

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УДК 621.382

В.И. ГАМАН*, Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ**, Н.К. МАКСИМОВА**, А.В. АЛМАЕВ*, Н.С. СЕРГЕЙЧЕНКО**

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА ПРИ РАБОТЕ В РЕЖИМЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ¹

Представлены результаты исследования временной зависимости проводимости сенсоров водорода на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова, работающих в режиме термоциклирования. Предложены метод определения изгиба энергетических зон на границе раздела контактирующих микрокристаллов SnO₂ в пленке диоксида олова, а также два метода измерения малых концентраций водорода ($n_{H_2} < 10^4$ ppm). Показано, что сенсоры данного типа при работе в режиме термоциклирования характеризуются большими значениями отклика на воздействие H₂, высокими чувствительностью и быстродействием.

Ключевые слова: газовый сенсор, диоксид олова, водород, режим термоциклирования, изгиб энергетических зон.

Введение

В связи с развитием работ по водородной энергетике важной задачей является разработка высокочувствительных и быстродействующих сенсоров молекулярного водорода. Для решения этой задачи в области малых концентраций $n_{H_2} \leq 10^4$ ppm в воздухе могут быть использованы полупроводниковые резистивные сенсоры на основе тонких пленок диоксида олова [1, 2].

При воздействии водорода в сенсорах такого типа определяющую роль играет надбарьерная составляющая проводимости. В стационарном режиме работы отклик описывается следующим выражением [1, 2]:

$$\frac{G_H(T)}{G_0(T)} = \exp \left[\frac{e\varphi_S(T)\eta_H n_{H_2}}{kT(1 + \eta_H n_{H_2})} \left(2 - \frac{\eta_H n_{H_2}}{1 + \eta_H n_{H_2}} \right) \right], \quad (1)$$

где G_H , G_0 – проводимости сенсора в смеси воздух + водород и в чистом воздухе соответственно; $e\varphi_S$ – изгиб энергетических зон в приповерхностной области микрокристаллов SnO₂; e – заряд электрона; φ_S – поверхностный потенциал; η_H – коэффициент теории, который пропорционален отношению вероятности адсорбции атома водорода на поверхности полупроводника к вероятности его десорбции; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура сенсора.

Процесс адсорбции водорода на пленку диоксида олова характеризуется значением η_H , которое не зависит от температуры сенсора, n_{H_2} и уровня влажности газовой смеси. Изгиб энергетических зон $e\varphi_S$ зависит от концентрации кислорода в газовой смеси и от уровня её влажности.

Для определения концентрации водорода в газовой смеси можно использовать градуировочный график, изображающий зависимость G_H/G_0 от n_{H_2} для данного сенсора. Однако в связи с возможным изменением во времени уровня влажности газовой смеси и концентрации кислорода в ней использование такого метода на практике является проблематичным. Кроме того, в процессе хранения и эксплуатации сенсора могут изменяться его характеристики.

Из выражения (1) следует, что для корректного определения n_{H_2} необходимо одновременно или с малой разностью по времени провести измерения G_H , G_0 и $e\varphi_S$. Показана возможность осуществления таких измерений при работе сенсора в режиме термоциклирования. Предложены методы определения n_{H_2} без использования градуировочного графика.

1. Временная зависимость проводимости сенсора в режиме термоциклирования в атмосфере чистого воздуха.

Проводимость сенсора в чистом воздухе $G_0 = G_{0б} + G_{0к}$, где $G_{0б}$ – надбарьерная, а $G_{0к}$ – канальная составляющие [2, 3]. Соотношение между значениями $G_{0б}$ и $G_{0к}$ зависит от микроструктуры пленок диоксида олова и концентрации кислорода в воздухе. Далее рассмотрим сенсор, у которого

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП (госконтракт № 14.740.11.1018 от 23 мая 2011 г.).

$G_{06} \gg G_{0к}$ и $G_0 \approx G_{06}$. О реализации этих условий в эксперименте свидетельствует наличие сверхлинейной зависимости отклика от концентрации водорода в случае низких n_{H_2} ($\eta n_{H_2} < 1$) [1, 2].

Зависимость проводимости сенсора от поверхностного потенциала и температуры имеет вид [1–3]

$$G_0(T) = G_{00}(T) \exp\left(-\frac{e\varphi_S(T)}{kT}\right), \quad (2)$$

где

$$G_{00}(T) = \left(\frac{eS_k}{kT} M\right) \frac{e\mu_n E(0)(n_0 + n_V)}{1 + 4\mu_n E(0)/\bar{v}_n}; \quad (3)$$

M – константа, величина которой зависит от геометрических размеров пленки и микрокристаллов диоксида олова; S_k – площадь контактирования соседних микрокристаллов; μ_n – подвижность электронов в объеме микрокристаллов SnO_2 ; $E(0)$ – напряженность электрического поля на границах контактирующих микрокристаллов; n_0 – равновесная концентрация электронов в микрокристаллах, равная концентрации ионов мелкой донорной примеси (Sb); n_V – концентрация электронов, возникающих за счет ионизации вакансий кислорода; \bar{v}_n – средняя тепловая скорость электронов.

При работе сенсора в стационарном режиме кривая, изображающая зависимость G_0 от T , проходит через максимум при некоторой температуре $T_M > 473$ К. При $T > T_M$ наблюдается резкое уменьшение $G_0(T)$ по мере повышения температуры за счет увеличения $e\varphi_S(T)/(kT)$ и соответствующего уменьшения $\exp[-e\varphi_S(T)/(kT)]$ [1, 2]. Величина $G_{00}(T)$ сравнительно слабо реагирует на изменение температуры. Увеличение изгиба энергетических зон при повышении T обусловлено ростом поверхностной плотности ионов кислорода (O^-) N_i , адсорбированных на поверхности микрокристаллов SnO_2 , так как $e\varphi_S(T) \sim N_i^2$ [4, 5].

Из выражения (2) следует, что изгиб энергетических зон можно определить, измеряя стационарные значения G_0 для двух разных температур сенсора, но при одном и том же значении $e\varphi_S$. Адсорбция ионов кислорода является инерционным процессом. При малых изменениях N_i и $e\varphi_S$ время релаксации этого процесса описывается формулой [4]

$$\tau_a = \frac{\exp[E_{D0}/(kT)]}{\nu(1 + \eta_O n_{O_2})}, \quad (4)$$

где E_{D0} – энергия активации процесса десорбции ионов кислорода; ν – частота собственных колебаний адсорбированного иона; η_O – коэффициент, аналогичный η_H для кислорода; n_{O_2} – концентрация кислорода в газовой смеси. В соответствии с формулой (4) τ_a резко уменьшается при повышении температуры. Этим обстоятельством можно воспользоваться для решения поставленной задачи.

С учетом изложенного выше температура сенсора, работающего в режиме термоциклирования, в цикле нагрева T_2 подбирается такой, чтобы к концу этого цикла устанавливались стационарные значения $e\varphi_S(T_2)$ и $G_0(T_2)$. В цикле охлаждения температура сенсора T_1 должна быть существенно ниже, чтобы в течение некоторого времени после быстрого снижения температуры от T_2 до T_1 сохранялось значение изгиба энергетических зон $e\varphi_S(T_2)$. Для достижения этого перепад температуры сенсора должен быть достаточно быстрым.

Кроме того, для температуры сенсора в цикле охлаждения должно выполняться условие $T_1 \geq 473$ К. При таких температурах на поверхности SnO_2 адсорбируются ионы O^- , а при $T_1 < 473$ К – O_2^- [5]. Процесс адсорбции ионов O_2^- характеризуется другими значениями η_O , E_{D0} и $e\varphi_S$. И, что особенно важно, при повышении температуры пленки диоксида олова поверхностная плотность ионов O^- увеличивается, а ионов O_2^- уменьшается [5].

Для реализации режима термоциклирования использовался автоматизированный измерительный стенд, который позволял регистрировать $G_0(t)$ и $G_H(t)$ через интервал времени $\Delta t = 0,01$ с и перестраивать длительность циклов нагрева и охлаждения в широком диапазоне температур. С учетом результатов предварительных измерений были выбраны следующие параметры: $T_1 = 473$ К, $T_2 = 673$ К, длительности циклов нагрева и охлаждения равнялись 8 и 6 с соответственно. Время повышения температуры сенсора от T_1 до T_2 составляло примерно 0,4 с, время снижения температуры от T_2 до T_1 – около 1 с.

Исследования профилей проводимость – время (ППВ) в выбранном режиме термоциклирования проводились для сенсоров на основе поликристаллических пленок диоксида олова, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе мишени из сплава олова с сурьмой (0,49 ат. %). Толщина пленок составляла около 100 нм. На поверхность диоксида олова наносились дисперсные слои катализаторов: палладия, затем платины (образцы № 1 и 2). В сенсорах № 3 и 4 использовали пленки диоксида олова, модифицированные золотом в объеме и на поверхности. Технология изготовления сенсоров детально описана в работе [6]. Температура сенсоров задавалась с помощью платиновых нагревателей, напыленных на обратную сторону сапфировой подложки толщиной 150 мкм. Размеры образцов составляли 0,7×0,7 мм с площадью чувствительного слоя 0,3×0,3 мм.

На временной зависимости проводимости $G_0(t)$ после скачкообразного повышения температуры от T_1 до T_2 при $0,4 < t < 7$ с наблюдается снижение проводимости (рис. 1, кривая 1), которое обусловлено уменьшением поверхностной плотности N_g адсорбированных нейтральных гидроксильных групп (ОН-групп) с последующим увеличением N_i за счет адсорбции ионов O^- на освободившиеся центры [5]. При $t > 6,82$ с устанавливаются стационарные значения $N_i(T_2)$, $e\varphi_S(T_2)$ и $G_0(T_2)$.

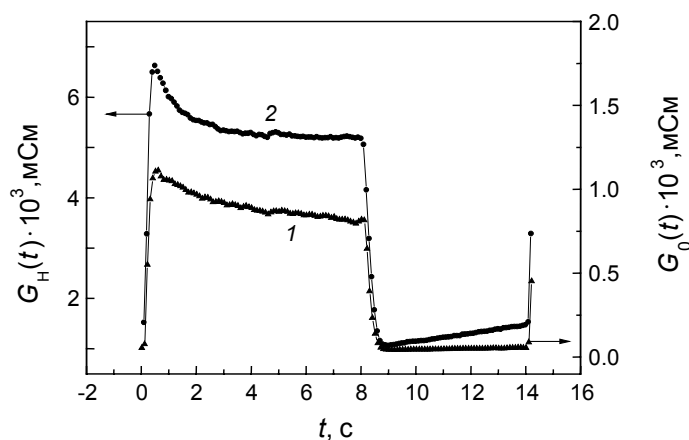


Рис. 1. Временные зависимости проводимости G_0 сенсора № 1 в атмосфере чистого воздуха (кр. 1) и G_H при воздействии смеси воздух + 100 ppm водорода (кр. 2)

В период резкого охлаждения сенсора от T_2 до T_1 за время $8 < t < 9$ с $N_i(T_2)$ и $e\varphi_S(T_2)$ не успевают заметно измениться, а G_0 снижается в соответствии с выражением (2). В интервале $8,92 < t < 9,72$ с $G_0 = \text{const} = G_0(T_1)$ при изгибе энергетических зон $e\varphi_S(T_2)$. При $t > 9,72$ с наблюдается слабый рост $G_0(t)$ за счет десорбции ионов O^- и роста N_g . Учитывая вышеизложенные факты, из формулы (2) получим

$$e\varphi_S(T_2) = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{G_0(T_2)/G_{00}(T_2)}{G_0(T_1)/G_{00}(T_1)} \right]. \quad (5)$$

При быстром снижении температуры сенсора в выражении (3) для $G_{00}(T)$ могут изменить свои значения μ_n , \bar{v}_n и $n_0 + n_V$. По данным работы [7] в пленках SnO_2 , в которых преобладает канальная составляющая проводимости, в интервале температур 473–673 К $\mu_n \approx 150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ практически не зависит от T и соответствует подвижности электронов в объеме микрокристаллов. При этом суммарная концентрация электронов $n_0 + n_V$ уменьшается примерно в 2 раза. Энергии ионизации атомов сурьмы и вакансий кислорода малы [8], и в указанном интервале температур они полностью ионизованы. Поэтому уменьшение $n_0 + n_V$ при повышении T обусловлено снижением концентрации вакансий кислорода [2]. Поскольку процесс установления стационарной концентрации вакансий кислорода является инерционным, то при быстром снижении температуры n_V можно считать константой.

Учитывая, что $\bar{v}_n \sim \sqrt{T}$, и в соответствии с формулой (3) зависимость G_{00} от T может характеризоваться двумя крайними случаями. Если $4\mu_n E(0)/\bar{v}_n \ll 1$, то $G_{00}(T) = B_1/T$, а если

$4\mu_n E(0)/\bar{v}_n \gg 1$, то $G_0(T) = B_2/\sqrt{T}$, где B_1 и B_2 – константы. Тогда для $G_0(T)$ справедливо выражение

$$G_0(T) = \frac{\text{const}}{T^n} \exp\left[-\frac{e\varphi_S(T)}{kT}\right], \quad (6)$$

где при $n = 1$ $\text{const} = B_1$, а при $n = 0,5$ $\text{const} = B_2$. Подставляя выражение (6) в (5), получим

$$e\varphi_S(T_2) = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{G_0(T_2)}{G_0(T_1)} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^n \right]. \quad (7)$$

Неоднозначность в выборе величины n является источником возможной систематической ошибки в определении $e\varphi_S(T_2)$. В связи с этим при обработке экспериментальных данных целесообразно вычислять среднее значение $e\varphi_S(T_2)$, соответствующее $n = 0,75$. В этом случае максимально возможная систематическая ошибка в определении $e\varphi_S(T_2)$: $\Delta[e\varphi_S(T_2)] = |e\varphi_{S1}(T_2) - \overline{e\varphi_S(T_2)}| = [kT_1T_2/(T_2 - T_1)] 0,25 \cdot \ln(T_2/T_1) = 0,012$ эВ, где $e\varphi_{S1}(T_2)$ соответствует $n = 1$. Для того чтобы исключить влияние влажности на величину $e\varphi_S(T_2)$ [1, 2], измерения $G_0(T_2)$ и $G_0(T_1)$ проводились при одном и том же уровне относительной влажности $RH = 30\%$.

Из представленных в табл. 1 результатов видна хорошая повторяемость значений $G_0(T_2)/G_0(T_1)$ и $e\varphi_S(T_2)$ в серии трех последовательных экспериментов. Случайная погрешность в определении $e\varphi_S(T_2)$ в 5–10 раз меньше возможной систематической ошибки $\Delta[e\varphi_S(T_2)] = 0,012$ эВ. Поэтому с учетом этой ошибки в табл. 1 представлены значения $e\varphi_S(T_2)$ с точностью до второго знака после запятой.

Таблица 1

Характеристики сенсоров в атмосфере чистого воздуха

№ сенсора	№ эксперимента	$G_0(T_2) \cdot 10^4$, мСм	$G_0(T_1) \cdot 10^5$, мСм	$G_0(T_2)/G_0(T_1)$	$e\varphi_S(T_2)$, эВ
1	1	7,85	3,63	21,6	0,46
	2	8,51	3,98	21,4	0,46
	3	8,30	3,82	21,7	0,46
2	1	12,10	8,32	14,5	0,40
	2	13,20	9,4	14,1	0,40
	3	11,90	8,18	14,5	0,40
3	1	66,2	74,2	8,92	0,34
4	1	40,1	57,0	7,03	0,30

Полученные значения $e\varphi_S$ при $T = 673$ К практически совпадают с теми, для определения которых использовалась зависимость G_H/G_0 от n_{H_2} при работе сенсоров в стационарном режиме [1, 2]. Из выражения (1) следует, что при $\eta_H n_{H_2} \gg 1$ отклик сенсора достигает максимально возможной величины $(G_H/G_0)_{\max} = \exp[e\varphi_S/(kT)]$. Отсюда $e\varphi_S = kT \ln(G_H/G_0)_{\max}$.

Из результатов повторных измерений (табл. 2), выполненных для сенсоров № 1 и 2 через 14 сут при том же уровне влажности $RH = 30\%$, видно, что $e\varphi_S$ увеличился на 0,05–0,06 эВ. Тенденция к росту $e\varphi_S$ по мере увеличения времени хранения или эксплуатации наблюдалась и для ряда других сенсоров. По-видимому, несмотря на термический отжиг при 723 К в течение 24 ч, который всегда проводится после напыления пленок диоксида олова, при эксплуатации возможен процесс перестройки поверхности, приводящий к увеличению поверхностной плотности центров адсорбции ионов O^- .

Таблица 2

Характеристики сенсоров в атмосфере чистого воздуха

№ сенсора	№ эксперимента	$G_0(T_2) \cdot 10^4$, мСм	$G_0(T_1) \cdot 10^5$, мСм	$G_0(T_2)/G_0(T_1)$	$e\varphi_S(T_2)$, эВ
1	1	4,86	1,48	32,8	0,51
	2	4,79	1,46	32,9	0,51
	3	4,77	1,46	32,7	0,51
2	1	8,12	3,76	21,6	0,46
	2	7,76	3,78	20,5	0,45
	3	7,42	3,43	21,6	0,46

2. Временная зависимость проводимости сенсора в режиме термоциклирования в газовой смеси, содержащей водород

Для сенсоров с дисперсными слоями Pt/Pd на поверхности SnO₂ температурная зависимость G_H/G_0 при $n_{H_2} = \text{const}$ проходит через максимум в окрестности $T = 673$ К [6]. Поэтому целесообразно 673 К выбрать в качестве рабочей температуры сенсора при определении n_{H_2} .

При воздействии на сенсор смеси воздух + H₂ в цикле охлаждения при $t \geq 9$ с наблюдается рост проводимости $G_H(t)$ (рис. 1, кривая 2) за счет диссоциативной адсорбции водорода на центры, занятые ионами O⁻, что приводит к увеличению N_g и снижению $N_i, e\phi_S$. Напротив, после быстрого повышения температуры сенсора от T_1 до T_2 нейтральные гидроксильные группы интенсивно десорбируются, а на освободившиеся центры адсорбируются ионы O⁻, что приводит к резкому снижению $G_H(t)$ со временем. При $t \geq 5$ с устанавливается стационарное значение $G_H(T_2)$ (см. рис. 1, кривая 2).

Используя полученные в эксперименте величины $G_H(T_2)$, $G_0(T_2)$ и $e\phi_S(T_2)$, можно вычислить отношение

$$\frac{\ln[G_H(T_2)/G_0(T_2)]}{e\phi_S(T_2)/(kT_2)} = \frac{\eta_H n_{H_2}}{1 + \eta_H n_{H_2}} \left(2 - \frac{\eta_H n_{H_2}}{1 + \eta_H n_{H_2}} \right). \quad (8)$$

Из выражения (8) следует, что

$$\eta_H n_{H_2} = \sqrt{1 + \frac{r_1}{1 - r_1}} - 1, \quad (9)$$

где

$$r_1 = \frac{\ln[G_H(T_2)/G_0(T_2)]}{e\phi_S(T_2)/(kT_2)}. \quad (10)$$

В соответствии с выражением (1) параметр η_H вычисляется по формуле [2]

$$\eta_H = \frac{1}{n_{H_2}} \left[\sqrt{1 + \frac{\ln(G_H/G_0)}{e\phi_S/(kT) - \ln(G_H/G_0)}} - 1 \right] \quad (11)$$

с использованием отношений G_H/G_0 , полученных при работе сенсора в стационарном режиме ($T = \text{const}$). Так как n_{H_2} в измерительной камере задается с помощью шприца-дозатора с некоторой погрешностью, то величина η_H в разных экспериментах изменялась от $1,02 \cdot 10^{-3}$ до $1,25 \cdot 10^{-3}$ ppm⁻¹ [1, 2]. Поэтому в данной работе для вычисления n_{H_2} использовалось среднее значение $\eta_H = 1,13 \cdot 10^{-3}$ ppm⁻¹. Максимально возможное отклонение η_H от среднего значения $\Delta\eta_H \approx \pm 0,12 \cdot 10^{-3}$ ppm⁻¹ или $(\Delta\eta_H/\eta_H) \cdot 100 \approx 10$ %. Такая же систематическая ошибка возможна при вычислении n_{H_2} . Случайная погрешность эксперимента не превышала 4 %. При вычислениях r_1 по формуле (10) использовались значения $e\phi_S(T_2)$, приведенные в табл. 2.

Результаты определения концентрации водорода предлагаемым методом представлены в табл. 3. Примерно такие же значения $G_H(T_2)/G_0(T_2)$ и n_{H_2} получены при работе сенсора в режиме постоянного нагрева. Из табл. 3 видно, что $(\Delta n_{H_2}/n_{H_2}) \cdot 100$ не превышает 20 %. Здесь $\Delta n_{H_2} = n_{H_2} - n'_{H_2}$, где n'_{H_2} – концентрация водорода, задаваемая в измерительной камере шприцом-дозатором. Учитывая возможные ошибки в определении и задании концентрации водорода, можно считать совпадение n_{H_2} и n'_{H_2} достаточно хорошим.

Таблица 3

Газочувствительные характеристики сенсоров

№ сенсора	$G_H(T_2)/G_0(T_2)$	r_1	$\eta_H n_{H_2}$	n_{H_2} , ppm	n'_{H_2} , ppm	Δn_{H_2} , ppm
1	7,43	0,228	0,138	120	100	+20
	64,4	0,47	0,37	330	300	+30
	208	0,61	0,60	530	600	-70
2	6,47	0,235	0,143	120	100	+20
	39,1	0,47	0,37	330	300	+30
	135	0,62	0,62	550	600	-50

Минимально возможное значение отклика, которое с учетом погрешностей эксперимента можно уверенно измерить $G_H(T_2)/G_0(T_2) \approx 1,1$, что соответствует $n_{H_2} = 5$ ppm. Чувствительность сенсора $\beta_1 = \Delta[G_H(T_2)/G_0(T_2)]/\Delta n_{H_2} = 0,08$ ppm⁻¹ при $n_{H_2} = 100$ ppm. При n_{H_2} , равной 10^3 и $5 \cdot 10^3$ ppm, β_1 составляет 1,72 и 0,25 ppm⁻¹ соответственно. Вычисления β_1 проведены для сенсора № 1 с помощью формулы (1) при $\Delta n_{H_2} = 10$ ppm. В области высоких концентраций водорода ($n_{H_2} \geq 10^4$ ppm) отклик достигает максимально возможной величины $G_H(T_2)/G_0(T_2) = \exp[e\varphi_S(T_2)/kT_2]$ [1, 2], а $\beta_1 = 0$. При таких значениях n_{H_2} сенсор можно использовать в качестве сигнализатора о наличии водорода в газовой смеси.

Значения n_{H_2} , практически совпадающие с теми, которые представлены в табл. 3, можно получить, используя в качестве отклика отношение $G_H(T_2)/G_0(T_1)$. Проводимость сенсора в смеси воздух + водород описывается формулой [1, 2]

$$G_H(T) = G_{00}(T) \exp \left[-\frac{e\varphi_S(T)}{kT(1 + \eta_H n_{H_2})^2} \right]. \quad (12)$$

Используя формулы (2) и (12), получим

$$\frac{G_H(T_2)}{G_0(T_1)} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^n \exp \left\{ \frac{e\varphi_S(T_2)}{kT_2} \left[\frac{T_2}{T_1} - \frac{1}{(1 + \eta_H n_{H_2})^2} \right] \right\}. \quad (13)$$

Отсюда

$$\eta_H n_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{T_2/T_1 - r_2}} - 1, \quad (14)$$

где

$$r_2 = \ln \left[\frac{G_H(T_2)}{G_0(T_1)} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^n \right] / \left[\frac{e\varphi_S(T_2)}{kT_2} \right]. \quad (15)$$

Результаты эксперимента представлены в табл. 4. При $T_2/T_1 = 1,42$ минимально возможное значение $r_2 \approx 0,43$, которое соответствует $\eta_H n_{H_2} \approx 0,005$ и $n_{H_2} \approx 4,4$ ppm. Из формулы (15) следует, что при $r_2 \approx 0,43$ отклик сенсора $G_H(T_2)/G_0(T_1) = 33,7$. Чувствительность сенсора № 1 $\beta_2 = \Delta[G_H(T_2)/G_0(T_1)]/\Delta n_{H_2}$ составляет 2,5, 52 и 7,69 ppm⁻¹ для концентраций водорода, равных 100, 10^3 и $5 \cdot 10^3$ ppm соответственно. Для вычислений β_2 использовалась формула (13) при $\Delta n_{H_2} = 10$ ppm. Таким образом, β_2 превышает β_1 примерно в 30 раз. В области высоких концентраций водорода ($n_{H_2} \geq 10^4$ ppm) отклик достигает максимально возможной величины $G_H(T_2)/G_0(T_1) = (T_1/T_2)^n \exp[e\varphi_S(T_2)/(kT_1)]$. При этом $\beta_2 \approx 0$.

Таблица 4

Газочувствительные характеристики сенсоров

№ сенсора	$G_H(T_2)/G_0(T_1)$	r_2	$\eta_H n_{H_2}$	n_{H_2} , ppm	n'_{H_2} , ppm	Δn_{H_2} , ppm
1	244	0,65	0,14	120	100	+20
	2100	0,90	0,39	340	300	+40
	6800	1,03	0,60	530	600	-70
2	121,5	0,64	0,13	120	100	+20
	790	0,89	0,37	330	300	+30
	2900	1,04	0,62	550	600	-50

Для сенсора № 1 при всех значениях n_{H_2} отношение $G_H(T_2)/G_0(T_1)$ больше $G_H(T_2)/G_0(T_2)$ в 33 раза, а для сенсора № 2 – в 20 раз (см. табл. 3 и 4). Примерно такая же разница и для отношения чувствительностей сенсоров. Таким образом, для определения концентрации водорода в газовой смеси целесообразно использовать отношение $G_H(T_2)/G_0(T_1)$. При этом $G_H(T_2)$ и $G_0(T_1)$ должны быть измерены примерно в один и тот же момент времени, что можно осуществить только при работе сенсора в режиме термоциклирования.

Заключение

На основе детального анализа временной зависимости проводимости сенсора $G_0(t)$ в атмосфере чистого воздуха, работающего в режиме термоциклирования, предложен метод определения изгиба энергетических зон ($e\varphi_S$) на границе раздела контактирующих микрокристаллов SnO_2 в поликристаллической пленке диоксида олова. Полученные значения $e\varphi_S$ при $T = 673$ К близки к тем, которые определялись при работе сенсора в режиме постоянного нагрева. Установлено, что в процессе хранения или эксплуатации сенсоров $e\varphi_S$ постепенно увеличивается, что свидетельствует о повышении плотности центров адсорбции для ионов O^- на поверхности микрокристаллов SnO_2 .

При корректном выборе параметров режима термоциклирования (длительности периодов нагрева и охлаждения сенсора, значений температур в эти периоды) с учетом адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности микрокристаллов SnO_2 предложенный метод может быть использован для определения $e\varphi_S$ и при $T \neq 673$ К.

На основе анализа временной зависимости проводимости сенсора $G_H(t)$, работающего в газовой смеси, содержащей водород (воздух + H_2), предложены два метода определения n_{H_2} . В первом методе в качестве отклика сенсора на воздействие водорода, так же как и в режиме постоянного нагрева, используется отношение стационарных значений G_H к G_0 при $T = 673$ К. Во втором методе в качестве отклика выбрано отношение $G_H(673 \text{ К})/G_0(473 \text{ К})$. Из результатов эксперимента следует, что в интервале значений n_{H_2} от 100 до 600 ppm отклики двух исследованных сенсоров во втором методе в 33 и 20 раз соответственно выше, чем в первом.

Из представленных в данном сообщении результатов эксперимента и расчетных оценок видно, что сенсоры на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова, работающие в режиме термоциклирования, в области малых концентраций водорода характеризуются высокими значениями отклика и чувствительности. При $n_{\text{H}_2} \approx 5$ ppm $G_H(673 \text{ К})/G_0(473 \text{ К}) \approx 34$, а при $n_{\text{H}_2} \approx 600$ ppm отклики составляют 6800 и 2900 для двух исследованных сенсоров. Максимально возможный отклик (при $\eta_{\text{H}_2} \gg 1$) для первого сенсора равен примерно $2 \cdot 10^5$, а для второго – $6 \cdot 10^4$. Расчетные значения чувствительности $\Delta[G_H(673 \text{ К})/G_0(473 \text{ К})]/\Delta n_{\text{H}_2}$ для первого сенсора составляют 2,5, 52 и 7,69 ppm⁻¹ при n_{H_2} , равных 100, 10³ и 5·10³ ppm.

Исследованные сенсоры обладают высоким быстродействием. Изменение концентрации водорода в газовой смеси может быть зафиксировано через 15–20 с. Таким образом, сенсоры на основе тонких пленок диоксида олова могут быть использованы для создания высокочувствительных и быстродействующих измерителей малых концентраций водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаман В. И. // Изв. вузов Физика. – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 84–98.
2. Гаман В. И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.
3. Гаман В. И. // Изв. вузов Физика. – 2011. – Т. 54. – № 12. – С. 58–65.
4. Гаман В. И. // Изв. вузов Физика. – 2011. – Т. 54. – № 10. – С. 75–81.
5. Korotcenkov G., Brinsari V., Golovanov V., et al. // Sensors and Actuators. B. – 2004. – V. 98. – P. 41–45.
6. Севастьянов Е. Ю., Максимова Н. К., Новиков В. А. и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 6. – С. 820–828.
7. Рембеза С. И., Свистова Т. В., Рембеза Е. С. и др. // ФТП. – 2001. – Т. 35. – № 7. – С. 796–799.
8. Samson S. and Fonstad C. G. // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 44. – No. 10. – P. 4618–4621.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 10.07.13.

**Сибирский физико-технический институт им. акад. В. Д. Кузнецова
Национального исследовательского Томского государственного университета,
г. Томск, Россия
E-mail: gaman@elefot.tsu.ru

Гаман Василий Иванович, д.ф.-м.н., профессор;
Севастьянов Евгений Юрьевич, к.ф.-т.н., зав. лабораторией;
Максимова Надежда Кузьминична, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;
Алмаев Алексей Викторович, магистрант;
Сергейченко Надежда Владимировна, мл. науч. сотр.