

6. Обросов В.П. Концентрационные и бароэлектрические явления в электрохимических ячейках с твердыми электролитами: Автореф. дис. док. хим. наук. - Екатеринбург, 1998.
7. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Лялина М.Ю., Чернов С.В., Мурин И.В. Электрохимическое исследование сульфидпроводящих твердых электролитов // Электродика твердотельных систем. Свердловск, 1991. С. 18-30.
8. Clearfield A. The synthesis and crystal structure of some alkaline earth titanium and zirconium sulfides // Act. Cryst. 1963. vol. 16. P.135-142.
9. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. - М.:Химия, 1982.
10. Калинина Л.А., Мурин И.В., Лялина М.Ю., Широкова Г.И. Определение типа проводимости и активности твердых электролитов в системе $\text{CaNd}_2\text{S}_4 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ // Электрохимия, 1995, Т.31, №6, С.634-637.

УДК 546.814+539.23

Н.Я.Шипкин, О.И.Курбачев, О.А.Чеботарь,
В.А.Черкасов, Л.А.Башкиров, И.М.Жарский
(БГТУ, г.Минск)

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ ДОНОРНО- АКЦЕПТОРНЫХ ГАЗОВ К ВОЗДУХУ НА ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Представляет интерес исследование зависимости проводимости тонкопленочных систем оксид олова - палладий (оксид) от содержания палладия, температуры, типа газа (донор, акцептор электронов). Подобное исследование тем более актуально, что в литературе практически нет сведений о поведении твердых растворов палладия (по-видимому, оксида) в оксиде олова как катализатора или допанта. Имеются сведения [1,2,3,4] об использовании палладия как каталитической добавки к оксиду олова, но в основном для толстопленочных и объемных образцов. В этих случаях палладий (оксид) находится в виде отдельной фазы на поверхности основного материала - носителя. Такое распределение палладия достигается пропиткой основного материала солями палладия на различных стадиях синтеза. Касательно толщины пленок было установлено, что пленки толщиной до 30 нм менее технологичны и воспроизводимы, а кроме того, слишком велика возможность изменения типа проводимости из-за инверсии при слабых внешних воздействиях (что, кстати, не исключает возможность создания детектирующего элемента на этом эффекте, в частности с регистрацией изменения термо-ЭДС), а это приводит к нежелательным (плохо контролируемым) изменениям селективности и чувствительности.

Поэтому нами были выбраны для работы пленки диоксида олова толщиной около 40 нм.

Методика эксперимента. Пленки диоксида олова с палладием высокой гомогенности получались методом магнетронного распыления на постоянном токе (при давлении аргона в рабочей камере от 0.1 до 2 Па) металлических оловянных мишеней, а также мишеней с добавками металлического палладия. Сенсорные пленки оксида олова SnO_2 и их легированные модификации были получены методом термического окисления металлического слоя.

Были получены пленки чистого оксида олова, а также оксида олова с содержанием палладия 0,7% ат., 1% ат., 2% ат., 3% ат.

Состав и структура пленок исследовались методами электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии, электронографии, рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии (предварительный анализ).

Для исследования проводимости и сенсорных свойств на пленки напылялись платиновые контакты. При измерении проводимости использовались потенциостатический и гальваностатический методы. Чувствительный элемент датчика находился в потоке газовой смеси с постоянной концентрацией определяемого газа. Ступенчато изменялась температура датчика от 50 до 400°C.

На первом этапе изучалась температурная зависимость проводимости пленок на чистом воздухе. Проводимость пленок монотонно падает с увеличением содержания палладия в пленке. Оказалось также, что лишь пленка с содержанием палладия 0,7% имеет одинаковый ход температурной зависимости проводимости в циклах нагрев - охлаждение. Для остальных пленок характерен сильный гистерезис проводимости. Затем была определена чувствительность полученных пленок при разных концентрациях газов и температурах к CO и NO_2 . Оказалось, что пленки с добавками палладия не реагируют (в пределах 2% к начальному изменению величины проводимости) на присутствие диоксида азота, а пленки чистого оксида олова практически не чувствительны к присутствию оксида углерода до его концентрации 1,5% в температурном интервале 100-350°C. В этой связи исследования проводились в дальнейшем лишь с пленкой состава 0,7% Pd как чувствительного элемента на CO, а также с чистыми оксидно-оловянными пленками как сенсорными элементами на оксид азота.

Результаты. Исследовано поведение пленки состава $\text{SnO}_2+0,7\%\text{Pd}$ как чувствительного элемента к CO и пленки чистого SnO_2 - к NO_2 . С повышением температуры скорость отклика, а значит и скорость реакции растет, причем зависимость скорости от температуры имеет экспоненциальный характер, за который, как можно полагать, ответственна

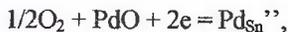
константа скорости реакции оксида углерода с поверхностными формами кислорода. Отмечается также уменьшение чувствительности при температуре 350°C. Время срабатывания (90%-й уровень максимального сигнала) падает, в противоположность скорости, которая растет. Таким образом, наилучшей температурой для детектирования СО является 300°C, поскольку при этой температуре и скорость сравнительно высока, и чувствительность максимальна.

Концентрационная зависимость чувствительности пленки с 0,7% палладия при температуре максимального отклика в логарифмических координатах прямолинейна.

При адсорбции диоксида азота наблюдается падение проводимости. Максимальная чувствительность имеет место при температуре 100°C, причем это не есть температура оптимума. Но поскольку ниже этой температуры поведение датчика становится неустойчивым, мы не смогли получить надежных результатов. При температурах выше 110°C наблюдается незначительное падение чувствительности, а также времени срабатывания, поэтому 100-110°C можно считать оптимальным температурным интервалом работы датчика с учетом требований минимизации энергопотребления датчика.

Обсуждение результатов. Электрон в чистом оксиде олова, возникающий в результате реакций $O \leftrightarrow V_o'' + 2e$ и $O \leftrightarrow V_o' + e$ может улавливаться молекулой диоксида азота при адсорбции ее на поверхности пленки: $NO_2 + e \leftrightarrow NO_2^-$ в связи с большим сродством диоксида азота к электрону.

Согласно [2], при температуре отжига более 670 К палладий равномерно распределяется по объему образца диоксида олова с падением проводимости:



причем когда электроны, имевшиеся в материале будут локализованы за счет введения палладия, может наступить инверсия проводимости:



Действительно, по нашим данным с увеличением содержания палладия в пленке (по крайней мере до 3% ат.) происходит уменьшение проводимости пленки, что вполне соответствует изложенным представлениям. Инверсия также наблюдалась нами, но при более высоких температурах [1]. Естественно, что должно существовать оптимальное содержание палладия в материале, когда проводимость еще достаточна для измерения существующими методами, но уже так мала, что на ее фоне легко регистрировать даже малые изменения проводимости. Такой оптимальной величиной для наших образцов явилась концентрация 0,7% ат. палладия. Конечно, малое содержание носителей - электронов препятствует

взаимодействию такой пленки с электрооакцепторными газами, например с NO_2 , как в нашем случае. С другой стороны, палладий, несомненно, выполняет роль катализатора реакции окисления CO [4]. Таким образом, становится понятной роль палладия в селективной чувствительности материала к CO . Как показано в ряде работ, на поверхности оксида олова, находящейся в контакте с атмосферой, существуют основные равновесия сорбированных кислородных частиц:



Рост температуры сопровождается ростом концентрации частиц O^- и падением концентрации O_2^- , причем суммарная их концентрация остается приблизительно постоянной. При температуре выше 350°C присутствует практически только атомарный ион O^- . Показано, что при температуре выше 300°C удаляется значительное количество сравнительно слабо связанной воды. В ряде работ приведены возможные механизмы реакции CO с кислородными частицами и показано, что скорость взаимодействия CO с O^- в 100 раз выше, чем с частицами O_2^- , и соответствует механизмам



Из равенства электрохимических потенциалов для компонентов реакции (2a), а также учитывая, что разность потенциалов пропорциональна концентрации электронов, следуя теории граничного слоя, можно получить, что концентрация электронов, а значит и проводимость (при постоянной подвижности) пропорциональна давлению CO в степени $1/3$:

$$G \sim p_{\text{CO}}^{1/3}.$$

При этом полагается, что концентрация CO в газовой фазе постоянна, а поверхностная концентрация пропорциональна парциальному давлению. Действительно, проводимость пропорциональна примерно $p_{\text{CO}}^{1/3,5-1/4}$. Таким образом, поведение пленки близко соответствует уравнению (2a). Энергия активации реакции окисления CO по механизму (2a) равна примерно 16 КДж/моль. Окисление поверхностного CO происходит в основном атомарными ионами кислорода. При 300°C практически весь заряженный кислород находится в атомарной форме, что и приводит к максимальному отклику пленки при этой температуре.

Авторы благодарят аспиранта Лугина В.Г. за участие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zarpin. Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique. Sensors and Actuators, B 48, (1998)-P.403-408.
2. S.R. Morrison. The Chemical Physics of Surfaces, 2nd ed. Plenum, N.Y., 1978.

3. V.Lantto, P.Romppanen. Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO₂ surface. Surface Science, 192, (1987)-P.243-264.
4. T.Rantala, V.Lantto, T.Rantala. Computational approach to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide. Proc.11th European Conf.on Solid State Transducers. Warsaw, Sept.21-24,1997, V.1-P.55-58.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, О.И. Курбачев, Д.Ю. Косов,
В.А. Черкасов, Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г.Минск)

АДСОРБЦИЯ-ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ТОНКИХ ПЛЕНКАХ SnO₂, CuO

Активным участником поверхностных процессов, происходящих при детектировании газов в воздушной среде, является атмосферный кислород, поэтому необходимо изучить влияние парциального давления кислорода на электросопротивление пленок.

Целью настоящей работы являлось исследование поведения электрофизических параметров тонких пленок SnO₂, CuO и их двухфазных композиций при различных парциальных давлениях кислорода.

Методика эксперимента. Тонкие пленки толщиной 45-50 нм получали методом магнетронного распыления металлического слоя с последующим его термическим окислением при 500 °С. В качестве исходных материалов использовали соответствующие металлы марки «ч.д.а.». Двухфазные композиции получали совместным распылением олова и меди. С учетом соответствующих коэффициентов распыления формировали пленки с содержанием меди 10,20,30,40,50 ат.% по отношению к олову. В качестве материала подложки использовали слюду (мусковит) толщиной ~10 мкм. Контроль толщины пленок производили с использованием профилографа-профилометра и микроинтерферометра МИИ-4. Проводимость образцов исследовали измерением постоянного тока при заданном напряжении. Давление воздушной среды изменяли в интервале от 760 до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Откачку воздуха осуществляли насосами 2НВР-5ДМ ($760-5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и NORD-250 ($5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). В интервале 760 - 1 мм рт.ст. давление контролировали ртутным манометром, а далее с помощью манометрического термопарного преобразователя ПМТ-2. Каждое измерение осуществляли после достижения равновесного значения проводимости.

Экспериментальные данные и их обсуждение. Изучена зависимость изменения относительного сопротивления образцов SnO₂, CuO, SnO₂-CuO при десорбции кислорода в интервале давления воздуха от