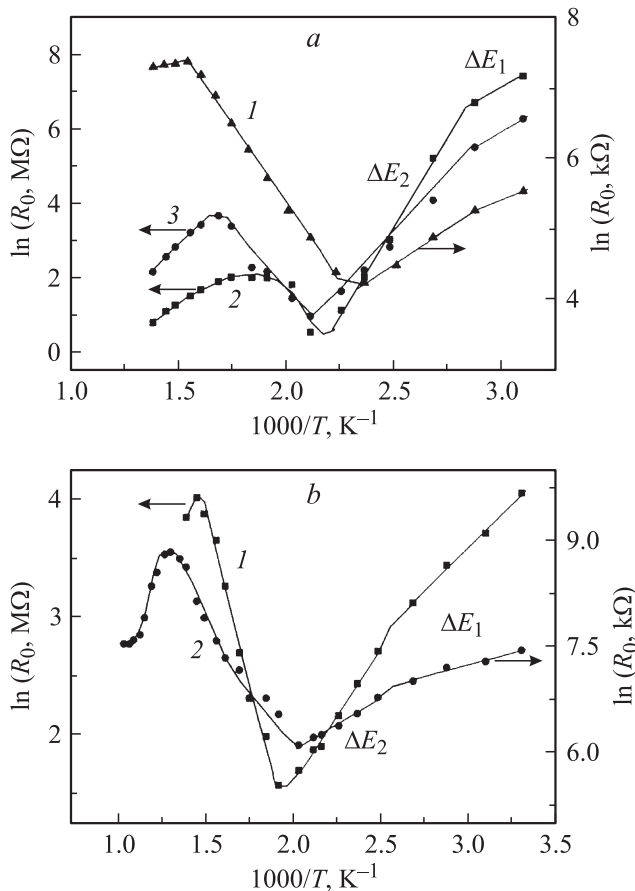
хотя содержание донорной примеси Sb в этих пленках (1.5 ат%) значительно выше, чем в образцах (1), (4) и (5) (0.49 ат%). Добавка золота в объем и на поверхность (серия Au/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au) не оказывает заметного влияния на сопротивление диоксида олова. Однако нанесение на поверхность пленки с добавкой золота в объеме сверхтонких слоев каталитических палладия и платины (серия Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au) способствует росту сопротивления пленок на 2–3 порядка величины (табл. 1).

Температурная зависимость сопротивления сенсора в чистом воздухе  $R_0$  определяется тремя независимыми параметрами: концентрацией и подвижностью электронов в объеме пленки и плотностью отрицательного заряда на поверхности. При нагреве от комнатной температуры до  $T = 470–500$  К сопротивление всех изученных образцов снижается главным образом за счет ионизации мелких и глубоких центров в объеме пленок, и зависимости  $\ln R_0$  от  $1000/T$  могут быть аппроксимированы кривыми Аррениуса (рис. 2). Видно, что на кривых Аррениуса имеются два линейных участка, из которых определены энергии активации  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ , и они зависят от типа добавки и нанесенных катализаторов (табл. 1).

Уточка роста сопротивления в области  $T > 470$  К обусловлен увеличением отрицательного поверхностного заряда за счет десорбции с поверхности молекул

воды и перехода хемосорбированного кислорода из молекулярной формы O<sub>2</sub><sup>-</sup> в атомарную O<sup>-</sup> [13–18]. В результате растет ширина области пространственного заряда (ОПЗ) и соответственно увеличивается сопротивление пленки. Эффекты изменения поверхностного заряда для пленок из серий (1), (4) и (5) заканчиваются при высоких температурах ( $\geq 700$  К), и далее  $R_0$  вновь снижается (рис. 2). Для высокоомных образцов из партий (2) и (3) с добавками Pt и Pd в объеме небольшие участки роста  $R_0$  наблюдаются в более узком диапазоне температур,  $T = 500–590$  К (рис. 2, а, кривые 2, 3).

Тип добавок в объеме и на поверхности тонких пленок диоксида олова оказывает существенное влияние на газочувствительные свойства сенсоров. Исследования для разных газов выполнены в диапазонах концентраций, представляющих практический интерес: 25–1000 ppm (CO, H<sub>2</sub>), 0.2–9 ppm (NO<sub>2</sub>), 0.5–3 об% (CH<sub>4</sub>). Зависимости адсорбционного отклика от рабочей температуры для всех изученных пленок диоксида олова имеют вид кривых с максимумом. В табл. 2 сопоставлены температуры  $T_{\max}$ , при которых наблюдаются максимальные значения отклика, а также значения  $G_1/G_0$  (или  $G_0/G_1$ ) при фиксированных концентрациях газов. При воздействии CO и H<sub>2</sub> значения  $T_{\max}$  составляют 570–690 К для сенсоров из серий (1)–(4) (рис. 3, кривые 1, 2), что согласуется с большей частью литературных данных [17].



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивления  $R_0$ :  $a$  — пленки из серий (1) (1), (2) (2) и (3) (3);  $b$  — пленки из серий (4) (1) и (5) (2).

Исключение составляют образцы из серии (5) с добавкой золота и нанесенным дисперсным золотом: отклик этих пленок на восстановительные газы достигает максимальных значений при более высоких температурах,  $T_{max} = 780-790$  К (рис. 3, кривые 3, 4). Максимальные значения отклика на CO и H<sub>2</sub> характерны для пленок из серии (1), легированных только примесью сурьмы, без дополнительных добавок в объеме диоксида олова, но с нанесенными каталитическими слоями Pd и Pt (табл. 2). Сопоставимые значения отклика на CO и H<sub>2</sub> имеют место в случае пленок из серии (4) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au. Самые высокоомные образцы (3) с добавкой палладия характеризуются низкой чувствительностью ко всем изученным газам.

Наиболее важной особенностью пленок диоксида олова из серии (2) с добавкой платины и с нанесенными каталитическими слоями Pd и Pt является высокий отклик на представляющие практический интерес концентрации метана 0.5–2.5 об% по сравнению с откликами на 100 ppm CO и H<sub>2</sub> (табл. 2). На основе этих пленок могут быть созданы сигнализаторы до взрывоопасных концентраций метана, селективные по отношению к низким концентрациям CO и H<sub>2</sub>.

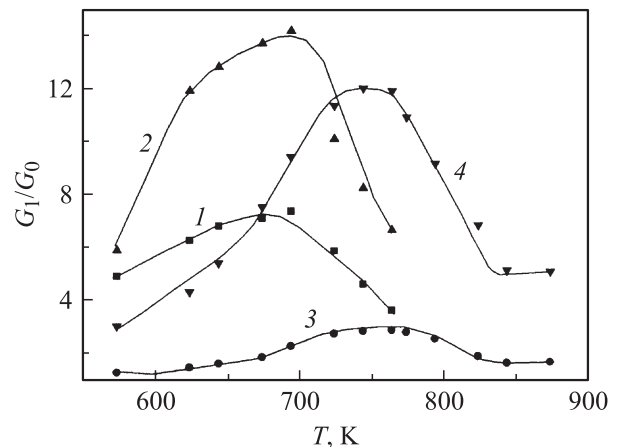
Отклики на воздействие диоксида азота наблюдаются только для образцов с добавкой золота (4) и (5), причем наиболее чувствительными являются пленки с дополнительно нанесенным на поверхность дисперсным золотом (5) (табл. 2). Максимальные значения отклика имеют место при низких температурах,  $T_{max} = 460-480$  К.

На рис. 4 представлены типичные концентрационные зависимости откликов на изученные газы для пленок с различными добавками. Можно видеть, что при адсорбции относительно больших молекул CO, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> на поверхности имеют место сублинейные зависимости (рис. 4,  $a-d$ ). Ранее нами было показано [13,16,19], что такие зависимости соответствуют модели, согласно которой пленка диоксида олова состоит из микрокристаллов, соединенных мостиками проводимости того же состава. Роль мостиков проводимости в изученных пленках диоксида олова могут играть нанокристаллиты с размерами  $d_1 \approx 8-15$  нм и  $d_2 = 20-40$  нм (табл. 1). Проводимость может контролироваться также и агломератами, состоящими из мелких зерен. В [19] получено следующее выражение для приращения проводимости при воздействии восстановительных газов:

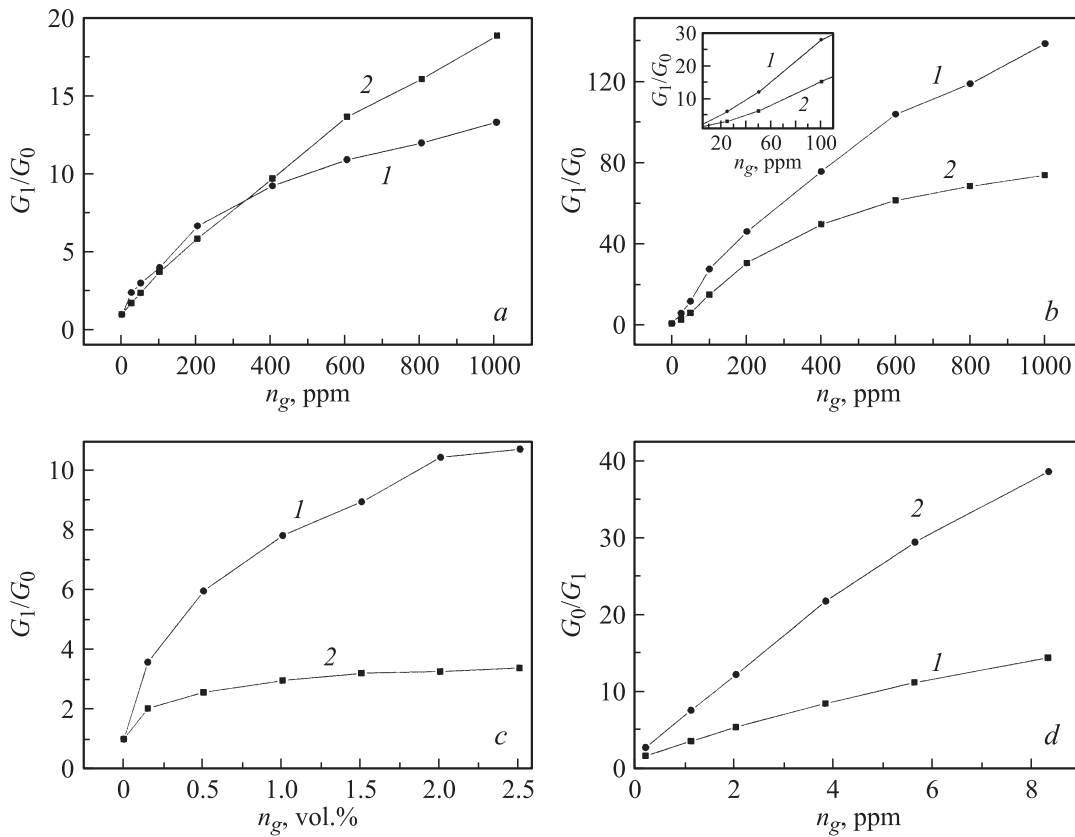
$$\Delta G = G_1 - G_0 = G_{0M} 2d_0 \eta n_g / d_M (1 + \eta n_g). \quad (1)$$

Здесь  $d_0$  — ширина ОПЗ,  $d_M$  — толщина мостика проводимости,  $G_{0M}$  — максимально возможная проводимость пленки, когда  $d_0 = 0$ ; параметр  $\eta \sim \exp(\Delta E/kT)$  определяется теплотой адсорбции  $\Delta E = E_D - E_A$ , где  $E_D$  и  $E_A$  — энергии активации десорбции и адсорбции молекул газа соответственно. Величина  $\eta$  может быть определена на основе экспериментальных данных по формуле  $\eta = \Delta G/n_g(\Delta G_M - \Delta G)$ , где  $\Delta G_M$  соответствует приращению проводимости при высоких концентрациях газа, когда  $\eta n_g \gg 1$ .

На основе анализа результатов исследования модифицированных золотом тонких пленок триоксида вольфрама в работе [13] показано, что отклик на диок-



**Рис. 3.** Зависимости отклика на 100 ppm CO (1, 3) и H<sub>2</sub> (2, 4) от рабочей температуры сенсоров из серии (4) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au (1, 2) и (5) Au/SnO<sub>2</sub> : Sb,Au (3, 4).



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости отклика сенсоров с различными добавками при воздействии газов CO (a), H<sub>2</sub> (b), CH<sub>4</sub> (c) и NO<sub>2</sub> (d). a, b — образцы (1) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb (1) и (4) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb, Au (2); c — образцы (2) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb, Pt (1) и (3) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb, Pd (2); d — образцы (5) Au/SnO<sub>2</sub> : Sb, Au (1) и (4) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub> : Sb, Au (2). На вставке (b) — сверхлинейные участки зависимостей при низких концентрациях водорода. Измерения в случае восстановительных газов проведены при T = 670 K, в случае диоксида азота при T = 480 K.

сид азота, который является окислителем, определяется выражением

$$G_0/G_1 = \eta n_g + 1. \quad (2)$$

Отсюда параметр  $\eta = \Delta G/G_1 n_g$ .

При воздействии водорода в области низких концентраций ( $\leq 100$  ppm) наблюдается сверхлинейный участок (см. рис. 4, b и вставку), который свидетельствует о том, что в этом случае характеристики соответствуют модели, учитывающей наличие барьеров Шоттки на межзеренных границах [19,20]. По-видимому, атомы H, образующиеся в результате диссоциативной адсорбции H<sub>2</sub>, способны проникать к межзеренным границам и оказывать влияние на высоту потенциальных барьеров. Согласно [20], концентрационная зависимость сенсоров описывается следующим выражением:

$$G_1/G_0 = \exp \left[ \frac{e\varphi_s}{kT} \frac{\eta n_g}{(1 + \eta n_g)} \left( 2 - \frac{\eta n_g}{1 + \eta n_g} \right) \right], \quad (3)$$

где  $e\varphi_s$  — изгиб энергетических зон на границе раздела зерен. Согласно (3), при низких концентрациях водорода  $\eta n_g \ll 1$  и зависимость  $G_1/G_0$  от  $n_g$  является сверхлинейной. При  $\eta n_g \gg 1$  отклик стремится к максимально

возможному значению  $G_1/G_0 = \exp(q\varphi_s/kT)$ . Для оценки параметра  $\eta$  может быть использована формула

$$\eta = \frac{1}{n_g} \left[ \sqrt{1 + \frac{\ln(G_1/G_0)}{e\varphi_s/kT - \ln(G_1/G_0)}} - 1 \right].$$

## 5. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные механизмы влияния добавок благородных металлов в объеме и на поверхности полученных магнетронным напылением тонких пленок диоксида олова на характеристики газовых сенсоров. Электрические и газочувствительные свойства тонких пленок определяются, с одной стороны, процессами адсорбции и реакциями на поверхности, а с другой стороны, важную роль играют нанокристаллическая структура и соотношение между удвоенной шириной ОПЗ  $2d_0$  и толщиной пленки (или мостиков проводимости  $d_M$ ) [13–22]. В зависимости от плотности отрицательного заряда на поверхности полупроводника, обусловленного хемосорбированным кислородом, могут быть реализованы различные модели мостиков проводимости. На рис. 5

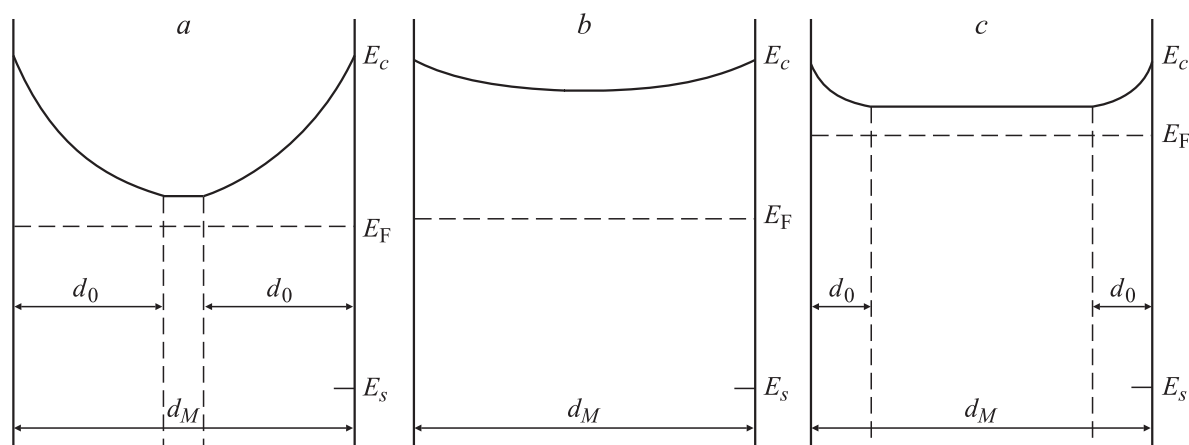


Рис. 5. Зонные диаграммы мостиков проводимости с различными соотношениями  $2d_0$  и  $d_M$ : *a* —  $2d_0 \leq d_M$ , *b* —  $2d_0 > d_M$ , *c* —  $2d_0 < d_M$ .

изображены энергетические диаграммы для трех типичных случаев, представляющих интерес для обсуждения характеристик изученных в работе пленок.

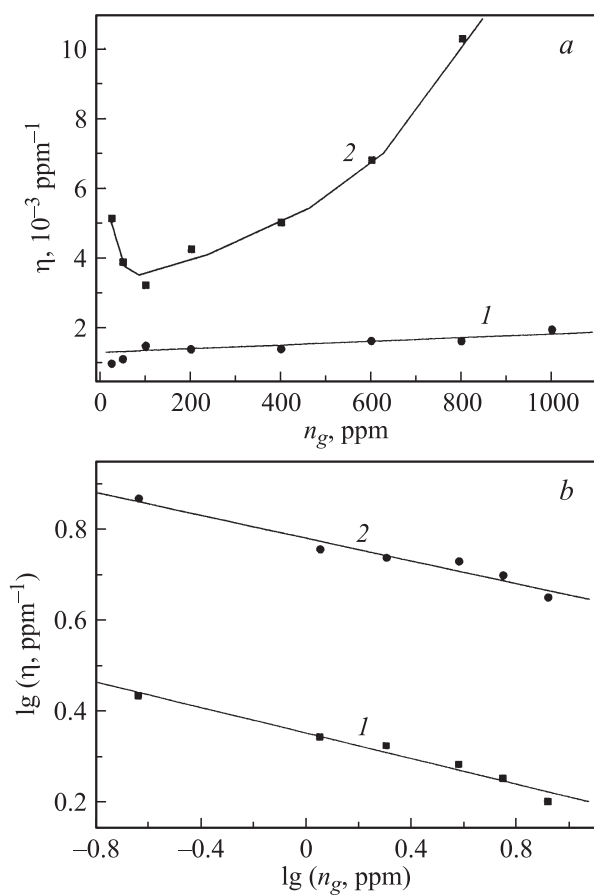
Анализ экспериментальных данных по детектированию СО на основе полученных в работах [16,19] аналитических выражений показал, что  $2d_0/d_M = 0.92-0.99$  в образцах их серий (1) и (4) с нанесенным двухслойным дисперсным катализатором Pt/Pd, который обеспечивает высокую плотность хемосорбированного кислорода  $O_2^-$  и переход его в атомарную форму при нагреве пленок [17,21,23]. Следовательно, выполняется соотношение  $2d_0 \leq d_M$  (рис. 5, *a*), которое является известным условием высокого отклика на восстановительные газы [1,2,17,19], поскольку даже незначительные изменения плотности отрицательного заряда на поверхности приводят к существенному изменению проводимости слоя, не истощенного носителями заряда. В самом деле, в температурных зависимостях  $R_0$  наблюдаются наиболее ярко выраженные участки роста сопротивления в диапазоне температур 470–700 К (рис. 2, *a, b*, кривые 1), имеют место высокие значения отклика на низкие концентрации водорода и монооксида углерода (табл. 2). Энергии активации имеют средние в условиях нашего эксперимента значения,  $\Delta E_1 = 0.11-0.12$  эВ,  $\Delta E_2 = 0.17-0.18$  эВ (табл. 1).

Для объяснения особенностей характеристик сенсоров из серий (2) и (3) с добавлением в объем платины и палладия обратимся к результатам, полученным в работах [4,5] при изучении толстых пленок  $SnO_2$ , модифицированных добавками Pt, Pd. Методом фотоэмиссионной спектроскопии установлено, что при введении платины в запрещенной зоне микрокристаллов  $SnO_2$  имеет место образование поверхностных состояний (ПС), плотность которых однозначно связана с количеством платины в форме  $Pt^{2+}$  на поверхности зерен. Детальный анализ показал, что эти ПС аналогичны состояниям, связанным с самим материалом  $SnO_2$ , а их природа обусловлена

ненасыщенными атомами Sn на поверхности оксида [22], которые могут стабилизироваться атомами добавок. При этом резко увеличивается плотность хемосорбированного кислорода и на 3–4 порядка растет сопротивление пленок диоксида олова. Аналогичные изменения обнаружены и при добавлении Pd.

Можно предположить, что в процессе стабилизирующего отжига при кристаллизации тонких пленок  $SnO_2$  в образцах из партий (2) и (3) введенные в объем диоксида олова платина и палладий располагаются в основном на поверхности микрокристаллов. В результате взаимодействия добавок с решеточным кислородом увеличивается плотность сверхстехиометрического олова, создающего центры адсорбции кислорода, растет плотность хемосорбированного кислорода и, следовательно, растет сопротивление сенсоров. Аналогичную роль играют дополнительно нанесенные катализаторы Pt/Pd. Имеет место формирование большой ширины ОПЗ и полное обеднение носителями заряда мостиков проводимости:  $2d_0 > d_M$  (рис. 5, *b*). Приповерхностный изгиб зон уменьшается, уровень Ферми сдвигается в глубь запрещенной зоны. Поэтому для этих пленок значения энергии активации соответствуют ионизации глубоких центров:  $\Delta E_1 = 0.27$  эВ и  $\Delta E_2 = 0.78-0.83$  эВ (табл. 1).

В отсутствие слоя, не истощенного носителями заряда, сопротивление образцов (2) и (3) слабо зависит от изменения отрицательного заряда на поверхности как при повышении температуры (рис. 2, *a*, кривые 2, 3), так и при воздействии низких концентраций (100 ppm) СО и  $H_2$  (табл. 2). Реализуется случай закрытых мостиков проводимости. Высокие значения отклика на дозривоопасные концентрации метана 0.5–2.5 об% для пленок с добавкой платины из серии (2) (табл. 2; рис. 4, *c*, кривая 1) обусловлены, по-видимому, существенным сужением ОПЗ и появлением проводящего слоя (происходит открытие мостиков проводимости). В случае пленок (3) с добавлением палладия, отличающихся особенно высо-



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости параметра  $\eta$ : *a* — сенсоры из серии (1), воздействие  $\text{H}_2$  (1) и  $\text{CO}$  (2); *b* — воздействие  $\text{NO}_2$ , сенсоры из серий (4) (1) и (5) (2). Температуры измерения те же, что на рис. 4.

кими сопротивлениями (табл. 1), мостики проводимости остаются закрытыми при воздействии всех изученных газов (табл. 2; рис. 4, *c*, кривая 2).

Особый интерес представляет анализ данных для пленок с добавлением золота. В течение длительного времени считали, что адсорбция молекулярного кислорода на поверхности золота не происходит [21,23]. В последнее время показано, что высокодисперсное золото, нанесенное на оксиды переходных металлов, обладает высокой каталитической активностью в целом ряде реакций парциального и полного окисления. Например, на наночастицах золота, нанесенных на поверхность инертной углеродной пленки  $\text{C/Pt}(111)$ , имеет место адсорбция кислорода в молекулярной форме, но не происходит образование атомарных форм кислорода, активных по отношению к окислению восстановительных газов [24]. Природа каталитической активности золота не выяснена. Можно предположить, что в присутствии золота в объеме и на поверхности пленок диоксида олова из серии (5) снижается вероятность хемосорбции кислорода. Поэтому уменьшаются плотность отрицательного заряда и ширина ОПЗ. Численные оценки

показали, что  $2d_0/d_M = 0.4-0.6$ , т.е. выполняется соотношение  $2d_0 < d_M$  (рис. 5, *c*). Сенсоры характеризуются пониженным сопротивлением  $R_0$  (табл. 1), низкими энергиями активации ( $\Delta E_1 = 0.03$  эВ,  $\Delta E_2 = 0.08$  эВ), а также незначительным откликом на восстановительные газы при температурах 600–680 К (табл. 2). Некоторый рост отклика на  $\text{CO}$  и в особенности на  $\text{H}_2$  наблюдается при повышении температуры до 780–790 К (рис. 3), когда сопротивление пленок  $R_0$  достигает максимального значения (рис. 2, *b*, кривая 2) за счет десорбции групп  $\text{OH}$  и повышения плотности имеющегося на поверхности диоксида олова хемосорбированного кислорода в атомарной форме.

Модификация  $\text{SnO}_2$  золотом резко увеличивает отклик на следовые концентрации диоксида азота (табл. 2, рис. 4, *d*). Заметный отклик на  $\text{NO}_2$  наблюдается и для пленок из серии (4). Важная роль золота в детектировании диоксида азота рассмотрена нами ранее при изучении модифицированных  $\text{Au}$  тонких пленок триоксида вольфрама [13,14], а также в ряде других работ [25,26]. Однако механизм влияния золота на величину отклика на  $\text{NO}_2$  в литературе не обсуждается. На основе полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно высказать предположение, что в присутствии кластеров  $\text{Au}$  снижение плотности хемосорбированного кислорода приводит к освобождению центров адсорбции, которые могут занимать молекулы диоксида азота. Вторым важным фактором является снижение высоты потенциального барьера, в результате которого облегчаются захват электронов из зоны проводимости и образование отрицательно заряженных ионов  $\text{NO}_2^-$ .

Анализ экспериментальных данных с помощью полученных ранее аналитических выражений [13,19,20] позволил оценить параметр  $\eta$  и зависимости  $\eta$  от концентрации всех изученных газов (рис. 6). Для адсорбции водорода  $\eta \approx (1.5-1.7) \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ , в случае метана  $\eta \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$ , причем эти величины практически не зависят от концентрации газов. На рис. 6, *a* (кривая 1) такая закономерность представлена на примере водорода. Поскольку параметр  $\eta$  определяется теплотой адсорбции  $\Delta E$ , можно предположить, что при температуре измерения 670 К идет заполнение одного типа центров адсорбции, атомы  $\text{H}$  взаимодействуют с кислородом в атомарной форме. В случае адсорбции  $\text{CO}$  по порядку величины  $\eta$  не отличается от параметра  $\eta$  для адсорбции  $\text{H}_2$ , но наблюдается зависимость от концентрации газа (рис. 6, *a*, кривая 2), которая свидетельствует о возможном участии в процессе окисления центров адсорбции с различающейся теплотой адсорбции. Известно [17], что помимо кислорода в окислении  $\text{CO}$  могут принимать участие группы  $\text{OH}$ .

При детектировании диоксида азота параметр  $\eta$  на 3–4 порядка величины выше, чем для восстановительных газов, и снижается при увеличении концентрации  $\text{NO}_2$  по степенному закону (рис. 6, *b*). Аналогичные закономерности были установлены для сенсоров на основе пленок триоксида вольфрама [13]. Можно предположить,

что и в случае SnO<sub>2</sub> в области малых концентраций молекулы диоксида азота сначала заполняют центры с максимально возможными значениями  $\Delta E$ , для которых вероятность десорбции минимальна. По мере увеличения концентрации газа заполняются центры с более низкими значениями  $\Delta E$ .

## 6. Заключение

На основе представленных в данной работе результатов экспериментальных исследований можно заключить, что микроструктура тонких ( $\sim 100$  нм) пленок диоксида олова с нанесенными на поверхность двухслойными катализаторами Pt/Pd не зависит от примесей платины и палладия, введенных в объем пленок в процессе реактивного магнетронного напыления на постоянном токе. Пленки содержат кристаллиты размерами 6–15 и 20–40 нм, часть из которых образует агломераты размерами от 100 до 160 нм. В пленках с введенной в объем добавкой золота образуются нанокристаллиты размерами 6–12 нм и более крупные агломераты 160–230 нм.

Электрические и газочувствительные характеристики пленок диоксида олова существенно зависят от типа добавок в объеме и на поверхности и при адсорбции молекул CO, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> могут быть описаны на основе модели, учитывающей наличие в диоксиде олова мостиков проводимости с различным соотношением между удвоенной шириной ОПЗ  $2d_0$  и толщиной мостика  $d_M$ . Нанесенные на поверхность дисперсные слои платины и палладия и введенные в объем примеси этих металлов при термическом отжиге располагаются на поверхности нанокристаллов и способствуют увеличению плотности хемосорбированного кислорода. В присутствии двухслойного катализатора Pt/Pd на поверхности диоксида олова без добавок этих металлов в объеме реализуется условие  $2d_0 \leq d_M$ . Даже незначительные изменения плотности отрицательного заряда на поверхности полупроводника, обусловленные либо переходом адсорбированного кислорода из молекулярной в атомарную форму при нагреве образцов от 470 до 700 К, либо окислением восстановительных газов хемосорбированным кислородом, существенно влияют на сопротивление пленок. Сенсоры характеризуются высоким адсорбционным откликом на низкие концентрации (1–100 ppm) восстановительных газов CO, H<sub>2</sub>. При детектировании водорода возможно проникновение атомов H к межзеренным границам, характеристики сенсоров описываются моделью, учитывающей наличие барьеров на этих границах.

Введение добавок Pt и Pd в объем тонких пленок диоксида олова приводит к более резкому увеличению плотности хемосорбированного кислорода на поверхности и росту сопротивления пленок на 3–4 порядка величины. При этом выполняется условие  $2d_0 > d_M$ , когда тонкие пленки полностью обедняются носителями заряда и становятся менее чувствительными к

изменениям отрицательного поверхностного заряда. Образцы с добавлением платины отличаются высокими значениями отклика только на 0.5–2.5 об% метана и могут быть использованы для создания сигнализаторов взрывоопасных концентраций метана, селективных по отношению к низким концентрациям CO и H<sub>2</sub>.

Добавка золота в объеме и на поверхности диоксида олова способствует снижению плотности хемосорбированного кислорода и уменьшению ширины ОПЗ. Выполняется условие  $2d_0 < d_M$ , при котором сенсоры характеризуются низкими значениями отклика на восстановительные газы. Вместе с тем модификация SnO<sub>2</sub> золотом резко увеличивается отклик на воздействие диоксида азота. Высказано предположение, что в основе каталитических свойств Au по отношению к хемосорбции NO<sub>2</sub> лежат рост плотности центров адсорбции и снижение высоты барьера на поверхности, облегчающие процесс захвата электронов и образование ионов NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (ГК № П1154 от 27.08.2009 г., ГК № П1383 от 02.09.2009 г. и ГК № 14.740.11.1018 от 23 мая 2011 г.).

## Список литературы

- [1] D. Kohl. *Sensors Actuators B*, **1**, 158 (1990).
- [2] W. Göpel. *Sensors Actuators B*, **18/19**, 1(1994).
- [3] G. Zhang, M. Liu. *Sensors Actuators B*, **69**, 144 (2000).
- [4] A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Bãrsan, W. Göpel. *Sensors Actuators B*, **70**, 87 (2000).
- [5] A. Carot, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, N. Bãrsan. *Sensors Actuators B*, **79**, 98 (2001).
- [6] М.Н. Румянцева, О.В. Сафонова, М.Н. Булова, Л.И. Рябова, А.М. Гасков. *Изв. АН. Сер. хим.*, № 6, 1 (2003).
- [7] J. Mizsei. *Sensors Actuators B*, **15/16**, 328 (1993).
- [8] K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger, W. Göpel. *Sensors Actuators B*, **4**, 87 (1991).
- [9] M. Labeau, B. Gautheron, F. Cellier, M. Vallet-Regi, E. Garcia, J.M. Gonzalez Calbet. *J. Sol. St. Chem.*, **102**, 434 (1993).
- [10] G. Korotchenko, В.К. Cho, L. Gulina, V. Tolstoy. *Sensors Actuators B*, **141**, 610 (2009).
- [11] Y. Xiao, С.М. Li. *Electroanalysis*, **20**, 648 (2008).
- [12] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du. *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 113 (2003).
- [13] О.В. Анисимов, В.И. Гаман, Н.К. Максимова, Ю.П. Найден, В.А. Новиков, Е.Ю. Севастьянов, Ф.В. Рудов, Е.В. Черников. *ФТП*, **44**, 383 (2010).
- [14] О.В. Анисимов, Н.К. Максимова, Ю.П. Найден, В.А. Новиков, Е.Ю. Севастьянов, Ф.В. Рудов, Е.В. Черников. *ЖФХ*, **84**, 1 (2010).
- [15] Н.К. Максимова, Ю.Г. Катаев, Е.В. Черников. *ЖФХ*, **71**, 1492 (1997).
- [16] О.В. Анисимов, В.И. Гаман, Н.К. Максимова, С.М. Мазалов, Е.В. Черников. *ФТП*, **40**, 724 (2006).
- [17] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [18] J.F. McAleer, P.T. Moselery. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 1323 (1987).



- [19] В.И. Гаман. Изв. вузов. Физика, **51**, 84 (2008).
- [20] В.И. Гаман, О.В. Анисимов, Н.К. Максимова, Н.В. Сергейченко, Е.Ю. Севастьянов, Е.В. Черников. Изв. вузов. Физика, **51**, 50 (2008).
- [21] S.R. Morrison. Sensors Actuators B, **12**, 425 (1987).
- [22] M. Sinner-Hettenbach, N. Bársan, U. Weimar, T. Weib, C. Ziegler. In: *Proc. 14th Eur. Conf. Solid-State Transducers* (Copenhagen, 2000) p. 117.
- [23] С. Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого тела* (М., Мир, 1980).
- [24] А.И. Стадниченко. Автореф. канд. дис. (Новосибирск, Ин-т катализа, 2007).
- [25] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cane, X. Correig. Sensors Actuators B, **118**, 311 (2006).
- [26] H. Xia, Y. Wang, F. Kong, S. Wang, B. Zhu, X. Guo, J. Zhang, Y. Wang, S. Wu. Sensors Actuators B, **134**, 133 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

### **Influence of the additives Pt, Pd, Au on the surface and in the volume of tin dioxide thin films on electrical and gas sensitive properties**

*E.Y. Sevastyanov, N.K. Maksimova, V.A. Novikov\*, F.V. Rudov\*, N.V. Sergeychenko\*, E.V. Chernikov*

Siberian Physicotechnical Institute,  
634050 Tomsk, Russia

\* Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The microstructure and properties of tin dioxide thin films with the additives of the Pt, Pd and Au noble metals, obtained by magnetron direct current sputtering, have been studied. It was shown that introduction of the additives in the bulk and deposition of dispersed catalysts on the semiconductor surface permit to control characteristics in pure air and under action of reducing (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) and oxidizing (NO<sub>2</sub>) gases. The possible mechanisms of the influence of Pt, Pd, Au in the bulk and on the surface are discussed. The technological conditions of thin films production assuring the selective detection of CO and H<sub>2</sub> low concentrations (1–100 ppm), methane explosive concentrations (0.5–2.5 vol%) and NO<sub>2</sub> very low concentrations (0.05–5 ppm) have been determined.