

03;06

Влияние водорода на электропроводность оксида олова, легированного иттрием

© И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.И. Самохина, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет

E-mail: kalinin@ns1.vstu.ac.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2004 г.

Методом ионно-лучевого распыления получены аморфные пленки оксида олова, легированные иттрием, которые после кристаллизации приобретают нанокристаллическую структуру. Показано, что введение иттрия в диоксид олова приводит к росту температуры кристаллизации и при содержании более 1 at.% резко повышает чувствительность к водороду. Нанокристаллические пленки олова, легированные иттрием, могут служить в качестве чувствительной к водороду среды.

В последнее время в связи с возрастанием внимания к молекулярному водороду как альтернативе органическому топливу продолжается поиск веществ, которые могли бы выступать в качестве датчиков водорода как в вакууме, так и в обычной атмосферной среде. Для детектирования водорода и других газов (CH_4 , CO , CO_2 , NH_3 и др.) чаще всего используются оксиды олова, активируемые палладием, чувствительность которых усиливается, если в них создана нанокристаллическая структура [1–3]. Активация оксида осуществляется за счет увеличения поверхностной энергии межзеренных границ, доля которых существенно возрастает при размерах зерен 10–20 nm [4]. Одной из основных проблем, возникающих при использовании такого рода материалов, является нестабильность свойств, связанная с ростом кристаллических зерен при повышенной температуре, соответствующей максимальной газовой чувствительности датчика. Для того чтобы получить малый размер зерна с приемлемой стабильностью структуры, пленки оксида олова легируют различными элементами, стабилизирующими нанокристаллическую структуру [5].

В предлагаемом сообщении приведены данные о влиянии молекулярного водорода на удельное электрическое сопротивление (ρ) нанокристаллических пленок Sn–O–Y. Для получения наноструктур

№ образца	Содержание элементов в образце			Температура кристаллизации, °С
	Sn, at. %	O, at. %	Y, at. %	
1	59.8	39.8	0.4	500
2	50.4	48.6	1.0	530
3	49.7	49.2	1.1	550
4	48.9	49.9	1.2	580
5	48.4	49.4	2.2	630
6	48.3	46.9	4.8	630

оксидов олова, стабилизированных иттрием, был использован метод ионно-лучевого распыления составной мишени и осаждения продуктов распыления на ситалловой подложке [6]. Мишень состояла из олова чистотой 99.98% размером $280 \times 80 \times 0.5$, на поверхности которой с переменным шагом закреплялись пластины иттрия размером $80 \times 10 \times 1$ mm, что позволяло в одном технологическом цикле получать пленки толщиной $1-1.5 \mu\text{m}$ с непрерывным распределением иттрия от 0.4 до 5 at.% по длине подложки. Процесс распыления проводился в атмосфере, состоящей из 40% Ar и 60% O₂ с суммарным давлением $7 \cdot 10^{-4}$ Torr. Состав композиционных пленок определялся электронно-зондовым рентгеновским микроанализатором по пяти измерениям, взятым с различных участков пленки, фазовый состав которой мог меняться в зависимости от расположения пластин иттрия на составной мишени, с последующей полиномиальной экстраполяцией состава по длине подложки. Были исследованы 6 образцов с различным содержанием иттрия (см. таблицу). Удельное электрическое сопротивление измерялось потенциометрическим методом с относительной погрешностью 1–2%.

В исходном состоянии пленки всех составов находятся в аморфном состоянии и имеют очень высокое удельное электрическое сопротивление ($\rho \approx 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) при комнатной температуре и очень низкую чувствительность к водороду. С увеличением температуры удельное электрическое сопротивление уменьшается вплоть до температуры кристаллизации сплавов. По резкому изменению ρ в процессе перехода из аморфного в кристаллическое состояние определялась температура кристаллизации (T_c). Наиболее низкая $T_c \approx 500^\circ\text{C}$ наблюдается у пленки состава Sn_{55.8}O_{39.8}Y_{0.4}, содержащей минимальное количество иттрия. Увеличение концентрации иттрия от 0.4 до 2.2% приводит к росту T_c от 500 до 630°C (см. таблицу). Более высокие концентрации иттрия ($c > 2.2$ at. %) не приводят к повышению T_c .

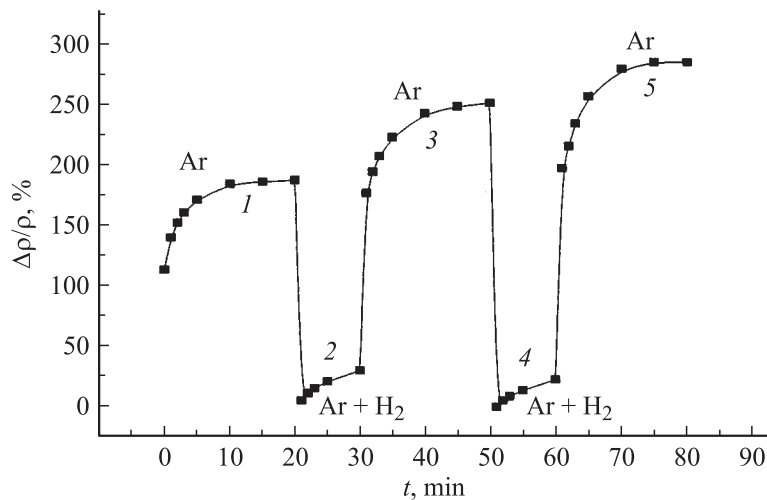


Рис. 1. Временные зависимости электрического сопротивления пленки $\text{Sn}_{48.4}\text{O}_{49.4}\text{Y}_{2.2}$ при $T = 350^\circ\text{C}$: 1 — при напуске аргона $P = 380$ Торг (участки 1, 3, 5); 2 — при напуске молекулярного водорода ($P = 7.6$ Торг) в аргоновую среду ($P = 372.4$ Торг) (участки 2 и 4).

Чтобы снизить ρ и перевести аморфную структуру в нанокристаллическое состояние, проводились нагрев аморфных образцов со скоростью 4 K/min до температуры $T_x + 20^\circ\text{C}$, кратковременный отжиг (не более 5 min) с последующим охлаждением всех образцов в атмосфере аргона при $P = 380$ Торг. В термообработанных таким образом образцах исследовалось влияние молекулярного водорода на электрические свойства оксидов олова, легированных иттрием. На рис. 1 представлены результаты относительного изменения удельного электрического сопротивления ($\Delta\rho/\rho = \frac{\rho - \rho_{\min}}{\rho_{\min}} \cdot 100\%$, где ρ_{\min} — минимальное значение удельного электрического сопротивления при данной температуре) при изотермическом отжиге ($T = 350^\circ\text{C}$) и циклическом напуске аргона (участки 1, 3, 5) и молекулярного водорода в аргоновую газовую среду (участки 2, 4). Напуск аргона в вакуумную камеру с остаточным давлением $P = 10^{-4}$ Торг приводит к увеличению ρ на $70\text{--}75\%$ в течение 20-минутной выдержки (участки 1, 3, 5 на рис. 1). Напуск молекулярного водорода с парциальным давлением $P = 7.6$ Торг аргоновую

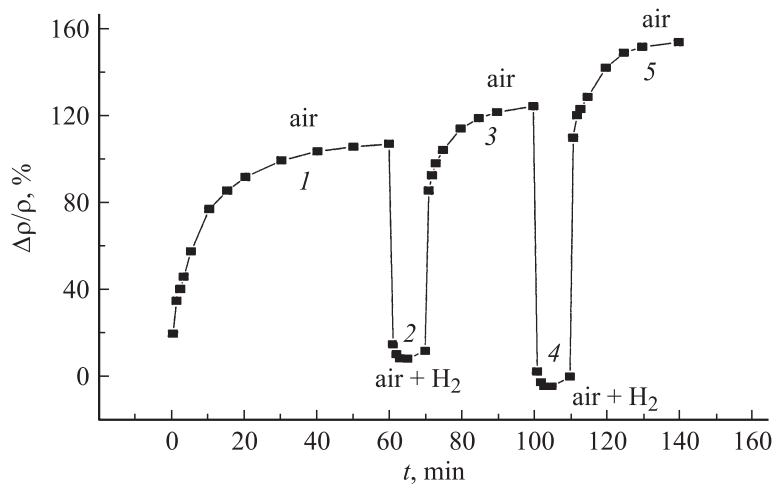


Рис. 2. Временные зависимости электрического сопротивления пленки $\text{Sn}_{48.4}\text{O}_{49.4}\text{Y}_{2.2}$ при $T = 350^\circ\text{C}$: 1 — при напуске воздуха $P = 380 \text{ Torr}$ (участки 1, 3, 5); 2 — при напуске молекулярного водорода ($P = 7.6 \text{ Torr}$) в воздушную среду ($P = 372.4 \text{ Torr}$) (участки 2 и 4).

среду приводит к резкому уменьшению электрического сопротивления на 150–175% (за время меньше одной минуты, участки 2 и 4 на рис. 1). Удаление водорода и напуск аргона вновь приводят к скачкообразному росту ρ примерно на ту же самую величину. Повторение подобных циклов до 7 и более сопровождается почти полной воспроизводимостью результатов изменений электрического сопротивления при действии водорода и аргона.

Аналогичные закономерности изменения кривой $\Delta\rho/\rho$ наблюдаются при напуске молекулярного водорода в воздушную среду. На изотермической кривой при $T = 350^\circ\text{C}$ для тонкой пленки $\text{Sn}_{48.4}\text{O}_{49.4}\text{Y}_{2.2}$ (рис. 2) также наблюдаются скачки $\Delta\rho/\rho$, однако несколько меньшей величины (95–100%).

Наиболее впечатляющие результаты по чувствительности к водороду получены на пленке $\text{Sn}_{48.9}\text{O}_{49.9}\text{Y}_{1.2}$ при $T = 350^\circ\text{C}$ (рис. 3). Воздушная среда почти полностью стабилизирует электрическое сопротивление пленки. Изменение величины ρ в воздушной среде составляет 25–50% (участки 1, 3, 5 на рис. 3). Введение водорода с парциальным

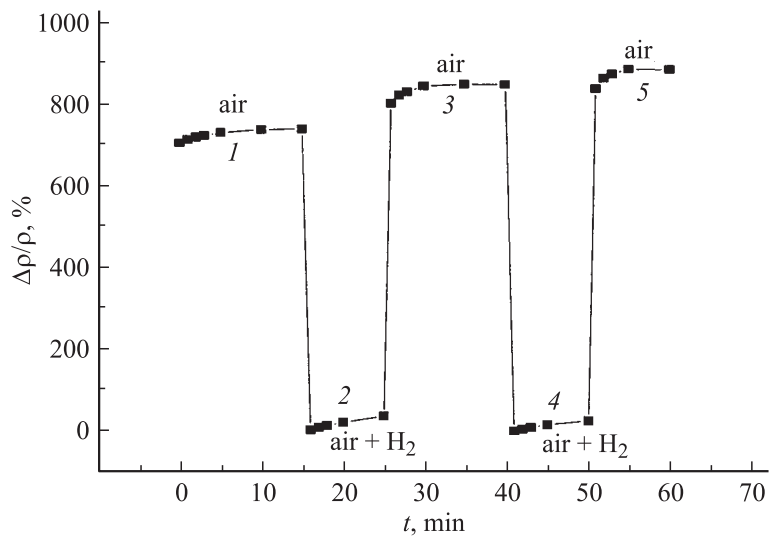


Рис. 3. Временные зависимости электрического сопротивления пленки $\text{Sn}_{48.9}\text{Y}_{1.2}\text{O}_{49.9}$ при $T = 350^\circ\text{C}$: 1 — при напуске воздуха $P = 380 \text{ Torr}$ (участки 1, 3, 5); 2 — при напуске молекулярного водорода ($P = 7.6 \text{ Torr}$) в воздушную среду ($P = 372.4 \text{ Torr}$) (участки 2 и 4).

давлением $P = 7.6 \text{ Torr}$ приводит к резкому скачкообразному уменьшению ρ (в течение нескольких секунд) на 700–800% (участки 2 и 4). При откачке водорода электрическое сопротивление восстанавливается до исходных значений.

Обсудим полученные результаты. Электронно-микроскопический анализ структуры исследуемых сплавов показал, что пленки с содержанием иттрия более 1 ат.% после кристаллизации являются наноструктурными с размером зерна 10–30 нм и, следовательно, имеют развитую поверхность межзеренных границ. Согласно [4], относительный объем, обусловленный наличием межграничной фазы, выражается в виде:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \cong \frac{6\delta}{d},$$

где d — диаметр зерна, δ — толщина межфазной или межзеренной прослойки.

Учитывая то, что параметры кристаллических решеток большинства соединений SnO находятся в пределах 0.5–0.6 нм, вполне разумным является предположение о том, что толщина межфазных и межзеренных прослоек того же порядка. Оценим относительный объем, занимаемый межграницной фазой в пленках с максимальным и минимальным размерами зерна. В первом случае для $d = 30$ нм и $\delta = 0.5$ нм имеем $\Delta V/V = 10\%$. Во втором случае $d = 10$ нм, $\delta = 0.5$ нм имеем $\Delta V/V = 30\%$. Полученные оценки относительного объема зернографической фазы показывают, что иттрий, помимо каталитического действия, является также элементом, обеспечивающим формирование нанокристаллической структуры, атомы которого являются центрами кристаллизации.

Для объяснения изменений электропроводности оксидов олова, содержащих иттрий, при их контакте с газовой средой различного состава можно воспользоваться электронной теорией хемосорбции и катализа, основанной на поверхностных электронных состояниях полупроводников [7]. Адсорбированные на поверхности оксида молекулы газа могут либо отдавать электроны (доноры), либо присоединять к себе электроны из оксида (акцепторы). Поскольку исследуемый оксид олова легирован иттрием, то он является полупроводником n -типа, и адсорбция молекул акцептора приводит к созданию приповерхностных областей, обедненных электронами, что вызывает уменьшение электропроводности. Так, например, действуют аргон и воздух, что можно видеть в приведенных экспериментах. При адсорбции молекул донорного типа на оксиде n -типа создается поверхностный слой, обогащенный электронами, что и увеличивает электропроводность. Этот случай реализуется при адсорбции водорода.

Таким образом, полученные тонкие пленки оксида олова, легированные иттрием, имеют нанокристаллическую структуру с размером зерен 10–30 нм. Установлено, что введение иттрия в количестве 1–4 at.% в оксид олова резко повышает его чувствительность к водороду. Нанокристаллические пленки оксида олова, легированные иттрием, могут быть использованы в качестве чувствительной среды при разработке датчиков водорода, работающих в атмосфере аргона и воздушной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 1580) МО РФ на поддержку ведущих научно-педагогических коллективов.

Список литературы

- [1] Гаськов А.М., Румянцева М.Н. // Неорганические материалы. 2000. № 3. С. 369–378.
- [2] Kohl D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. R125–R149.
- [3] Башкиров Л.А., Барби У., Гунько Ю.К. и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела. Минск: Беларуская навука, 2003. С. 146–162.
- [4] Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.
- [5] Максимова Н.П., Катаев Ю.Г., Черников Е.В. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 8. С. 1492–1496.
- [6] Калинин Ю.Н., Пономаренко А.Т., Ситников А.В., Стогней О.В. // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 5. С. 14–20.
- [7] Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.