

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УДК 541.128.3

В.И. ГАМАН

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ СЕНСОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Рассмотрены физические принципы работы сенсоров кислорода и диоксида азота на основе тонких поликристаллических пленок металлооксидных полупроводников. Представлены аналитические выражения, описывающие зависимости проводимости сенсора и его отклика от концентрации окислительного газа, геометрических и физических параметров полупроводниковой пленки. Проведено сопоставление полученных в теории закономерностей с имеющимися результатами экспериментальных исследований.

Ключевые слова: кислород, диоксид азота, хемосорбция, теплота адсорбции, энергия активации десорбции, сенсор, надбарьерная проводимость, канальная проводимость.

Введение

В настоящее время научными коллективами ряда стран ведутся исследования, направленные на создание или оптимизацию характеристик сенсоров кислорода и диоксида азота на основе пленок металлооксидных полупроводников. Эффективность таких исследований может быть повышена за счет разработки и дальнейшего использования теории, которая бы предсказала функциональные зависимости электропроводности сенсора и его отклика от геометрических размеров пленки полупроводника, концентрации примеси в ней и от концентрации окислительного газа.

В данном сообщении сделана попытка решить поставленную задачу. Предложены физические модели сенсоров кислорода и диоксида азота на основе тонких пленок SnO_2 и WO_3 . Получены аналитические выражения, описывающие зависимости проводимости сенсора и его отклика от концентрации окислительного газа, геометрических и физических параметров пленки металлооксидного полупроводника. Проведено сопоставление полученных в теории закономерностей с имеющимися результатами экспериментальных исследований характеристик сенсоров.

1. Электропроводность поликристаллических пленок металлооксидных полупроводников в газовой смеси, содержащей кислород

По аналогии с работой [1] будем считать, что в поликристаллической пленке металлооксидного полупроводника, находящейся в газовой смеси, содержащей кислород, имеется два типа путей протекания тока. Часть путей протекания содержит только микрокристаллы, например SnO_2 , разделенные друг от друга двумя областями пространственного заряда (ОПЗ) с потенциальным барьером между ними. Вклад этих путей протекания в электропроводность полупроводниковой пленки обозначим через $G_{\text{Об}}$, и в дальнейшем $G_{\text{Об}}$ будем называть надбарьерной составляющей проводимости. Другая часть путей протекания содержит микрокристаллы, которые соединяются между собой узкими каналами проводимости, состоящими из того же вещества. Вклад таких путей протекания в электропроводность пленки обозначим через $G_{\text{Ок}}$ и назовем канальной составляющей проводимости. Полная проводимость сенсора в газовой смеси, содержащей кислород, имеет вид

$$G_{\text{O}} = G_{\text{Об}} + G_{\text{Ок}}. \quad (1)$$

Если сенсор находится в сухой газовой смеси, не содержащей кислород, то запорные слои между зернами SnO_2 отсутствуют, и они непосредственно контактируют друг с другом. Если зазоры между зернами SnO_2 являются туннельно прозрачными для электронов, то $G_{\text{Об}}$ в этом случае достигает максимально возможного значения $G_{\text{мб}}$, которое можно записать в следующем виде:

$$G_{\text{мб}} = B_1 e \mu_n (n_0 + n_v), \quad (2)$$

где B_1 – константа, величина которой определяется геометрическими размерами пленки диоксида олова и зерен SnO_2 ; e – заряд электрона; μ_n – подвижность электронов; n_0 – концентрация электронов в пленке, обусловленная ионизацией донорной примеси; n_v – концентрация электронов, которая обусловлена ионизацией вакансий кислорода.

При нахождении сенсора в сухой газовой смеси, содержащей кислород (например, $\text{N}_2 + \text{O}_2$), между зернами SnO_2 появляются ОПЗ, разделенные потенциальным барьером, высота которого является решением следующего уравнения [2]:

$$e\varphi_s = \frac{(eN_i)^2}{2N_d\epsilon_r\epsilon_0} + kT, \quad (3)$$

где $N_i = N_{\text{ц}}\eta_{\text{O}}n_{\text{O}_2} / (1 + \eta_{\text{O}}n_{\text{O}_2})$ – поверхностная плотность адсорбированных ионов кислорода; φ_s – поверхностный потенциал; $N_{\text{ц}}$ – плотность центров адсорбции для частиц кислорода; n_{O_2} – концентрация атомарного или молекулярного кислорода; $\eta_{\text{O}} = \eta_{\text{O}}(0)\exp[-e\varphi_s/(kT)]$ – параметр теории, пропорциональный отношению вероятности адсорбции иона кислорода к вероятности его десорбции [2]; N_d – концентрация ионов донорной примеси и вакансий кислорода в пленке полупроводника; ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; ϵ_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Существенное влияние на проводимость сенсора потенциальные барьеры между зернами SnO_2 могут оказать, начиная с такой концентрации кислорода n'_{O_2} , при которой $e\varphi_s = 2kT$. При таком значении изгиба энергетических зон полупроводника в ОПЗ формируется хорошо выраженный слой, обедненный электронами. В этом случае обмен электронами между зернами SnO_2 осуществляется за счет термоэлектронной эмиссии через потенциальный барьер, и надбарьерная составляющая проводимости [1]

$$G_{\text{Об}} = G_{00} \exp\left(-\frac{e\varphi_s}{kT}\right), \quad (4)$$

где G_{00} – параметр, слабо зависящий от $e\varphi_s$ и температуры.

Из выражения (3) следует, что при $n_{\text{O}_2} = n'_{\text{O}_2}$ $N_i = \sqrt{2N_d\epsilon_r\epsilon_0kT}/e^2$. Для сенсора на основе диоксида олова при $\epsilon_r = 13$, $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $T = 723 \text{ К}$ $N_i = 9,44 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При дальнейшем повышении n_{O_2} и N_i составляющая проводимости $G_{\text{Об}}$ будет уменьшаться в соответствии с выражением (4).

Однако при некоторой концентрации кислорода n''_{O_2} высота потенциального барьера $e\varphi_s$ достигнет максимально возможного значения $e\varphi_{\text{см}} = (F - E_{\text{ii}})_{\text{ПЗ}} - 3kT$ [2], где $(F - E_{\text{ii}})_{\text{ПЗ}}$ – энергетический зазор при плоских зонах между уровнем Ферми F и уровнем E_{ii} поверхностных состояний (ПС), возникающих за счет адсорбции ионов кислорода. По данным работы [2] при $T = 723 \text{ К}$ для пленки SnO_2 , покрытой дисперсным слоем платины, $e\varphi_{\text{см}} = 0,445 \text{ эВ}$. При таком значении $e\varphi_{\text{см}}$ и $T = 723 \text{ К}$ плотность адсорбированных ионов кислорода $N_i'' = \sqrt{2N_d\epsilon_r\epsilon_0(e\varphi_{\text{см}} - kT)}/e^2 = 2,34 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Составляющая проводимости $G_{\text{Об}}$ при увеличении $e\varphi_s$ от $2kT$ до $e\varphi_{\text{см}}$ должна уменьшиться в 177 раз. Таким образом, в интервале концентраций кислорода от n'_{O_2} до n''_{O_2} надбарьерная составляющая проводимости резко уменьшается, а вне его $G_{\text{Об}} \cong \text{const}$.

Канальную составляющую проводимости сенсора можно представить в следующем виде [1]:

$$G_{\text{Ок}} = G_{\text{МК}}(1 - 2d_0/d_{\text{м}}), \quad (5)$$

где

$$G_{\text{МК}} = B_2 e \mu_n (n_0 + n_v); \quad (6)$$

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0(e\varphi_s - kT)}{e^2N_d}} \quad (7)$$

– ширина ОПЗ; d_m – толщина канала проводимости; B_2 – константа. Из выражений (5) – (7) видно, что зависимость $G_{Ок}$ от $e\varphi_s$ и $\eta_0 n_{O_2}$ значительно слабее, чем у $G_{Об}$. При увеличении $e\varphi_s$ от $2kT$ до $e\varphi_{см}$ в выражении (5) отношение d_0/d_m при $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $T = 723 \text{ К}$ возрастает всего лишь в 1,76 раза.

При наличии паров воды в газовой смеси составляющие проводимости $G_{Об}$ и $G_{Ок}$ будут описываться выражениями (4) – (7), если φ_s заменить на $\varphi_s(A)$ [1], а n_v на $n_v(A)$.

Далее обсудим возможные варианты зависимости суммарной проводимости G_0 пленки диоксида олова от концентрации кислорода в газовой смеси. В области малых концентраций кислорода, при которых $e\varphi_s < 2kT$, обе составляющие проводимости и G_0 слабо уменьшаются по мере увеличения n_{O_2} за счет появления и незначительного расширения ОПЗ.

Если $G_{мб} \gg G_{мк}$, то при $n_{O_2} = n'_{O_2}$ G_0 будет убывать с ростом концентрации кислорода аналогично $G_{Об}$. Однако при некоторой концентрации кислорода $n^*_{O_2}$ составляющая проводимости $G_{Об}$ может оказаться меньше $G_{Ок}$. В этом случае дальнейший ход зависимости G_0 от n_{O_2} будет определяться $G_{Ок}$. При $n_{O_2} = n''_{O_2}$ обе составляющие проводимости достигают минимально возможной величины, и при дальнейшем повышении концентрации кислорода G_0 имеет постоянное значение. Примерный ход зависимости G_0 от n_{O_2} представлен на рис. 1.

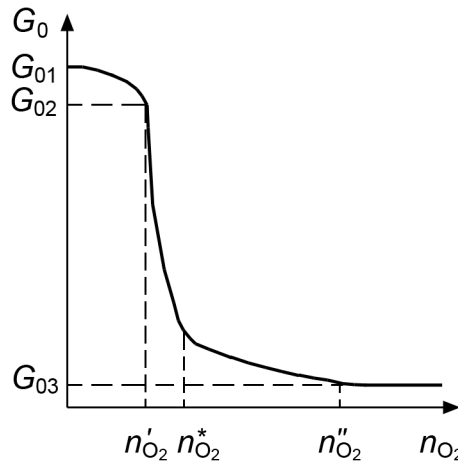


Рис. 1. Зависимость проводимости сенсора от концентрации кислорода: $G_{01} = G_{мб} + G_{мк}$, $G_{02} = G_0(e\varphi_s = 2kT)$, $G_{03} = G_0(e\varphi_{см})$

При выполнении неравенства $G_{мк} \gg G_{мб}$ зависимость G_0 от n_{O_2} определяется канальной составляющей проводимости во всем интервале изменения $e\varphi_s$ от 0 до $e\varphi_{см}$. Таким образом, значение концентрации кислорода $n^*_{O_2}$ зависит от соотношения величин $G_{мб}$ и $G_{мк}$. В свою очередь, различие между максимальными значениями составляющих проводимости сенсора определяется микроструктурой пленки диоксида олова или любого другого металлооксидного полупроводника.

2. Отклик газового сенсора на воздействие кислорода

Откликом будем называть отношение максимально возможной проводимости сенсора G_m , которая реализуется в бескислородной газовой среде, к проводимости в газовой смеси, содержащей кислород. В соответствии с этим определением отклик можно записать в следующем виде:

$$\frac{G_M}{G_0} = \frac{G_{Mб} + G_{МК}}{G_{Oб} + G_{Ок}}. \quad (8)$$

В области малых концентраций кислорода, при которых $n_{O_2} < n'_{O_2}$, $G_M/G_0 \approx 1$ и слабо растет при увеличении n_{O_2} .

При $n_{O_2} > n'_{O_2}$ возможны два варианта зависимости отклика от концентрации кислорода. Если $G_{Mб} \gg G_{МК}$, то в интервале концентраций кислорода от n'_{O_2} до $n^*_{O_2}$ $G_{Oб} \gg G_{Ок}$ и $G_M/G_0 \cong G_M/G_{Oб} \cong b_6 G_{Mб}/G_{Oб}$, где $b_6 = G_M/G_{Mб} \cong 1$ и не зависит от n_{O_2} . Поделив выражение (2) на (4), будем иметь

$$\frac{G_M}{G_0} \cong \frac{b_6 B_1 e \mu_n (n_0 + n_v)}{G_{00}} \exp\left(\frac{e\varphi_s}{kT}\right), \quad (9)$$

то есть отклик сенсора должен увеличиваться по мере повышения $e\varphi_s$ и концентрации кислорода. При $n_{O_2} > n^*_{O_2}$ $G_{Oб} < G_{Ок}$ и $G_M/G_0 \cong G_M/G_{Ок} = (G_M/G_{МК}) G_{МК}/G_{Ок}$, где $G_M/G_{МК} \gg 1$ и не зависит от n_{O_2} . В этом случае концентрационная зависимость отклика будет определяться канальной составляющей проводимости.

Для сенсора, у которого $G_{МК} \gg G_{Mб}$, канальная составляющая проводимости определяет концентрационную зависимость отклика во всем интервале изменения n_{O_2} (от 0 до n''_{O_2}). При этом $G_M/G_0 \cong G_M/G_{Ок} = b_k G_{МК}/G_{Ок}$, где $b_k = G_M/G_{МК} \cong 1$. Используя выражения (3), (5) и (7), можно получить следующее уравнение:

$$G_{МК} - G_{Ок} = \gamma G_{МК} \frac{\eta_O n_{O_2}}{1 + \eta_O n_{O_2}}, \quad (10)$$

где $\gamma = 2N_{ц}/(N_d d_M)$. После деления всех членов этого уравнения на $G_{Ок}$ будем иметь

$$\frac{G_{МК}}{G_{Ок}} = \frac{1 + \eta_O n_{O_2}}{1 + (1 - \gamma)\eta_O n_{O_2}}. \quad (11)$$

Максимальный отклик могут иметь те сенсоры, для которых $\gamma = 1$ или концентрация донорных ионов, включая ионы вакансий кислорода, $N_d = 2N_{ц}/d_M$.

Таким образом, при оптимальном выборе концентрации донорной примеси ($\gamma = 1$)

$$G_{МК}/G_{Ок} = \eta_O n_{O_2} + 1, \quad (12)$$

$$G_M/G_0 = b_k (\eta_O n_{O_2} + 1) \cong \eta_O n_{O_2} + 1, \quad (13)$$

так как $b_k \cong 1$. Относительное изменение проводимости и сопротивления сенсора будет описываться выражением

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{\Delta R}{R_M} \cong \eta_O n_{O_2}, \quad (14)$$

где $\Delta G = G_M - G_0$; $\Delta R = R_0 - R_M$; $R_0 = G_0^{-1}$; $R_M = G_M^{-1}$. При $e\varphi_s \gg kT$ произведение $\eta_O n_{O_2} \cong K_0 n_{O_2}^m$, где K_0 – константа, $m < 1$ [2]. Таким образом,

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{\Delta R}{R_M} \cong K_0 n_{O_2}^m. \quad (15)$$

Аналогичная зависимость относительного изменения проводимости и сопротивления сенсора должна наблюдаться и от парциального давления кислорода P_{O_2} , так как $n_{O_2} = P_{O_2}/(kT)$.

Имеющиеся экспериментальные данные для сенсоров на основе металлооксидных полупроводников подтверждают степенную зависимость $\Delta G/G_0$ и $\Delta R/R_M$ от n_{O_2} . В работе [3] отмечает-

ся, что интенсивная адсорбция кислорода на поверхность пленок SnO_2 начинается при $T = 473$ К. При этом $\Delta R/R_M = K_1 P_{\text{O}_2}^m$, где $m \cong 0,7$. При адсорбции кислорода на поверхность ZnO $G_M/G_0 = K_2 P_{\text{O}_2}^{0,5}$. Такая зависимость наблюдалась в интервале парциальных давлений кислорода от 10^{-3} до 1 Торр [4]. Относительное изменение сопротивления наностержней из Ga_2O_3 при $T = 523$ К описывается следующим выражением: $\Delta R/R_M = a_0 n_{\text{O}_2}^m$, где $a_0 = 3,988$, а $m = 0,571$ [5].

Из приведенных выше данных видно, что в тех интервалах концентрации кислорода, в пределах которых велись исследования, главной составляющей проводимости сенсоров являлась $G_{\text{Ок}}$.

3. Отклик сенсора на воздействие диоксида азота

Результаты экспериментальных исследований показали, что появление в воздухе диоксида азота приводит к снижению проводимости сенсора. Этот факт свидетельствует о том, что при хемосорбции молекул NO_2 на поверхности металлооксидного полупроводника создается дополнительный к $eN_i(A)$ отрицательный заряд, который приводит к увеличению $e\varphi_s(A)$.

Адсорбция молекул NO_2 на поверхность полупроводника может привести к увеличению отрицательного заряда, если значение $e\varphi_s(A)$, установившееся в результате предварительной адсорбции кислорода, меньше $e\varphi_{\text{SM}}(A)$. Кроме того, энергетический зазор между E_c и уровнем E_{iN} ПС, создаваемых адсорбированными молекулами NO_2 , должен быть не меньше $E_c - E_{ii}$. В противном случае после адсорбции кислорода уровень E_{iN} может подняться выше уровня Ферми на поверхности полупроводника, и вероятность его заполнения электронами станет близкой к нулю. Необходимо также иметь в виду, что при одинаковой природе центров адсорбции для обоих окислительных газов (O_2 и NO_2) молекулы NO_2 смогут адсорбироваться, конкурируя с гидроксильными группами, только на центры, не занятые ионами кислорода, плотность которых $N_s(A) = N_{\text{ц}} - N_i(A)$.

Концентрация кислорода в воздухе велика, поэтому можно предполагать, что $n_{\text{O}_2} > n_{\text{O}_2}^*$ и для пленок металлооксидных полупроводников выполняется неравенство $G_{\text{Ок}} \gg G_{\text{Об}}$. Кроме того, проникновение больших молекул NO_2 в зазор между микрокристаллами SnO_2 и WO_3 , находящимися в тесном контакте, затруднено. Поэтому будем считать, что хемосорбция молекул NO_2 в основном влияет на величину $G_{\text{Ок}}$.

При наличии в воздухе диоксида азота ширина ОПЗ в микрокристаллах и каналах проводимости имеет вид

$$d_{0N}(A) = [N_i(A) + N_N(A)]/N_d, \quad (16)$$

где

$$N_N(A) = \frac{N_s(A)\eta_N n_{\text{NO}_2}}{1 + \eta_N n_{\text{NO}_2}} \quad (17)$$

– плотность ионов NO_2^- на поверхности полупроводника; η_N – параметр η для диоксида азота; n_{NO_2} – концентрация диоксида азота. После замены в формуле (5) d_0 на $d_{0N}(A)$ получим выражение для проводимости сенсора в газовой смеси, содержащей диоксид азота:

$$G_{\text{Nк}}(A) = G_{\text{МК}}(A) \left\{ 1 - \frac{2[N_i(A) + N_N(A)]}{N_d d_M} \right\}. \quad (18)$$

Изменение проводимости сенсора за счет хемосорбции молекул NO_2

$$\Delta G(A) = G_{\text{Ок}}(A) - G_{\text{Nк}}(A) = \frac{2G_{\text{МК}}(A)N_N(A)}{N_d d_M}. \quad (19)$$

Максимальное изменение проводимости может быть достигнуто в тех сенсорах, для которых при $N_N(A) = N_s(A)$ выполняется неравенство $G_{Nk}(A) \ll G_{Ok}(A)$ и $2G_{mk}(A)N_s(A)/(N_d d_m) \cong G_{Ok}$. Микроструктура пленки полупроводника и концентрация примеси в ней должны быть такими, чтобы при максимально возможном значении $N_N(A)$ практически полностью перекрывались пути протекания тока за счет расширения ОПЗ. Подставив выражение (17) в (19) и поделив все члены полученного уравнения на $G_{Nk}(A)$, для таких сенсоров будем иметь

$$\frac{G_{Ok}(A)}{G_{Nk}(A)} - 1 = \frac{G_{Ok}(A)\eta_N n_{NO_2}}{G_{Nk}(A)(1 + \eta_N n_{NO_2})}. \quad (20)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{G_{Ok}(A)}{G_{Nk}(A)} = \eta_N n_{NO_2} + 1; \quad (21)$$

$$\frac{\Delta G(A)}{G_{Nk}(A)} = \eta_N n_{NO_2}. \quad (22)$$

Если учесть зависимость η_N от n_{NO_2} , то для относительного изменения проводимости сенсора получим формулу, аналогичную (15).

Дальше рассмотрим возможную зависимость отклика сенсора диоксида азота от абсолютной влажности A газовой смеси. По аналогии с выражением для η_O [2] параметр η_N запишем в следующем виде:

$$\eta_N = \left(\frac{\alpha_N}{\nu_N} \right) \exp\left(\frac{\Delta E_N}{kT} \right), \quad (23)$$

где α_N – некоторая константа; ν_N – частота собственных колебаний адсорбированных молекул NO_2 ;

$$\Delta E_N = \Delta E_N^0 + (F - E_{FN})_{п.з} - e\varphi_{sN}(A) \quad (24)$$

– теплота адсорбции ионов NO_2^- ; ΔE_N^0 – теплота адсорбции нейтральных молекул NO_2 ; $(F - E_{FN})_{п.з}$ – энергетический зазор между уровнем Ферми и уровнем E_{FN} при плоских зонах;

$$e\varphi_{sN}(A) = \frac{e^2 [N_i(A) + N_N(A)]^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 N_d}. \quad (25)$$

Замещая в формуле (17) $N_s(A)$ на $N_{ц} - N_i(A)$ и подставляя полученный результат в (25), будем иметь

$$e\varphi_{sN}(A) = \frac{e^2 [N_i(A)(1 - \xi) + N_{ц}\xi]^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 N_d}, \quad (26)$$

где $\xi = \eta_N n_{NO_2} / (1 + \eta_N n_{NO_2})$.

В эксперименте отклик сенсора уверенно определяется при $\eta_N n_{NO_2} \geq 1$. При таких значениях $\eta_N n_{NO_2}$ параметр ξ близок к единице (0,5–1), и его зависимостью от A можно пренебречь. Повышение абсолютной влажности воздуха должно приводить к снижению $N_i(A)$ [1] и $e\varphi_{sN}(A)$, что, в свою очередь, вызовет увеличение ΔE_N , η_N и $\Delta G(A)/G_{Nk}(A)$. По мере повышения n_{NO_2} и ξ

влияние уровня влажности газовой смеси на отклик сенсора должно уменьшаться вплоть до полного исчезновения.

Временную зависимость проводимости сенсора можно исследовать, подавая в измерительную камеру малые порции диоксида азота, при которых $N_N(A) \ll N_i(A)$ [2]. Если в момент времени $t = 0$ в газовой смеси появляется малая порция диоксида азота, то [2]

$$N_N(A, t) = N_N(A) [1 - \exp(-t/\tau_N)], \quad (27)$$

где

$$\tau_N = \frac{\exp[E_{дN}/(kT)]}{v(1 + \eta_N n_{NO_2})} \quad (28)$$

– время релаксации процесса адсорбции ионов NO_2^- ;

$$E_{дN} \cong E_d + (F - E_{iN})_{п.з} - e\phi_{sN}(A) \quad (29)$$

– энергия активации процесса десорбции ионов NO_2^- ; E_d – энергия активации процесса десорбции нейтральных молекул NO_2 .

Подставляя $N_N(A, t)$ в выражение (19) вместо $N_N(A)$, получим

$$\Delta G(A, t) = \Delta G(A) [1 - \exp(-t/\tau_N)]. \quad (30)$$

Используя экспериментальные данные, с помощью формулы (30) можно определить τ_N . При наличии экспериментальных данных по температурным зависимостям τ_N и η_N при $n_{NO_2} = \text{const}$ становится возможным определение $E_{дN}$.

Заключение

Из физической модели сенсоров окислительных газов, предполагающей наличие двух составляющих проводимости поликристаллических пленок металлооксидных полупроводников (надбарьерной и канальной), следует возможность реализации двух вариантов концентрационной зависимости отклика. Если в рассматриваемых интервалах температур и концентраций кислорода барьерная составляющая проводимости $G_{Об}(A)$ является главной, то концентрационная зависимость отклика сенсора будет описываться выражениями (3) и (9). Напротив, если главной является канальная составляющая $G_{Ок}(A)$, то зависимость отклика от концентрации газа описывается формулами (13) и (15).

Рассмотренные выше результаты экспериментальных исследований свидетельствуют в пользу второго варианта концентрационной зависимости отклика. Этот факт можно объяснить тем, что микроструктура пленок металлооксидных полупроводников в исследованных сенсорах обеспечивает выполнение неравенства $G_{Ок}(A) \gg G_{Об}(A)$ при любой концентрации кислорода.

Возможен и другой вариант объяснения наблюдаемой в эксперименте закономерности. В интервале концентраций кислорода от нуля до некоторого значения $n_{O_2}^*$ $G_{Об}(A) \gg G_{Ок}(A)$. В этом интервале изменений n_{O_2} концентрационная зависимость отклика описывается выражениями (3) и (9). Так как надбарьерная составляющая проводимости более резко уменьшается с повышением концентрации кислорода, чем $G_{Ок}$, то при $n_{O_2} > n_{O_2}^*$ возможно выполнение обратного неравенства $G_{Об}(A) \ll G_{Ок}(A)$. Отсюда следует, что экспериментальные данные по концентрационной зависимости отклика, полученные при $n_{O_2} > n_{O_2}^*$, должны описываться формулами (13) и (15).

При адсорбции диоксида азота на активную поверхность сенсора уменьшается только канальная составляющая проводимости, так как большие молекулы NO_2 не могут проникать в узкие зазоры между микрокристаллами полупроводниковой пленки. Поэтому зависимость отклика сенсора от концентрации диоксида азота является сублинейной [см. формулу (15)]. Основные поло-

жения теории для процесса адсорбции диоксида азота хорошо подтверждаются экспериментом [6]. Здесь уместно отметить, что при воздействии на сенсор водорода, атомы которого легко проникают в зазоры между микрокристаллами полупроводниковой пленки, в эксперименте наблюдались оба рассмотренных выше варианта концентрационной зависимости отклика [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаман В.И. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 84–98.
2. Гаман В.И. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 10. – С. 75–81.
3. Gutierrez F.J., Milan E. // Proc. of the 2nd inf. Meeting on Chemical sensors. – Bordeaux, 1986. – P. 372–375.
4. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1991. – 327 с.
5. Liu Z., Yamaraki T., Shen Y., et al. // Sensors and Actuators. B: Chemical. – 2008. – V. 129. – No. 2. – P. 666–670.
6. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К. и др. // ФТП. – 2010. – Т. 44. – Вып. 3. – С. 383–389.

Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: gaman@elefot.tsu.ru

Поступила в редакцию 01.08.11.