

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 5**

**ТВЕРЬ 2013**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной  
университет, 2013

УДК 621.382:66.088

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК $\text{SnO}_2$

А.В. Смирнов<sup>1</sup>, А.И. Гребенников<sup>1</sup>, И.В. Синёв<sup>1</sup>, В.В. Симаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И.Вавилова  
410600, Саратов, Театральная пл., 1  
smirnov-sgu@yandex.ru

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследования температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок диоксида олова от температуры после обработки в плазме аргона. Показано, что термоциклирование, проведённое после обработки в плазме аргона, возвращает вид температурной зависимости проводимости в исходное состояние.

**Ключевые слова:** диоксид олова, температурная зависимость проводимости, обработка в плазме, термоциклирование.

### 1. Введение

Системы распознавания газа на основе полупроводниковых тонких оксидных плёнок находят широкое применение в промышленности, медицине, охране окружающей среды и других областях [1,2]. В таких системах широко используются датчики газов на основе полупроводниковых тонких плёнок  $\text{SnO}_2$ . Этому способствует разнообразие их специфических и уникальных свойств: широкая запрещенная зона, высокая адсорбционная способность и газочувствительность [3,4]. Чувствительность датчиков к газам возрастает с уменьшением толщины активного слоя или увеличением степени его дисперсности – отношения поверхности зерен к их объему. Однако температурная зависимость проводимости тонких или ультрадисперсных пленок отличается от температурной зависимости объемного полупроводника и сильно зависит от состояния поверхности, в частности, от предыстории образца [5]. Поэтому одной из проблем, препятствующих широкому внедрению высокочувствительных тонкопленочных и нанокристаллических сенсоров газа, является недостаточная воспроизводимость их характеристик.

Целью данной работы было исследование возможности повышения воспроизводимости температурной зависимости проводимости нанокристаллических пленок  $\text{SnO}_2$  путем циклического изменения температуры - термоциклирования.

## **2. Приборы и методы исследования**

Формирование плёнок осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления диэлектрической мишени с высокочастотным смещением мишени, реализован в вакуумной камере установки типа УВП-2М. Мишень представляла собой диск из прессованного порошка  $SnO_2$ , содержащего 2% (по весу)  $CuO$ . Напыление производилось в атмосфере аргона с добавлением кислорода при соотношении потоков 3:1. В качестве подложек использовались пластины из поликора. Обработка в плазме также проводилась в вакуумной камере УВП-2М, образец помещался на диэлектрическое основание в центре мишени. Контакты к газочувствительной пленке защищались при этом покровным стеклом. Получение кривых температурной зависимости проводимости осуществлялось в автоматическом режиме при помощи измерительно-вычислительного комплекса «Синтез – 14». Управление комплексом было реализовано в среде графического программирования LabView 8.5. Структурно комплекс представлял собой совокупность нескольких блоков. Блок составления газовой смеси содержал расходомеры типа EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды), которые обеспечивают точность измерения и уставки 1% от полной шкалы при времени измерения менее 200 мс. Все измерения проводились в потоке сухого воздуха, равном 100 мл/мин. Управление температурой сенсора выполнялось с помощью терморегулятора «Эрбий». Измерение проводимости сенсора осуществлялось с помощью мультиметра Keithley 2000-20.

## **3. Результаты и обсуждение**

На рис. 1 показан график температурной зависимости проводимости плёнки  $SnO_2$  в атмосфере сухого воздуха. Эксперимент состоял из 3-х циклов, скорость нагрева в каждом из которых составляла  $0,5^{\circ}C/c$ , а скорость охлаждения –  $2^{\circ}C/c$ . На рис. 1 отчётливо видно, что кривая № 1, полученная в первом цикле, отличается от кривых, полученных во 2-м и 3-м циклах. Совпадение кривых 2-го и 3-го цикла говорит о повышении воспроизводимости температурной зависимости проводимости, что можно интерпретировать как стабилизацию состояния поверхности образца.

Для изменения исходного состояния поверхности сенсора была использована обработка в плазме аргона. Энергия бомбардирующих ионов аргона (разность потенциалов плазмы и электрода) была выбрана таким образом, чтобы её было недостаточно для разрушения кристаллической структуры окисла (параметры были установлены экспериментальным путём, с использованием в качестве опытного образца мишени из диоксида олова), но вполне хватало для удаления с чувствительной поверхности

различных адсорбированных частиц, в том числе различных форм кислорода [6]. После обработки поверхности  $SnO_2$  в плазме проводимость образца значительно увеличивалась (сравни рис. 1 и рис. 2). Для возврата к температурной зависимости проводимости, которая наблюдалась у образца до обработки в разряде аргона (рис. 1) был снова использован метод термоциклирования.

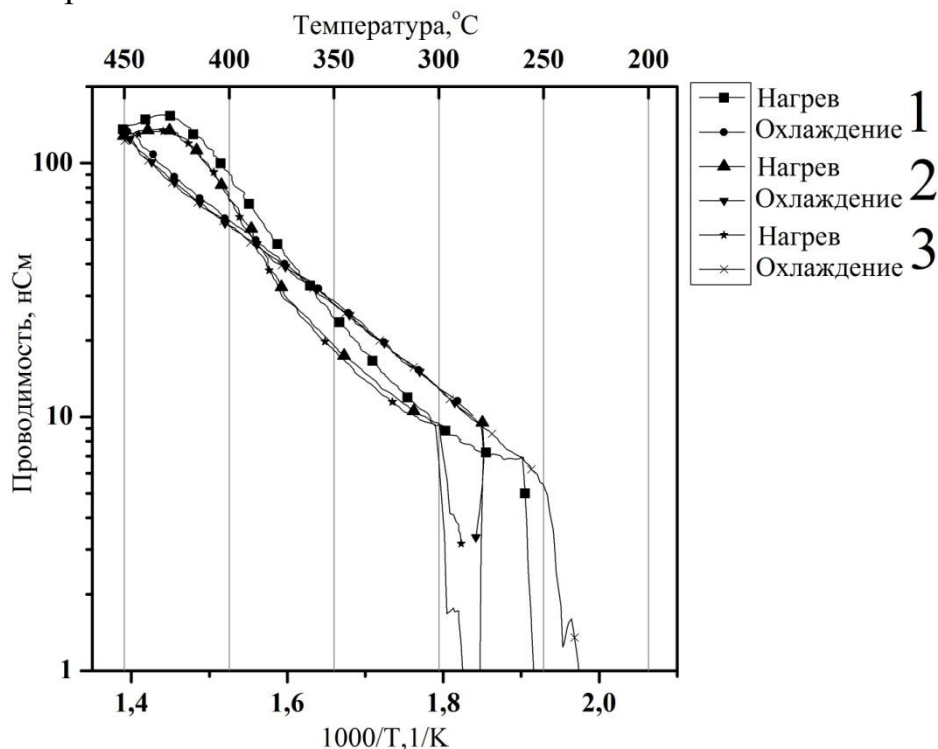


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости плёнки  $SnO_2$ .

На рис. 2 представлены кривые температурной зависимости проводимости образца, прошедшего обработку в плазме высокочастотного разряда в аргоне, полученные в результате 1, 2, 3, 4 и 5 циклов изменения температуры. Из рис. 2 видно, что за три цикла кривая температурной зависимости проводимости практически возвращается к виду температурной зависимости проводимости образца до обработки в разряде аргона. Из сравнения кривых, полученных в результате термоциклирования до и после обработки образца в плазме (см. рис. 3), следует, что наклоны кривых нагрева и охлаждения практически совпадают. Величины проводимости образца в максимумах кривых температурной зависимости проводимости отличаются примерно на 20%.

Аналогичные эксперименты проводились с образцами, отличающимися предысторией (обработка в плазме аргона и кислорода, свежеприготовленный образец и т.п.). Стабилизация вида их температурной зависимости проводимости наблюдалась во всех случаях. Отличалось только необходимое число термоциклов.

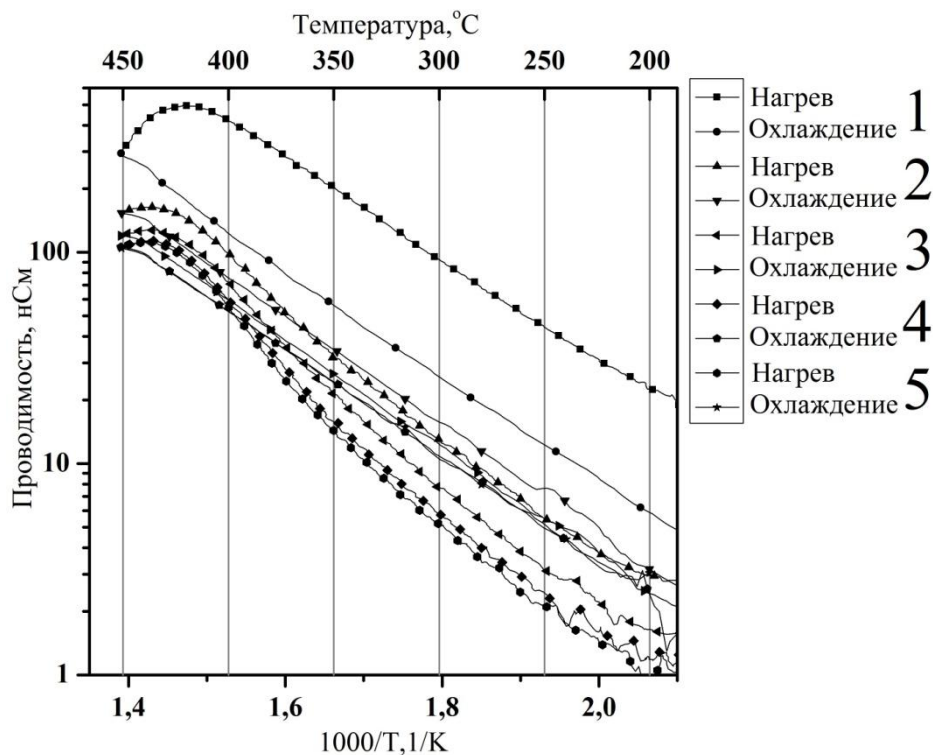


Рис. 2. Термоциклирование образца после обработки в аргоновой плазме.

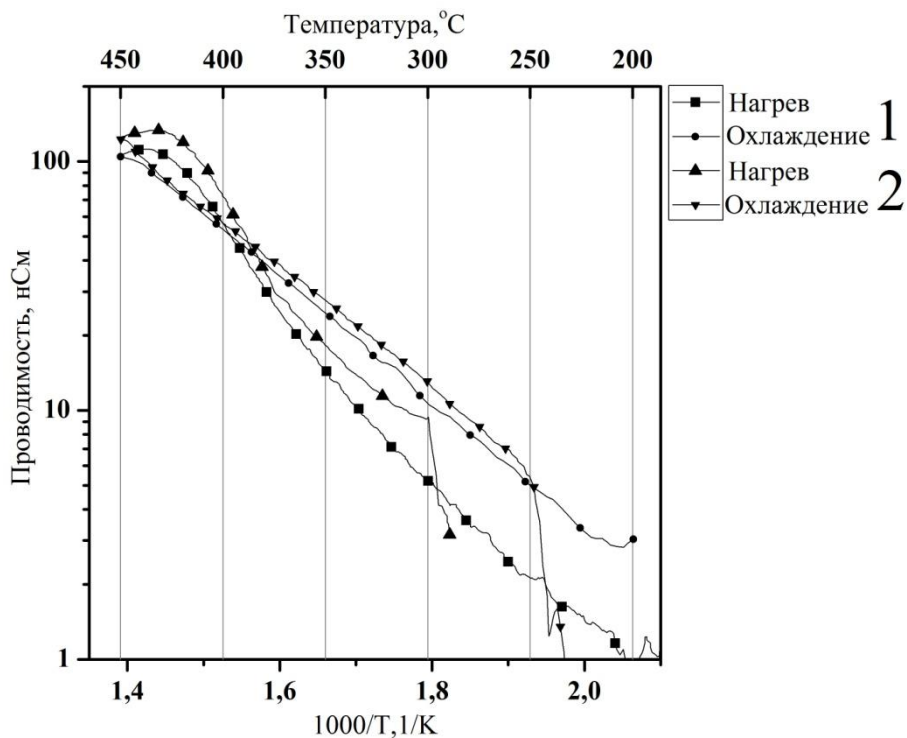


Рис. 3. Сравнение кривых температурных зависимостей проводимости, полученных в результате термоциклирования до (№ 1) и после (№ 2) обработки в аргоновой плазме и многократного термоциклирования.

На основании полученных результатов можно предположить, что бомбардировка поверхности плёнки диоксида олова ионами аргона

приводит к частичному восстановлению поверхности. Появляются приповерхностные вакансии кислорода, которые отжигаются при термоциклировании. Стабилизирующее влияние термоциклирования можно объяснить тем, что многократное повторение циклов нагрева и охлаждения способствует процессу релаксации поверхности и установлению равновесия между разными формами адсорбции кислорода.

*Работа выполнена при поддержке гранта № 13-08-00678 Российского фонда фундаментальных исследований.*

### Библиографический список:

1. **Kyoung, R.H.** Study on sensing properties of tin oxide  $CO$  gas sensor with low power consumption / R.H. Kyoung, S.K. Chang, T.K. Keon et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2002. – V. 61. – I. 2-3. – P. 182-186.
2. **Shishkin, N.Y.** Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique / N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zarapin // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – V. 48. – I. 1-3. – P. 403-408.
3. **Chiorino, A.** Characterization of materials for gas sensors. Surface chemistry of  $SnO_2$  and  $MoO_x - SnO_2$  nanosized powders and electrical responses of the related thick films / A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – V. 59. – I. 2-3. – P. 203-209.
4. **Malagù, C.** Two mechanisms of conduction in polycrystalline  $SnO_2$  / C. Malagù, M.C. Carotta, A. Giberti et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 136. – I. 1. – P. 230-234.
5. **Tabata, K.** Chemisorbed oxygen species over the (110) face of  $SnO_2$  / K. Tabata T. Kawabe, Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2003. – V. 7. – I. 4. – P. 251-259.
6. **McAleer, J.F.** Tin dioxide gas sensors. Part 1. – Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations / J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1987. – V. 83. – P. 1323-1346.