

03;05

Изменение проводимости тонкой пленки оксида олова при ступенчатом воздействии газовой пробы

© В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.С. Ворошилов,
А.И. Гребенников, В.В. Кисин

Саратовский государственный технический университет
ООО „Синтез“, Саратов
E-mail: kisin@sstu.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2006 г.

В широком диапазоне концентраций газов различной природы исследовалось изменение проводимости тонкой пленки оксида олова после ступенчатого воздействия на нее газовой пробы. Экспериментальные данные обсуждаются в рамках кинетической модели адсорбции Рогинского–Еловича. Выделен независимый от концентрации газа параметр, характеризующий процесс изменения проводимости. Особенности изученного явления позволяют распознавать газы.

PACS: 68.60.-p

Влияние сорбции на сопротивление тонких пленок оксидов металлов широко применяется в сенсорах газа [1,2] и системах распознавания запахов и газовых смесей [3,4]. В качестве регистрируемого параметра обычно используют отношение изменения проводимости пленки в газовой пробе к ее проводимости в чистом воздухе [5]. Однако этот параметр одновременно зависит как от количества примеси в воздухе, так и от сорта примеси, что не позволяет разделить их вклад в изменение проводимости.

В данной работе представлены результаты исследования кинетики релаксации проводимости тонкой пленки оксида олова при изменении состава окружающей среды и выделен параметр процесса, который не зависит от концентрации примеси.

Изменение проводимости при ступенчатом воздействии газовой пробы исследовалось на образцах тонких пленок оксида олова, сформированных на поликорковых подложках методом ВЧ-магнетронного распыления стехиометрической мишени SnO_2 в атмосфере Ar/O_2 [6].

В качестве электрических контактов использовались параллельные полоски Pt длиной 700 μm , находившиеся друг от друга на расстоянии 50 μm . Тонкопленочные платиновые нагреватели были нанесены на обратную сторону подложки.

Толщина слоя оксида олова определялась эллипсометром SENTECH SE 400 15/42 („Sentech Instruments GmbH“, Germany) и составляла $\sim 1 \mu\text{m}$. Pt-терморезисторы, сформированные на верхней стороне подложки и откалиброванные с помощью ИК-камеры TH 3100MR („NEC Instrument Ltd“, Japan), позволяли поддерживать температуру поверхности пленки на уровне 300°C с неравномерностью по площади менее 2%.

Проводимость образца измерялась с помощью системы распознавания запахов КАМИНА („Forschungszentrum Karlsruhe GmbH“, Germany). Газовые пробы составлялись на основе аттестованных газовых смесей („Messer Griesheim GmbH“, Germany) с помощью газосмесительной системы, позволяющей регулировать концентрацию примесей в пробе с точностью до 0.1 ppm. Влажность газовых смесей контролировалась гигрометром TESTO-915 („TESTO AG“, Germany) и во всех экспериментах поддерживалась на уровне 50%.

Кинетика изменения проводимости газочувствительных структур на основе тонких пленок SnO₂ исследовалась в одной из газовых проб, содержащих угарный газ (CO), аммиак (NH₃) или пропан (C₃H₈). Газовые пробы с заданной концентрацией примеси C составлялись с помощью смешивания синтетического воздуха (19.5% O₂ в N₂) со стандартными газовыми смесями, содержащими известное количество CO, NH₃ или C₃H₈. Проводимость структур измерялась в потоке газовых смесей с расходом 500 cm³/min. Объем измерительной камеры составлял 4 cm³. Таким образом, время обновления воздушной смеси в камере не превышало 1 s. Концентрация примесного газа в каждой из проб последовательно увеличивалась. Время экспозиции пробы составляло 1 h с последующей промывкой газосмесительной системы и измерительной камеры потоком синтетического воздуха с расходом 500 cm³/min в течение 1 h.

Во всех исследованных газовых пробах наблюдалось долговременное увеличение проводимости газочувствительных слоев оксида олова. Время выхода проводимости на стационарное значение превышало 10² s. Поэтому процесс смены состава газовой среды в камере не вносил существенно вклада в динамику изменения проводимости. Увеличение

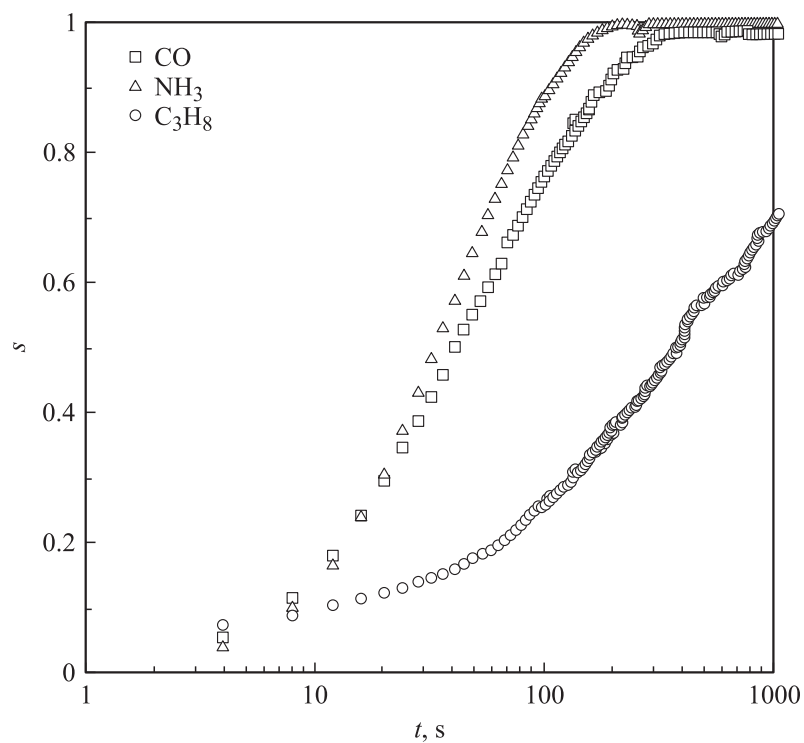


Рис. 1. Кинетика изменения нормированной чувствительности $s(t)$ тонкопленочного газочувствительного слоя оксида олова в различных газовых пробах.

проводимости было обратимым: последующая экспозиция газочувствительного слоя в атмосфере синтетического воздуха приводила к уменьшению проводимости до уровня, соответствующего проводимости слоя до напуска пробы.

На рис. 1 представлена динамика изменения нормированной чувствительности $s(t)$ слоя

$$s(t) = \frac{S(t)}{S_g} = \frac{G(t) - G_0}{G_g - G_0}, \quad (1)$$

где t — время, $S(t)$ — текущее, а $S_g = (G_g - G_0)/G_0$ — стационарное значение чувствительности S ; $G(t)$ — текущее, а G_0, G_g — стационар-

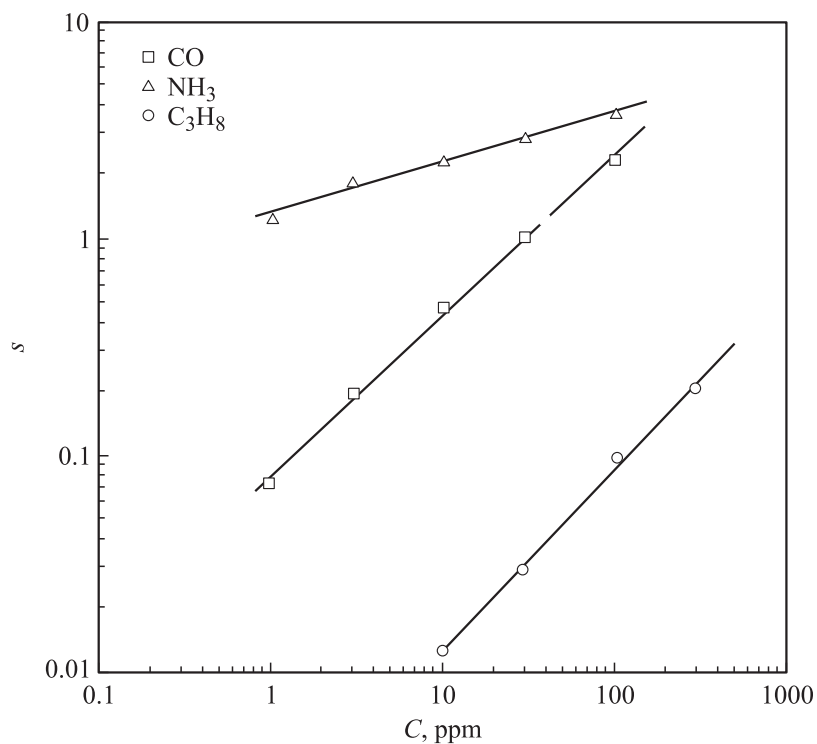


Рис. 2. Концентрационная зависимость чувствительности $S_g(C)$ тонкопленочного газочувствительного слоя оксида олова к различным газам.

ные значения проводимости слоев в атмосфере синтетического воздуха и в газовой пробе соответственно.

По величинам значений проводимости в газовых пробах с разными концентрациями примеси и в синтетическом воздухе были построены концентрационные зависимости чувствительности $S_g(C)$ к различным газам (рис. 2). Концентрационные зависимости имели степенной характер $S_g = A \cdot C^n$, причем показатель степени n имел различные значения для разных газов: для CO — $n = 0.74$; для NH₃ — $n = 0.24$; для C₃H₈ — $n = 0.84$.

Степенная концентрационная зависимость чувствительности слоев SnO_2 к различным газам наблюдалась и ранее, причем различие параметра n для разных газов предлагалось использовать для распознавания сорта некоторых газов [7–9]. Например, значение n для аммиака в нашем случае существенно отличается от значений n для угарного газа или пропана, т. е. аммиак можно с высокой вероятностью отличить от этих газов. Однако использование параметра n для распознавания газов требует измерения концентрационных зависимостей стационарной чувствительности $S_g(C)$, например с помощью метода разбавления, а значит больших исходных концентраций и длительных измерений. Кроме того, некоторые газы имеют близкие значения показателя n (в частности, из рис. 2 следует, что величины n для CO и C_3H_8 отличаются на 12%), что не позволяет их надежно классифицировать по величине этого параметра.

Кинетика изменения проводимости газочувствительных слоев (рис. 1) в широком интервале времен подчинялась закономерности Рогинского–Еловича [10]: наблюдались участки с логарифмической зависимостью проводимости от времени $s(t) \sim \delta \ln(t)$. Причем значения коэффициента δ существенно различались для разных газов и не зависели от концентрации газа (рис. 3). Эту особенность можно использовать для распознавания сорта газа в исследованном диапазоне концентраций: $\delta \approx 0.28$, то в газовой пробе присутствует угарный газ (CO); $\delta \approx 0.39$ — аммиак (NH_3); $\delta \approx 0.13$ — пропан (C_3H_8). Различие параметра распознавания для сопоставляемых примесей CO и C_3H_8 возросло с 12 до 54%, т. е. надежность распознавания газов увеличилась. Кроме того, использование для классификации газов коэффициента δ позволяет существенно повысить быстродействие систем распознавания газов, так как отсутствует необходимость измерения стационарных значений сигналов сенсоров.

Степенной характер концентрационных зависимостей чувствительности к различным газам (рис. 2) и характер релаксации проводимости слоев при изменении состава окружающей атмосферы (рис. 1) указывает на адсорбцию газов на неоднородной поверхности [11] с адсорбционными центрами разного типа и может быть описан в рамках модели сорбции, приводящей к изотерме Рогинского–Еловича [12].

Будем считать, что в исходном состоянии на воздухе пленка обеднена свободными носителями заряда за счет их локализации на адсорбированных частицах кислорода. При экспозиции газочувствительного слоя в пробе частицы содержащегося в ней газа-восстановителя X

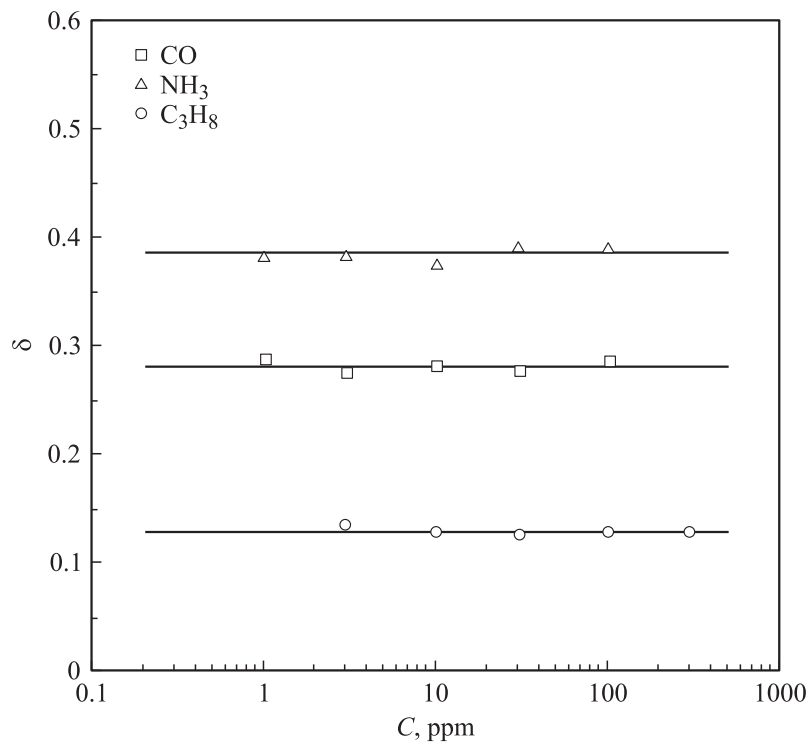


Рис. 3. Зависимость параметра δ от концентрации газа в различных газовых пробах.

сталкиваются с адсорбированными частицами кислорода, двигаясь по поверхности или прямо из газовой фазы. Например, согласно [13], ионизированные атомы кислорода O^- , адсорбированные на поверхности газочувствительного слоя, являются центрами адсорбции восстановителей. Поэтому вследствие протекания реакции



экспозиция газочувствительного слоя в пробе ведет к уменьшению концентрации ионизированного кислорода на поверхности и увеличивает проводимость газочувствительного слоя [14].

Адсорбция зависит от концентрации примеси C в пробе, и в случае, когда она лимитируется преодолением частицами активационного барьера, может быть описана уравнением [15–17]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где N — плотность частиц адсорбируемого газа-восстановителя на поверхности; α — кинетический коэффициент изотермы Ленгмюра; E_a — энергия активации центров адсорбции; k — постоянная Больцмана; T — температура поверхности слоя.

В случае неоднородной поверхности энергии рыхлых центров адсорбции отличаются друг от друга. По мере заполнения центров газом-восстановителем, частицы вынуждены адсорбироваться на центры с все большей энергией активации E_a , так как в первую очередь заполняются центры с меньшей энергией. В первом приближении энергия активации центров адсорбции линейно зависит от плотности адсорбированных частиц газа-восстановителя на поверхности:

$$E_a = E_0 + \frac{\partial E_a}{\partial N} \cdot N = E_0 + \frac{kT}{\delta} N, \quad (4)$$

где E_0 — энергия активации центров адсорбции для поверхности, не заполненной газом-восстановителем; δ — размерный параметр.

Кинетика изменения проводимости ΔG газочувствительного слоя, а следовательно и его нормированной чувствительности $s(t)$, определяется скоростью адсорбции газа-восстановителя $s(t) \sim \Delta G(t) \sim N(t)$. Интегрирование уравнения (3) при линейном распределении центров адсорбции по энергии, которое следует из уравнения (4) с начальным условием $N(t=0) = 0$, дает логарифмическую динамику изменения нормированной чувствительности $s(t)$:

$$s(t) \sim N = \delta \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right), \quad (5)$$

где $t_0 = \frac{\delta}{\alpha C \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}$ — характерное время гетерогенной реакции.

Для рабочей температуры 300°C , концентрации примесного газа 100 ppm, энергии активации реакции (1) $E_a \approx 1$ eV характерное время t_0 составляет от 1 до 10 s, поэтому для $t \gg 1$ s кинетику изменения чувствительности слоев можно аппроксимировать логарифмическим

законом $s(t) \sim \delta \ln(t)$, который и наблюдался в проведенных экспериментальных исследованиях. Параметр δ в рамках изложенных представлений может быть интерпретирован как величина, характеризующая вид распределения плотности поверхностных состояний, индуцированных адсорбирующимся газом, по энергиям. Поэтому он зависит от сорта газа, но не от его концентрации. Этим объясняется возможность его использования для распознавания газа.

Таким образом, в представленной работе исследована кинетика изменения проводимости тонкой газочувствительной пленки оксида олова на ступенчатое воздействие газовой пробы в широком диапазоне концентраций. Показано, что изменение проводимости следует кинетической закономерности Рогинского–Еловича для процесса сорбции газа на неоднородной поверхности. Особенности наблюдаемых кинетических закономерностей позволяют распознавать сорта примесного газа в пробе.

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Контракт № 2539р/4926), гранта № А/05/05426, № 71621 совместной программы „Михаил Ломоносов“ немецкой службы академических обменов (ДААД) и Министерства образования и науки РФ.

Авторы благодарны доктору А. Гошнику и доктору И. Киселеву (Institute für Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, Германия) за помощь и сотрудничество.

Список литературы

- [1] *Awaluddin A., Pilling M., Wincott P., Le Vent S., Surman M., Pemble M., Gardner P.* // *Surface Science*. 2002. V. 502–503. P. 63–69.
- [2] *Gurlo A., Barsan N., Weimar U.* *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Marcel Dekker, New York, 2004.
- [3] *Pearce T.C., Schiffman S.S., Nagle H.T., Gardner J.W.* *Handheld, Palm-top and Microsensor Systems, Handbook of Maschine Olfaction: Electronic Nose Technology*. Wiley-VCH, Weinheim (FRG), 2002.
- [4] *Hierlemann A., Schweizer-Berberich M., Weimar U., Kraus G., Pfau A., Gopel W.* *Pattern Recognition and Multicomponent Analysis* // *Baltes H., Gopel W., Hesse J. (eds). Sensors Update Sensor Technology–Applications–Markets*. V. 2. Wiley, Weinheim, 1996.

- [5] Cabot A., Arbiol J., Morante J.R., Weimar U., Barsan N., Gopel W. // Sensors and Actuators B. 2000. V. 70. P. 87–100.
- [6] Kissine V.V., Voroshilov S.A., Sysoev V.V. // Thin Solid Films. 1999. V. 348. P. 304–311.
- [7] Muller R., Lange E. // Sensors and Actuators. 1986. V. 9. P. 39–48.
- [8] Sundgren H., Lundstrom I., Winqvist F., Lukkari I., Carlsson R., Wold S. // Sensors and Actuators B. 1990. V. 2. P. 115–123.
- [9] Sommer V., Tobias P., Kohl D., Sundgren H., Lundstrom I. // Sensors and Actuators. 1995. V. 28. P. 217–222.
- [10] Thomas J.M., Thomas W.J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [11] Grandke T., Hesse J. Introduction Sensors: a comprehensive survey. V. 1. Fundamentals and general aspects / By ed. W. Gopel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim: VCH, 1989. P. 1–16.
- [12] Волькейттейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 400 с.
- [13] Morrison S.R. Chemical sensors Semiconductor sensors / By ed. S.M. Sze. Wiley, 1994. P. 383–413.
- [14] Keith J., Albert, Nathan S.Lewis, Caroline L.Schauer, Gregory A.Sotzing, Shannon E., Stitzel, Thomas P.Vaid, Davis R.Walt // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2595–2626.
- [15] Рогинский С., Зельдович Я. // Acta Physicochim. URSS. 1934. V. 1. P. 554.
- [16] Taylor H.S., Thon N.J. // Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 4169.
- [17] Bates J.R., Campbell M. Gas sensors and analysers. // Campbell M. (ed.). Sensor Systems for Environmental Monitoring. V. 1. Sensor Technologies. Blackie, London, 1997. P. 152–156.