

03;06;12

## Сенсор на основе структуры Pt/LaF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC для детектирования хлорофтороуглеродов

© В.И. Филиппов<sup>1</sup>, А.А. Васильев<sup>1</sup>, А.А. Терентьев<sup>1</sup>, В. Моритц<sup>2</sup>, У. Рот<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия<sup>2</sup> Университет им. Гумбольдта,  
10117 Берлин, ФРГ

(Поступило в Редакцию 22 июля 1998 г.)

В качестве газового сенсора рассмотрена структура металл–диэлектрик–полупроводник на основе карбида кремния с подзатворным слоем из твердого электролита LaF<sub>3</sub>. Исследована кинетика изменения напряжения плоских зон структуры Pt/LaF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC при взаимодействии с хлорофтороуглеродами (фреонами) в температурном интервале от 300 до 530°С. Из температурных зависимостей скорости отклика сенсора при воздействии различных фреонов оценены величины энергий активации газочувствительности. Показана возможность детектирования всех изученных в работе хлорофтороуглеродов на уровне концентраций 10 ppm в воздухе.

### Введение

Наличие в атмосфере хлорофтороуглеродов (или фреонов) приводит к разрушению озонового слоя Земли. Несмотря на запрет использования такого рода соединений, фреоны продолжают поступать в атмосферу, нанося существенный урон экологии планеты. Для контроля этих процессов, когда необходимо знать концентрацию загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, использование химических сенсоров, чувствительных к газам, в состав которых входит фтор, может быть весьма перспективно. Структуры, изготовленные на основе металлоокисных полупроводников типа V-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO или двуокиси олова, обладают чувствительностью к таким фреонам, как CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F и CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub> [1]. Однако сенсоры на основе оксидов металлов реагируют на присутствие в воздухе не только фреонов, но и других газов, в частности углеводородов, т. е. они неселективны к хлорофтороуглеродам. Незначительное увеличение селективности может быть достигнуто легированием газочувствительного слоя серой [2]. Кроме того, следует отметить, что такого рода сенсоры требуют для стабильной работы присутствия кислорода в исследуемой газовой среде. Это обстоятельство может в значительной степени ограничить область применения газовых сенсоров на основе металлоокисных полупроводников.

В работе [3] описан сенсор, позволяющий регистрировать содержание фтора и фтористого водорода как в атмосферном воздухе, так и в инертной среде, принцип работы которого основан на полевом эффекте. Активными компонентами структуры Pt/LaF<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si служили платиновый электрод и слой твердого электролита LaF<sub>3</sub>, образующие вместе с исследуемым газом трехфазную границу. Было показано, что сенсор, изготовленный на основе такой структуры, имеет при температуре 180°С чувствительность к газам, содержащим фтор, и в частности к 1,1,1,2-тетрафторэтану. Но такая

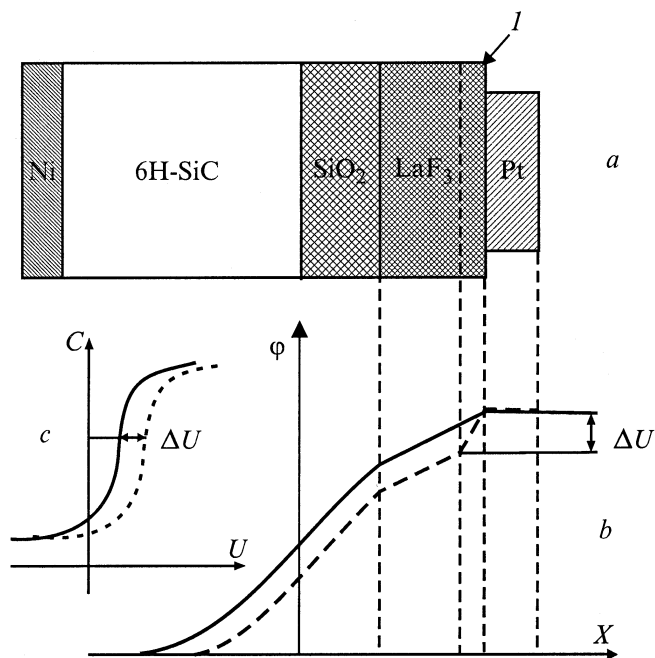
величина рабочей температуры оказалась недостаточной для стабильной работы прибора при детектировании других хлорофтороуглеродов. К сожалению, максимально возможная рабочая температура сенсорных структур на основе кремния, имеющего ширину запрещенной зоны 1.15 eV, не превышает 200°С. Замена кремния широкозонным карбидом кремния (ширина запрещенной зоны 2.9 eV) позволяет поднять рабочую температуру структуры Pt/LaF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC до 530°С. В работе [4] показано, что сенсор на основе карбида кремния обладает чувствительностью ко фтору. В интервале температур от комнатной до 200°С сигнал сенсора слабо зависит от величины рабочей температуры и наблюдается лишь незначительное изменение в кинетике отклика сенсора. Оценка эффективной энергии активации по начальной скорости процесса отклика сенсора при воздействии фтора на структуру дает величину 0.2 eV.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния температуры на характеристики сенсора Pt/LaF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC при измерении концентрации фреонов. Рассмотрены такие характеристики, как чувствительность, начальная скорость изменения напряжения смещения сенсорной структуры при подаче в момент времени  $t_0$  "ступеньки" концентрации исследуемого газа  $\partial\Delta U / \partial t|_{t=t_0}$  и, наконец, селективность сенсора.

### Методы исследования, приборы и оборудование

Конструкция газового сенсора подробно описана в работе [4]. На полупроводниковую подложку из карбида кремния<sup>1</sup> с эпитаксиальным слоем 6H-SiC (имеющим *n*-тип проводимости, концентрацию носителей  $10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и толщину 5 μm) и слоем окисла

<sup>1</sup> Полупроводниковые подложки изготовлены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург).



**Рис. 1.** Схема сенсорной структуры (а, I — двойной заряженный слой; распределение электронного потенциала вдоль структуры (b) и ее высокочастотная вольт-фарадная характеристика (c) без фтора и при воздействии фтора (сплошные и штриховые линии соответственно).

SiO<sub>2</sub> (35 nm) методом термического напыления наносился слой твердого электролита LaF<sub>3</sub> (240 nm) и затем методом магнетронного напыления наносился каталитически активный электрод из платины (диаметр 0.7 mm, толщина 30 nm). На обратной стороне подложки формировался высокотемпературный омический контакт из вожденного никеля.

На рис. 1, а схематически представлена газочувствительная структура Pt/LaF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiO, показано распределение потенциала φ(x) по толщине структуры (рис. 1, b) и ее высокочастотная вольт-фарадная характеристика (рис. 1, c). В результате процессов, происходящих на трехфазной границе (исследуемый газ–каталитически активный металл–твердый электролит) в приповерхностном слое LaF<sub>3</sub> образуется двойной заряженный слой. Это приводит к изменению распределения потенциала и, как следствие, к смещению вольт-фарадной характеристики. Если на трехфазной границе протекает простая окислительно-восстановительная реакция, то величина ΔE, равная разности между стационарными значениями ΔU<sub>1,2</sub> при двух различных концентрациях исследуемого газа, связана с этими концентрациями уравнением Нернста

$$\Delta E = \Delta U_2 - \Delta U_1 = (kT/Ze) \cdot \ln C_2/C_1, \quad (1)$$

k — постоянная Больцмана, Z — число электронов, участвующих в реакции, e — заряд электрона, C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> — начальная и конечная концентрации газа.

Величина ΔU может быть определена по смещению высокочастотной вольт-фарадной характеристики структуры. В работе использовался метод измерения изменения напряжения смещения структуры при фиксированной емкости. В этом случае для поддержания постоянной величины емкости при воздействии газа на структуру величина напряжения смещения U, которой соответствует заданная емкость, изменялась на величину ΔU, регистрируемую измерительной аппаратурой. Информация о характеристиках газочувствительной структуры была получена из обработки релаксационных кривых Δ = f(t), снятых по описанной методике при воздействии на структуру "ступеньки" концентрации различных фреонов в воздухе в температурном интервале от 300 до 530°C. На рис. 2 показана блок-схема экспериментальной установки. Газовая камера с размещенной в ней структурой (1) устанавливалась внутри внешнего нагревателя (2). Рабочая температура в газовой камере контролировалась термопарой Pt–Pt + 10% Rh (3) и регулировалась электронным блоком (4). Газовая смесь, приготовленная методом динамического смешивания синтетического воздуха и фреона, подавалась в камеру по капилляру (5). Необходимая концентрация исследуемого газа задавалась электронными регуляторами расхода РРГ-91 (6). Размеры капилляра (∅ 0.8 mm; L = 25 cm) обеспечивали равенство температур газа на входе в камеру и нагревателя при расходе газа 2 cm<sup>3</sup>/s. Материал камеры и капилляра выбирался так, чтобы предупредить каталитическую диссоциацию фреонов на стенках. Сигнал сенсора — изменение напряжения смещения на структуре при фиксированной емкости регистрировался LCR-метром HP 4284A (7) и обрабатывался компьютером РСIBM 486 (8), контролирующим всю работу установки. Разработанное программное обеспечение позволяло регулировать изменение концентрации фреонов и получать релаксационные кривые в автоматическом режиме. В работе исследовались смеси хлорофтороуглеродов: CCl<sub>3</sub>F (Ф11), СНСlF<sub>2</sub> (Ф22), CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> (Ф113), CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl (Ф133), CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F (Ф134), а также тетрахлолметана и метана с воздухом.

## Результаты и их обсуждение

Характерная релаксационная кривая (T = 458°C) при подаче в газовую камеру "ступенек" концентрации фреона в воздухе (1000 ppm, 2000, 3000 и 5000) и базовой концентрации C<sub>0</sub> = 500 ppm приведена на рис. 3. Здесь же показано, как определялись характеристики сенсора: чувствительность ΔE (по разности между стационарными значениями изменения напряжения смещения) и начальная скорость изменения напряжения смещения ∂ΔU/∂t|<sub>t=t<sub>0</sub></sub> (по производной на начальном участке релаксационной кривой). Аналогичные кривые были получены для всех исследуемых фреонов в рабочем интервале температур. Повышение температу-

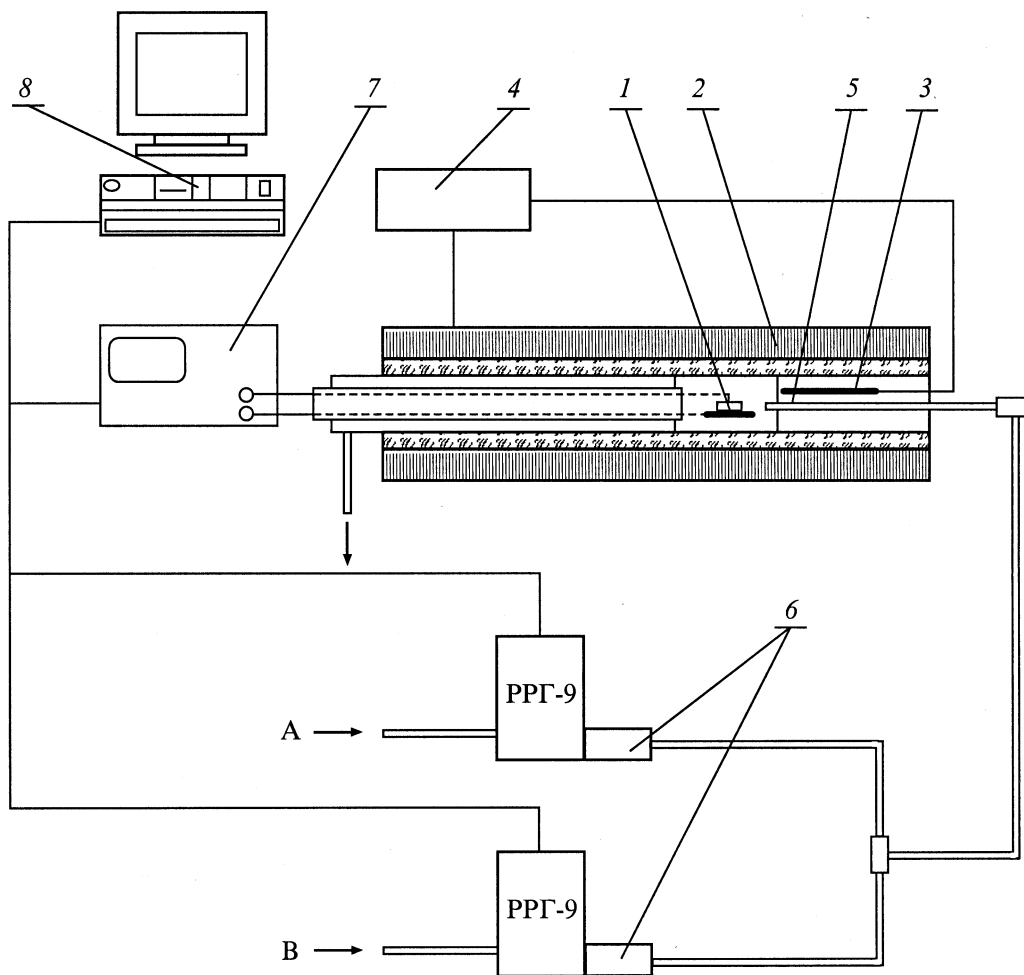


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки: А — фторуглерод, В — синтетический воздух.

ры приводит к увеличению чувствительности и скорости отклика сенсора, как это видно на примере Ф11 (рис. 4).

На рис. 5 приведены зависимости чувствительности сенсора к Ф11 (458°C), Ф113 и Ф133 (450°C) от концентрации  $C$  исследуемого газа при базовой концентрации 500 ppm. Как видно, зависимость чувствительности от логарифма концентрации имеет линейный характер. Это соответствует уравнению Нернста (1), но формальное количество электронов, участвующих в реакции, изменяется от 2 до 5 для различных газов и может изменяться с изменением температуры (см. таблицу). Это говорит о том, что процессы, протекающие на трехфазной границе в условиях данного эксперимента, имеют иной характер, чем в случае детектирования фтора [3], когда  $Z = 2$ .

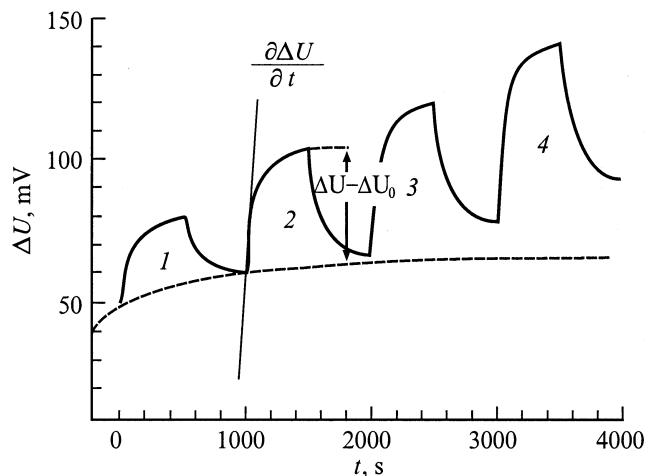
На рис. 6 представлена зависимость начальной скорости изменения напряжения смещения от температуры для двух хлорофторуглеродов. Исходя из предположения, что температурная зависимость имеет активацион-

ный характер

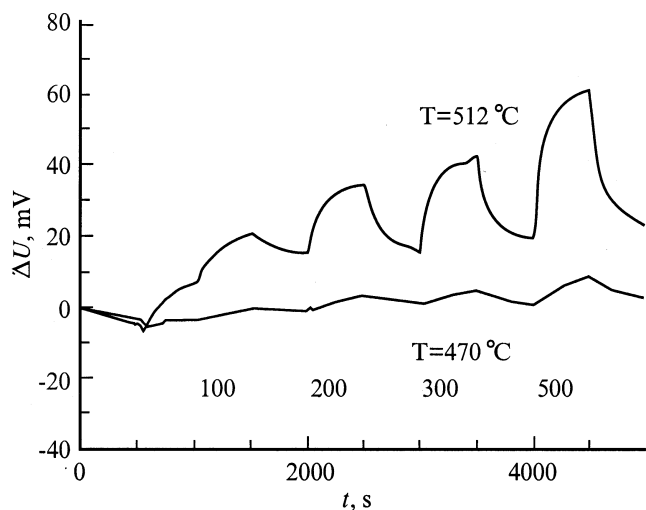
$$\left. \frac{\partial \Delta U}{\partial t} \right|_{t=t_0} \approx \text{const}_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \varepsilon}{kT}\right), \quad (2)$$

эти кривые представлены в координатах Аррениуса. Оценена величина энергии активации  $\Delta \varepsilon = 1 \pm 0.2 \text{ eV}$ . Для большинства газов (см. таблицу) энергия активации значительно превосходит аналогичную величину для фтора.

Фреон	Температура, °C	$\Delta E$ , mV/dec.	Z	$\alpha$	$\Delta \varepsilon$ , eV
Ф11 (CCl <sub>3</sub> F)	458	79	2	0.51	1.0
Ф134 (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F)	450	62	2	0.79	1.6
Ф22 (CHClF <sub>2</sub> )	458	29	5	0.64	0.8
Ф133 (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	450	28	5	0.75	1.3
Ф113 (CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	450	51	3	1.2	1.0
	411	43	3	1.1	
	390	55	2	1.1	
	340	60	2	0.9	



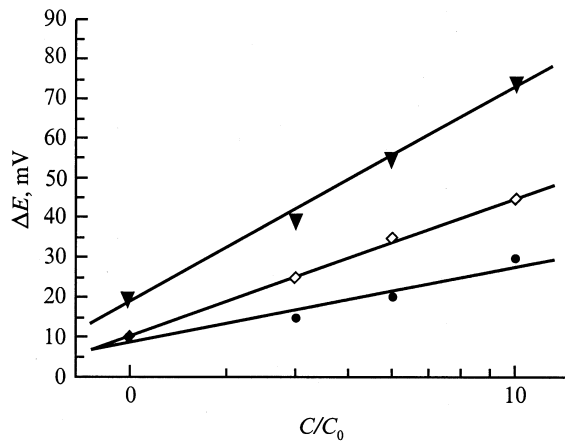
**Рис. 3.** Релаксационная кривая  $\Delta U = f(t)$  при подаче в газовую камеру "ступенек" концентрации фреона. Концентрация Ф11 в воздухе 1000 (1), 2000 (2), 3000 (3) и 5000 ppm (4) при базовой концентрации  $C_0 = 500$  ppm, длительность 500 s, температура  $T = 458^\circ\text{C}$ .



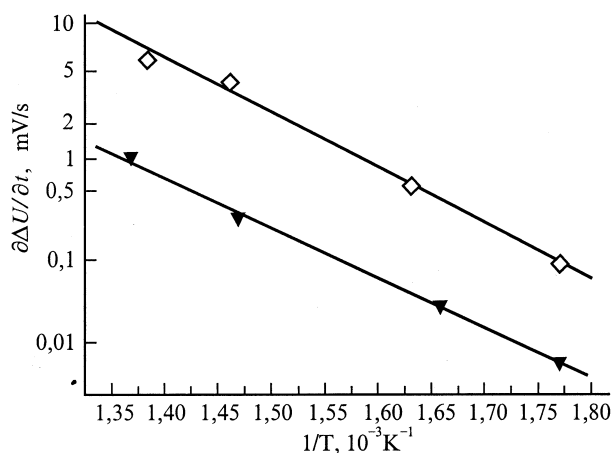
**Рис. 4.** Релаксационные кривые при воздействии 100, 200, 300 и 500 ppm Ф11 в воздухе. Базовая концентрация  $C_0 = 500$  ppm.

Кроме того, по порядку величины энергия активации близка к значению энергии активации реакции пиролиза сложных молекул [5]. Это дает возможность предположить, что в основе чувствительности исследуемой структуры к фреонам лежит предварительная диссоциация молекул на трехфазной границе с последующей регистрацией продуктов диссоциации.

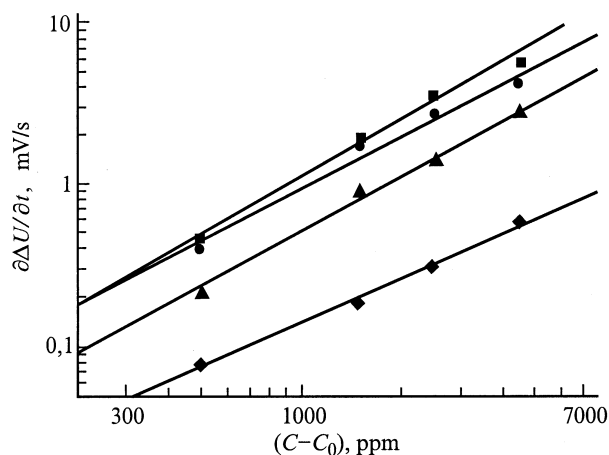
Величина производной в начальный момент времени, как это было показано ранее [4], может быть соотнесена с концентрацией исследуемого газа  $C$  и служить сигналом сенсора. С точки зрения практического применения сенсора для измерения концентрации фреонов интересно исследовать зависимость  $\partial\Delta U/\partial t|_{t=0}$  от концентрации.



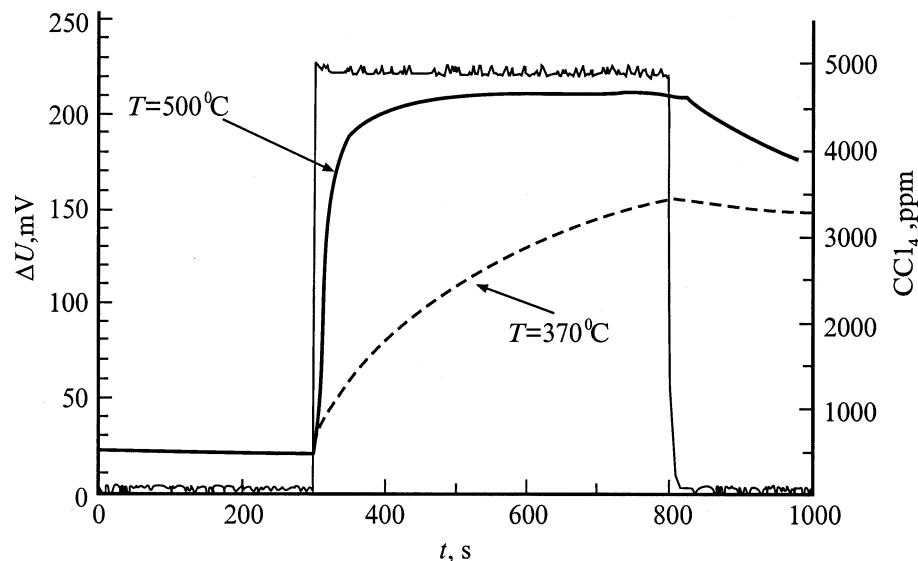
**Рис. 5.** Зависимость чувствительности сенсора  $\Delta E$  от концентрации Ф11 ( $\blacktriangledown$ ), Ф113 ( $\diamond$ ), Ф133 ( $\bullet$ ). Базовая концентрация  $C_0 = 500$  ppm.



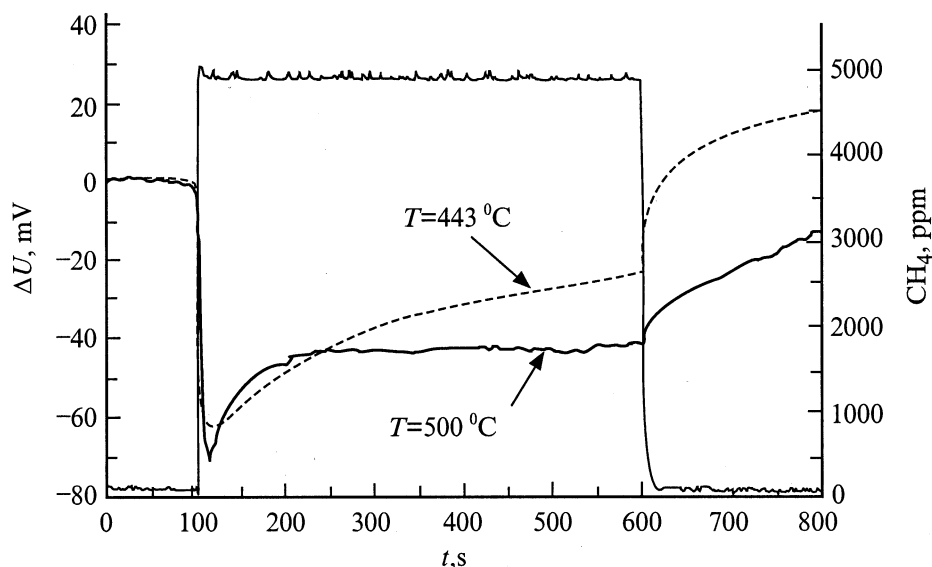
**Рис. 6.** Зависимость начальной скорости изменения напряжения на структуре при подаче в газовую камеру Ф11 ( $\blacktriangledown$ ) и Ф113 ( $\diamond$ ) от обратной температуры.



**Рис. 7.** Зависимость начальной скорости изменения напряжения смещения на структуре от концентрации Ф113 при  $T = 450$  ( $\alpha = 1.2$ ) ( $\blacksquare$ ),  $411$  ( $\alpha = 1.1$ ) ( $\bullet$ ),  $390$  ( $\alpha = 1.1$ ) ( $\blacktriangle$ ),  $340^\circ\text{C}$  ( $\alpha = 0.9$ ) ( $\blacklozenge$ ). Оценка величины показателя степени  $\alpha$  выражения (3).



**Рис. 8.** Сигнал сенсора при воздействии на структуру 5000 ppm тетрахлорметана в воздухе. На рисунке показана "ступенька" концентрации исследуемого газа.



**Рис. 9.** Сигнал сенсора при воздействии на структуру 5000 ppm метана в воздухе. Показана "ступенька" концентрации исследуемого газа.

Тогда выражение (2) может быть представлено в виде

$$\left. \frac{\partial \Delta U}{\partial t} \right|_{t=t_0} \approx \text{const}_2 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta \varepsilon}{kT}\right) \cdot (C - C_0)^\alpha. \quad (3)$$

На рис. 7 представлена зависимость начальной скорости изменения напряжения смещения от концентрации в двойном логарифмическом масштабе для фреона 113 при нескольких значениях температуры. Как это видно из оценок значения коэффициента  $\alpha$ , в случае Ф113 эта зависимость близка к линейной. Для других газов полученные результаты приведены в сводной таблице.

Оценка минимально детектуемой концентрации фреонов показала возможность стабильной регистрации изменения их концентрации в воздухе на уровне 10 ppm при температуре 500°C. Однако при базовой концентрации, равной нулю, т.е. когда в газовую камеру первоначально подавался синтетический воздух, при концентрациях фреонов на уровне нескольких ppm на некоторых образцах наблюдался сигнал противоположной полярности. Возможно, что в этом случае детектируется изменение концентрации кислорода (или степень окисления  $\text{LaF}_3$  на трехфазной границе) при воздействии малого количества продуктов диссоциации молекул фреонов,

образуемых на межфазной границе. Для предотвращения этого явления необходимо стабилизировать свойства приповерхностного слоя твердого электролита, например, предварительной обработкой структуры фтором.

Для рассмотрения вопроса о селективности сенсорной структуры в эксперименте использовались тетрахлорметан и метан. На рис. 8 приведен отклик сенсора на воздействие "ступеньки" концентрации 500 ppm CCl<sub>4</sub> в воздухе для двух температур. Рост температуры приводит к значительному изменению кинетики отклика и практически не влияет на величину стационарного сигнала сенсора. Природа чувствительности структуры к тетрахлорметану пока не очень понятна. Эта молекула не обладает дипольным моментом, поэтому нет влияния адсорбированной на границе Pt/LaF<sub>3</sub> молекулы на область пространственного заряда в полупроводнике [6]. Кроме того, трудно ожидать прямой чувствительности структуры к хлору. Тем не менее для выяснения природы чувствительности структуры к CCl<sub>4</sub> было бы очень интересно провести эксперименты с хлором, что, к сожалению, выходило за рамки экспериментальных возможностей данной работы.

На рис. 9 приведены релаксационные кривые изменения напряжения смещения при подаче на структуру "ступеньки" 500 ppm метана в воздухе. Для обоих значений температур сигнал имеет полярность, противоположную "фторному" отклику. Характер сигнала отклика, а именно сдвиг напряжения смещения в сторону отрицательных значений, похож на отклик обычной структуры металл-диэлектрик-полупроводник (без подзатворного слоя LaF<sub>3</sub>) на водород [7]. Сенсоры на основе МДМ структур с каталитически активными электродами из металлов платиновой группы имеют высокую чувствительность к водороду. Однако эксперимент со структурой Pt-SiO<sub>2</sub>-6HSiC показал отсутствие сигнала к CH<sub>4</sub> при данных температурах. Это дает нам основание утверждать, что диссоциации метана с образованием водорода на поверхности Pt при указанных температурах не происходит. Вероятно, в случае с метаном мы опять имеем дело с изменением степени окисления приповерхностного слоя LaF<sub>3</sub> в результате реакции окисления метана.

Если сравнить релаксационные кривые, типичные для хлорофтороуглеродов (рис. 4) и для CCl<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub>, то существенным отличием последних являются различные скорости переднего и заднего фронтов. После подачи в измерительную камеру чистого воздуха восстановление начального напряжения смещения происходит настолько медленно, что трудно говорить об обратимости воздействия этих газов на структуру (рис. 8,9). Поэтому последовательное воздействие импульсов концентрации CCl<sub>4</sub> или CH<sub>4</sub> на структуру приводит к исчезновению отклика. Такое воздействие на структуру можно рассматривать как своеобразную подготовку сенсора, повышающую его селективность.

Повышение рабочей температуры сенсора до 600°C, что является одной из задач дальнейших исследований, может привести к уменьшению отклика сенсора на метан. В результате увеличения скорости каталитического

окисления метана на поверхности платинового электрода кислородом из воздуха уменьшится концентрация метана, реагирующего с межфазной границей структуры.

## Заключение

Показана принципиальная возможность использования структуры Pt/LaF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC для диагностики содержания ряда хлорофтороуглеродов в воздухе. Повышение рабочей температуры приводит к увеличению чувствительности к фреонам и быстродействию сенсора. При рабочей температуре около 500°C возможна регистрация изменения концентрации фреонов на уровне 10 ppm, время достижения стационарного сигнала около 1 min. Из температурной зависимости  $\partial\Delta U/\partial t|_{t=t_0} = f(T)$  оценена энергия активации  $\Delta\varepsilon$ . Это позволяет сделать предположение, что лимитирующей стадией процесса газочувствительности, возможно, является предварительная диссоциация молекул фреонов. Однако из оценки числа электронов реакции в уравнении Нернста видно, что процессы, протекающие при взаимодействии структуры с фреонами, зависят от температуры и имеют иной характер, чем при взаимодействии с фтором при температурах до 200°C.

Обнаружена чувствительность структуры к тетрахлорметану и метану. Изменение степени окисления твердого электролита на межфазной границе может являться причиной чувствительности структуры к метану. Повышение рабочей температуры и стабилизация свойств межфазной границы путем, например, предварительного ее насыщения фтором приведут к уменьшению минимально детектируемой концентрации и повышению селективности.

Работа выполнена при поддержке фонда Volkswagen, грант № 1/70-753.

## Список литературы

- [1] Shiratori M., Katsyra M., Tsuchiya T. // Proc. Intern. Meet. on Chemical Sensors. Fukuoka (Japan), 1983. P. 119-124.
- [2] Nomura T., Amamoto T., Matsuura Y., Kajiyama Y. // Sensors and Actuators B. 1993. N 13-14. P. 486-488.
- [3] Moritz W., Krause S., Vasiliev A.A. et al. // Sensors and Actuators B. 1995. N 24-25. P. 194-196.
- [4] Moritz W., Filippov V., Bartolomäus L. et al. // Proc. Intern. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators. Chicago, 1997. P. 1073-1076.
- [5] Терентьев А.А., Филиппов В.И. // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52. № 6. С. 635-639.
- [6] Терентьев А.А., Филиппов В.И., Якимов С.С. // Поверхность. 1994. № 2. С. 72-76.
- [7] Arbab A., Spetz A., Lundström I. // Sensors and Actuators B. 1993. N 15-16. P. 19-23.