

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УДК 621.382

*В.И. ГАМАН**, *Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ***, *Н.К. МАКСИМОВА***, *Н.С. СЕРГЕЙЧЕНКО***, *А.В. ДРОБОТ****ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ПРИ РАБОТЕ В РЕЖИМЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ¹**

Представлены результаты исследования временной зависимости проводимости сенсоров оксида углерода на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова, работающих в режиме термоциклирования. Получены выражения, описывающие зависимости отклика и чувствительности сенсора от концентрации СО в газовой смеси, и на их основе предложены два метода определения концентраций этого газа без использования градуировочных графиков. Показано, что сенсоры данного типа при работе в режиме термоциклирования характеризуются достаточно большими значениями отклика и чувствительности на воздействие СО.

Ключевые слова: *газовый сенсор, диоксид олова, монооксид углерода, режим термоциклирования, изгиб энергетических зон.*

Введение

Оксид углерода является токсичным газом, загрязняющим атмосферу. В соответствии с санитарно-гигиеническими нормами предельно допустимая концентрация угарного газа в воздухе рабочей зоны составляет 17 ppm, поэтому актуальна разработка высокочувствительных сенсоров оксида углерода. По предварительным данным [1] для решения этой задачи могут быть использованы полупроводниковые резистивные сенсоры на основе тонких нанокристаллических пленок диоксида олова, которые характеризуются достаточно высоким откликом на воздействие СО при концентрациях $n_{\text{CO}} \leq 10^3$ ppm.

Для определения концентрации СО в газовой смеси можно использовать градуировочный график, изображающий зависимость отклика сенсора на воздействие оксида углерода G_{CO}/G_0 от n_{CO} . Здесь G_{CO} и G_0 – проводимости сенсора в смеси воздух + оксид углерода и в чистом воздухе. Однако при хранении сенсора в течение некоторого времени или его эксплуатации возможны изменения G_{CO}/G_0 , обусловленные изменениями уровня влажности газовой смеси и концентрации кислорода в ней. Отсюда следует, что перед каждым измерением n_{CO} в воздухе необходимо возобновлять градуировочный график, а для этого требуется довольно большой период времени.

Представлены аналитические выражения, описывающие зависимость отклика сенсора от n_{CO} в газовой смеси. Показано, что с помощью этих выражений можно определять n_{CO} без использования градуировочных графиков.

1. Зависимость отклика сенсора от концентрации оксида углерода

В атмосфере чистого воздуха проводимость сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова $G_0 = G_{0\text{к}} + G_{0\text{б}}$ [2, 3], где $G_{0\text{к}}$ и $G_{0\text{б}}$ – канальная и надбарьерная составляющие проводимости. Канальная составляющая проводимости описывается следующим выражением [2, 4]:

$$G_{0\text{к}}(T) = G_{\text{м.к}}(T)(1 - 2d_0(T)/d_{\text{м}}), \quad (1)$$

где T – абсолютная температура сенсора;

$$G_{\text{м.к}}(T) = B_1 e \mu_n (n_0 + n_v), \quad (2)$$

B_1 – константа; e – заряд электрона; μ_n – подвижность электронов в каналах проводимости и микрорекристаллах SnO₂ пленки диоксида олова; n_0 – равновесная концентрация электронов, равная концентрации мелкой донорной примеси (Sb); n_v – концентрация электронов, обусловленная

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание № 2014/223, код проекта: 1368) и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-02-31015.

ионизацией вакансий кислорода; $d_0(T) = \sqrt{2\varepsilon_r\varepsilon_0(e\varphi_S - kT)/(e^2 N_d)}$ – ширина области пространственного заряда (ОПЗ); ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; ε_0 – электрическая постоянная; $e\varphi_S$ – изгиб энергетических зон в приповерхностных областях микрорекристаллов SnO₂ и каналов проводимости; φ_S – поверхностный потенциал; k – постоянная Больцмана; d_m – толщина каналов. При работе сенсора в режиме термоциклирования G_{06} можно представить в виде [5]

$$G_{06}(T) = \frac{B_2}{T^{0.75}} \exp\left[-\frac{e\varphi_S(T)}{kT}\right], \quad (3)$$

где B_2 – константа.

Механизм адсорбции молекул СО на поверхность диоксида олова, покрытую ионами O^- , такой же, как для атомов водорода. На поверхности SnO₂ протекает реакция окисления оксида углерода, которая описывается уравнением



где молекула СО₂ через некоторое время после нейтрализации десорбируется, а электрон (e) поступает в зону проводимости полупроводника.

По-видимому, постоянная времени нейтрализации ионов CO_2^- значительно меньше постоянной времени десорбции нейтральных молекул СО₂, поэтому в результате реакции (4) часть центров адсорбции атомов кислорода оказывается занятой молекулами СО₂. В итоге поверхностная плотность ионов O^- N_i уменьшается, что приводит к снижению $e\varphi_S \sim N_i^2$, d_0 и увеличению канальной составляющей проводимости [2, 4]. Надбарьерная составляющая проводимости сенсора остается неизменной, так как большие молекулы СО не могут проникать в занятые ионами O^- зазоры между тесно контактирующими микрорекристаллами SnO₂ и снижать $e\varphi_S$.

С учетом этого полную проводимость сенсора при наличии СО в газовой смеси можно описать выражением

$$G_{CO}(T) = G_{м.к}(T) \left[1 - \frac{2d_0(T)}{d_m(1 + \eta_{CO}n_{CO})} \right] + G_{06}(T), \quad (5)$$

где

$$\eta_{CO} = (\alpha/v) \exp[\Delta E_{CO}/kT], \quad (6)$$

$\alpha = K_a S_m \sqrt{kT/(2\pi M_{CO})}$; K_a – вероятность безактивационной адсорбции молекулы СО; S_m – эффективная площадь поперечного сечения молекулы, M_{CO} – её масса; v – частота собственных колебаний адсорбированных молекул СО; $\Delta E_{CO} = E_D - E_A$ – теплота адсорбции или энергия связи адсорбированной молекулы СО с ионом O^- ; E_D , E_A – энергии активации процессов десорбции и адсорбции молекулы СО на адсорбционный центр, занятый ионом O^- . Параметр η_{CO} пропорционален отношению вероятности адсорбции молекулы СО к вероятности её десорбции.

Выражение для канальной составляющей проводимости в формуле (5) записано по аналогии со случаем воздействия на сенсор водорода [2, 4]. Вычитая $G_{0к} + G_{06} = G_0$ из G_{CO} , получим формулу для приращения проводимости

$$G_{CO}(T) - G_0(T) = \frac{2G_{м.к}(T)d_0(T)\eta_{CO}n_{CO}}{d_m(1 + \eta_{CO}n_{CO})}. \quad (7)$$

Поделив все члены формулы (7) на G_0 , будем иметь

$$G_{CO}(T)/G_0(T) - 1 = M_1(T) \frac{\eta_{CO}n_{CO}}{1 + \eta_{CO}n_{CO}}, \quad (8)$$

где

$$M_1 = \frac{2G_{\text{м.к}}(T)d_0(T)}{d_{\text{м}}G_0(T)}. \quad (9)$$

Из выражения (8) следует, что

$$n_{\text{CO}} = \frac{r_1}{\eta_{\text{CO}}(1-r_1)}, \quad (10)$$

где $r_1 = [G_{\text{CO}}(T)/G_0(T) - 1]/M_1$. Для определения n_{CO} с помощью выражения (10) по измеренному отклику сенсора G_{CO}/G_0 необходимо иметь значения η_{CO} и M_1 .

Коэффициент η_{CO} можно определить, используя формулу (8) и измеряя отклики сенсора для двух известных концентраций CO. Из полученных экспериментальных данных следует, что η_{CO} не зависит от n_{CO} и температуры сенсора. При известных значениях G_{CO}/G_0 , η_{CO} и n_{CO} коэффициент M_1 рассчитывается с помощью выражения (8). Этот коэффициент зависит от микроструктуры пленки диоксида олова и от $e\varphi_S$, поэтому во время хранения и эксплуатации сенсора величину M_1 необходимо периодически проверять. Для этого достаточно измерять отклик сенсора при одном и том же значении n_{CO} .

Из выражения (8) видно, что при $\eta_{\text{CO}} = \text{const}$ r_1 является функцией только n_{CO} и не зависит от температуры сенсора.

2. Газочувствительные характеристики сенсора в режиме термоциклирования в газовой смеси, содержащей оксид углерода

Режим термоциклирования сенсоров подбирался исходя из принципов, сформулированных в работе [5]. Прежде всего необходимо, чтобы длительность периода нагрева сенсора при $T = T_2$ была достаточной для установления стационарных значений $e\varphi_S(T_2)$, $G_0(T_2)$ и $G_{\text{CO}}(T_2)$. Снижение температуры сенсора от T_2 до T_1 в цикле охлаждения ($T_1 \geq 473$ К [5]) должно быть достаточно быстрым, чтобы в течение некоторого времени сохранялось значение $N_i(T_2)$, а следовательно, и $e\varphi_S(T_2)$.

Для реализации режима термоциклирования использовался автоматизированный измерительный стенд, который позволял регистрировать $G_0(t)$ и $G_{\text{CO}}(t)$ через интервал времени $\Delta t = 0.01$ с и перестраивать длительности периодов нагрева и охлаждения в широком диапазоне температур. Для того чтобы исключить возможные изменения электрических и газочувствительных характеристик сенсора в период измерений, был выбран щадящий режим термоциклирования с минимальным перепадом температур. С учетом результатов предварительных измерений были выбраны следующие температуры термоцикла: $T_1 = 603$ К, $T_2 = 683$ К. Длительности периодов нагрева и охлаждения составляли 10 с. Время повышения температуры сенсора от T_1 до T_2 равнялось примерно 0.3 с, время снижения T от T_2 до T_1 – около 0.45 с.

В описанном выше режиме работы сенсора после снижения температуры от T_2 до T_1 постоянное значение $G_0(T_1)$, соответствующее $e\varphi_S(T_2)$, сохранялось в течение примерно 0.4 с. Для $G_{\text{CO}}(T_1)$ этот период времени составлял 0.1 с. Дальнейшее уменьшение разности температур нецелесообразно. Скорость протекания процесса адсорбции молекул CO на центры, занятые ионами O^- , резко возрастает при повышении T_1 , а интервал времени сохранения значения $G_{\text{CO}}(T_1)$ при $e\varphi_S(T_2)$ стремится к нулю.

Для проведения экспериментальных исследований использовались сенсоры на основе тонких 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 пленок SnO_2 наносились дисперсные слои катализаторов: палладия, затем платины. Как показано в работе [5] в сенсорах на основе таких пленок $G_{0\text{б}} \gg G_{0\text{к}}$ и $G_0 \approx G_{0\text{б}}$.

При работе сенсора в режиме термоциклирования в атмосфере чистого воздуха на временной зависимости $G_0(t)$ после скачкообразного повышения температуры от T_1 до T_2 при $t > 0.3$ с наблюдается снижение проводимости (рис. 1, кривая 1), которое обусловлено уменьшением поверхностной плотности N_g адсорбированных нейтральных гидроксильных групп (или OH-групп) с после-

дующим увеличением N_i за счет адсорбции ионов O^- на освободившиеся центры [6]. Предполагается, что роль центров адсорбции для OH-групп и ионов O^- выполняют одни и те же дефекты на поверхности SnO_2 . В конце периода нагрева устанавливаются стационарные значения $N_i(T_2)$, $e\varphi_S(T_2)$ и $G_0(T_2)$. За время быстрого охлаждения сенсора от T_2 до T_1 $N_i(T_2)$ и $e\varphi_S(T_2)$ не успевают измениться, а $G_0(t) \approx G_{06}(t)$ снижается в соответствии с выражением (3).

В интервале времени от 10.45 до 10.85 с $G_0 = \text{const} = G_0(T_1)$ при изгибе энергетических зон $e\varphi_S(T_2)$. При $t > 10.85$ с наблюдается слабый рост $G_0(t)$ за счет десорбции ионов O^- и увеличения N_g , обусловленного адсорбцией OH-групп.

При воздействии на сенсор смеси воздух + оксид углерода в период охлаждения ($t > 10.45$ с) наблюдается резкое увеличение $G_{CO}(t)$ (рис. 1, кривая 2) за счет адсорбции молекул CO на центры, занятые ионами O^- , что приводит к повышению плотности адсорбированных нейтральных молекул CO_2 и снижению N_i , $e\varphi_S$. Напротив, после быстрого повышения температуры сенсора от T_1 до T_2 нейтральные молекулы CO_2 интенсивно десорбируются, а на освободившиеся центры адсорбируются ионы O^- , что обуславливает снижение $G_{CO}(t)$ со временем. В конце периода нагрева устанавливается стационарное значение $G_{CO}(T_2)$ (рис. 1, кривая 2).

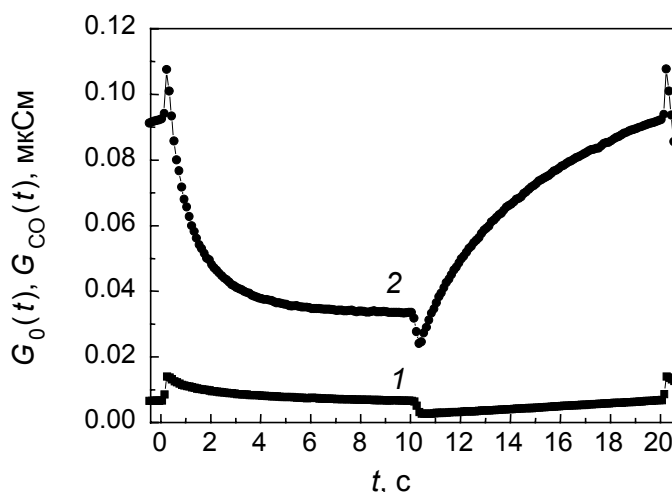


Рис. 1. Временные зависимости $G_0(t)$ (кр. 1) и $G_{CO}(t)$ при $n_{CO} = 100$ ppm (кр. 2)

Полученные в эксперименте значения $G_{CO}(T_2)$ и $G_0(T_2)$ позволили рассчитать n_{CO} с помощью формулы (10) при $T = T_2$, $\eta_{CO} = 2.35 \cdot 10^{-3}$ ppm $^{-1}$ и $M_1 = 21.37$ (табл. 1). Представленные в таблице значения n_{CO} хорошо совпадают с концентрациями CO n'_{CO} , задаваемыми в измерительной камере с помощью шприца-дозатора. Измерения отклика сенсора для всех значений n'_{CO} проводились при одной и той же относительной влажности газовой смеси RH = 30 %. Параметры η_{CO} и M_1 определялись в соответствии с методикой, описанной в п. 1.

Таблица 1

Зависимость отклика сенсора $G_{CO}(T_2)/G_0(T_2)$ от концентрации CO

$G_{CO}(T_2)/G_0(T_2)$	n_{CO} , ppm	n'_{CO} , ppm
3.3	50.5	50
5.0	98	100
16	980	10^3

Минимально возможное значение отклика, которое с учетом погрешностей эксперимента можно измерить, $G_{CO}(T_2)/G_0(T_2) \approx 1.1$, что соответствует $n_{CO} = 2$ ppm (см. ф. (8) при $T = T_2$). Из формулы (8) также следует, что чувствительность сенсора к воздействию CO

$$\beta_1 = \frac{d}{dn_{\text{CO}}} \left[\frac{G_{\text{CO}}(T_2)}{G_0(T_2)} \right] = M_1 \frac{\eta_{\text{CO}}}{(1 + \eta_{\text{CO}} n_{\text{CO}})^2}. \quad (11)$$

В результате расчета по формуле (11) получены следующие значения β_1 : $4.0 \cdot 10^{-2}$, $3.3 \cdot 10^{-2}$ и $4.4 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$ при n_{CO} , равной 50, 100 и 10^3 ppm соответственно. Отсюда следует, что для изменения $G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_2)$ на 0.1 при $n_{\text{CO}} = 50 \text{ ppm}$ необходимо задать $\Delta n_{\text{CO}} = 2.5 \text{ ppm}$. При $n_{\text{CO}} = 10^3 \text{ ppm}$ $\Delta n_{\text{CO}} \approx 23 \text{ ppm}$. В области высоких концентраций оксида углерода ($\eta_{\text{CO}} \cdot n_{\text{CO}} \gg 1$) отклик сенсора достигает максимально возможной величины $[G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_2)]_{\text{max}} = M_1 + 1$, а $\beta_1 = 0$.

Предложенный выше метод определения n_{CO} можно использовать при работе сенсора как в режиме термоциклирования, так и при постоянном нагреве ($T = T_2 = \text{const}$). Однако в режиме термоциклирования для определения n_{CO} в качестве отклика целесообразно использовать отношение $G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1)$, которое в $G_0(T_2)/G_0(T_1)$ раз больше $G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_2)$. Поделив все члены выражения (7) при $T = T_2$ на $G_0(T_1)$, будем иметь

$$\frac{G_{\text{CO}}(T_2)}{G_0(T_1)} - \frac{G_0(T_2)}{G_0(T_1)} = M_2 \frac{\eta_{\text{CO}} n_{\text{CO}}}{1 + \eta_{\text{CO}} n_{\text{CO}}}, \quad (12)$$

где

$$M_2 = \frac{2G_{\text{m}}(T_2)d_0(T_2)}{d_{\text{m}}G_0(T_1)}. \quad (13)$$

Из выражений (9) (при $T = T_2$) и (13) видно, что $M_2 = M_1 \cdot G_0(T_2)/G_0(T_1)$.

В соответствии с выражением (12)

$$n_{\text{CO}} = \frac{r_2}{\eta_{\text{CO}}(1 - r_2)}, \quad (14)$$

где $r_2 = [G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1) - G_0(T_2)/G_0(T_1)]/M_2$. Обработка экспериментальных данных дала следующие результаты: $G_0(T_2)/G_0(T_1) = 2.46$, что соответствует $e\varphi_S(T_2) = 0.44 \text{ эВ}$, $M_2 = 53$. Рассчитанные значения n_{CO} по формуле (14) представлены в табл. 2.

Таблица 2
Зависимость отклика сенсора $G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1)$ от n_{CO}

$G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1)$	n_{CO} , ppm	n'_{CO} , ppm
8.1	51	50
12.4	98	100
40	996	10^3

Учитывая возможные погрешности в определении и задании концентрации CO с помощью шприца-дозатора, совпадение n_{CO} и n'_{CO} можно считать достаточно хорошим.

Чувствительность сенсора в данном методе определения n_{CO} $\beta_2 = d[G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1)]/dn_{\text{CO}}$ описывается формулой (11) при замене M_1 на M_2 , т.е. увеличивается по сравнению с β_1 в $G_0(T_2)/G_0(T_1)$ раз. В соответствии с формулой (3) при работе сенсора в режиме термоциклирования

$$\frac{G_0(T_2)}{G_0(T_1)} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{0.75} \exp \left[\frac{e\varphi_S(T_2)}{kT_1T_2} (T_2 - T_1) \right]. \quad (15)$$

Отсюда видно, что отношением $G_0(T_2)/G_0(T_1)$, а следовательно, откликом и чувствительностью сенсора можно управлять, изменяя перепад температур в термоцикле.

Так как $e\varphi_S(T_2)$ зависит от уровня влажности газовой смеси и концентрации кислорода в ней [4], то при определении n_{CO} в воздухе необходимо $G_{\text{CO}}(T_2)$ и $G_0(T_1)$ измерять одновременно или с малым интервалом по времени. Кроме того, выражение (15) справедливо только в случае быстрого изменения температуры от T_2 до T_1 . Такие условия проведения эксперимента можно выполнить только при работе сенсора в режиме термоциклирования.

Заключение

Из представленных материалов видно, что механизмы воздействия оксида углерода и водорода на проводимость сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова аналогичны. Однако в отличие от водорода оксид углерода вызывает увеличение только канальной составляющей проводимости сенсора. С учетом этого обстоятельства получены формулы, описывающие зависимость проводимости и отклика сенсора, а также его чувствительности от концентрации СО в газовой смеси.

Предложены два метода определения малых концентраций оксида углерода ($n_{\text{CO}} \leq 10^3$ ppm) в газовой смеси без использования градуировочных графиков. В первом методе роль отклика играет отношение проводимости сенсора при наличии СО в газовой смеси $G_{\text{CO}}(T)$ к проводимости в чистом воздухе $G_0(T)$ при той же температуре. Этот метод можно использовать при работе сенсора как в режиме термоциклирования, так и при постоянном нагреве ($T = \text{const}$).

Во втором методе, который можно реализовать только в режиме термоциклирования, в качестве отклика используется отношение G_{CO} при температуре сенсора в период нагрева T_2 к G_0 при $T = T_1$ в период его охлаждения. Показано, что отклик сенсора в этом методе $G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1)$ и его чувствительность $d[G_{\text{CO}}(T_2)/G_0(T_1)]/dn_{\text{CO}}$ в $G_0(T_2)/G_0(T_1)$ раз выше, чем в первом. Причем величиной $G_0(T_2)/G_0(T_1)$ можно управлять, изменяя разность температур $T_2 - T_1$. При повышении $T_2 - T_1$ от 80 до 200 К $G_0(T_2)/G_0(T_1)$ возрастает примерно от 2.5 до 20–30 в зависимости от значения поверхностного потенциала ϕ_s в ОПЗ микрокристаллов SnO_2 [5].

Из полученных экспериментальных данных и расчетных оценок следует, что сенсоры на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова, работающие в режиме термоциклирования, в области малых концентраций оксида углерода характеризуются достаточно высокими значениями отклика и могут быть использованы для создания высокочувствительных измерителей концентраций оксида углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 6. – С. 820–828.
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. – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 84–98.
5. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 96–102.
6. Korotcenkov G., Brinsari V., Golovanov V., et al. // Sensors and Actuators. B. – 2004. – V. 98. – P. 41–45.

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

Поступила в редакцию 22.10.13.

**Сибирский физико-технический институт
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
E-mail: gaman@elefot.tsu.ru

Гаман Василий Иванович, д.ф.-м.н, профессор;
Севастьянов Евгений Юрьевич, к.т.н., зав. лабораторией СФТИ ТГУ;
Максимова Надежда Кузьминична, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. СФТИ ТГУ;
Сергейченко Надежда Владимировна, мл. науч. сотр. СФТИ ТГУ;
Дробот Альбина Викторовна, магистрантка.