

О воздействии оптического излучения на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок SnO_{2-x}

© А.М. Гуляев, Ле Ван Ван, О.Б. Сарач, О.Б. Мухина

Московский энергетический институт (ТУ),
111250 Москва, Россия

(Получена 13 августа 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Проведено исследование влияния излучения красного, желтого, зеленого, синего светодиодов на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок диоксида олова, полученных реактивным магнетронным напылением с добавками Sb, In и каталитическими покрытиями Pt, Pd к парам этилового, изопропилового спиртов, ацетона, бензола. Впервые показано, что все виды излучения для всех перечисленных реагентов увеличивают чувствительность сенсоров при дозах реагентов 1–10 ppm от 2 до 100 раз в случае низкой чувствительности сенсоров без облучения. Обнаружено, что характер зависимости чувствительности сенсоров от интенсивности облучения определяется типом каталитического покрытия, линейно возрастая в случае Pd и резко увеличивается при максимальной интенсивности в случае Pt. Обсуждается природа данного явления с позиций адсорбции паров и процессов проводимости кристаллитов пленок диоксида олова.

PACS: 07.07.Df, 85.60.Gz, 85.60.Jb

Влиянию оптического излучения на процессы адсорбции и эффективности каталитических реакций на поверхности полупроводниковых оксидов посвящено большое число статей и ряд монографий [1–3].

В основе методики исследования указанных явлений, как правило лежат измерения изменения давления в замкнутом объеме с адсорбентом или анализ изменения состава выходящего газового потока в проточных системах. Преобладание адсорбции или десорбции газовых молекул при облучении определяется многими факторами, включая температуру адсорбента, давление газа, предысторию приготовления образца и особенно его поверхности.

Точно так же физика указанных явлений основывается на анализе объемных и поверхностных процессов, связанных с возбуждением электронно-дырочных пар, диффузией их к поверхности, реакцией с донорными или акцепторными адсорбционными центрами, образованием новых центров [1]. В приповерхностном слое поглощается около 0.001 интенсивности излучения, но и эта часть может вносить вклад в процессы адсорбции и десорбции. Кроме того, возможно взаимодействие излучения с молекулами в газовой фазе с их диссоциацией и изменением адсорбционной способности.

Большая часть исследований процессов адсорбции и десорбции проведена на образцах ZnO, TiO₂ [3]. Значительно меньше внимания уделялось диоксиду олова [4,5]. Как правило, во всех случаях исследуются достаточно большие образцы и облучение проводится достаточно мощными галогенными лампами [5].

Нам не известны сообщения об исследовании влияния оптического излучения на свойства газовых сенсоров. В то же время в основе природы их работы лежат и процессы адсорбции и катализа.

Цель данной работы — получение предварительных данных по влиянию излучения светодиодов на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок SnO_{2-x} ,

полученных реактивным магнетронным напылением на подложки шероховатого кварца.

Объектами исследования были сенсоры, разработанные на кафедре полупроводниковой электроники Московского энергетического института.

Одновременно через Ti-трафарет магнетронным распылением платины на подложке размером 25 × 25 мм создавались двадцать пять приборов размером 5 × 5 мм. При этом на одну сторону подложки наносились встречно-штыревые контакты, а на вторую — нагреватели в виде змейки.

На контакты при температуре подложки 400°C распылением олова (99.99 об%) на постоянном токе в атмосфере 10% O₂ и 90% Ar наносились пленки SnO_{2-x} . В пленки в процессе нанесения методом составной мишени вводились добавки Sb или In в количестве 1–2 об%. На поверхность полученных пленок наносились каталитические покрытия Pt или Pd, которые, согласно исследованиям поверхности пленок с помощью оже-спектрометрии, образуют конгломераты, занимающие около 1% площади пленок. В статье используются обозначения состава сенсоров $\text{SnO}_2 : (\text{Sb}, \text{In}) / (\text{Pt}, \text{Pd})$.

После этого пленки отжигались на воздухе при 300°C с контролем их сопротивления с помощью прижимных платиновых контактов. Таким образом, доокислением достигалось требуемое сопротивление пленок, определяемое в значительной мере концентрацией кислородных вакансий, которые являются донорами.

Исходное сопротивление пленок до отжига определяется режимами напыления. Более подробно об этом см. в работах [6–8].

После этого пластина разрезалась алмазным диском, и к контактам припаивались серебряные проволочки. Готовые сенсоры распаивались на плату, включавшую 6 сенсоров. Таким образом, мы могли приготовить сенсоры с сопротивлением от 10 кОм до 100 Мом.

Таблица 1. Параметры светодиодов

		При 5 В	При 10 В	При 15 В
Красный	I , мА	9.5	27	58
	N photon/c	$7.21 \cdot 10^{16}$	$1.97 \cdot 10^{17}$	$3.28 \cdot 10^{17}$
Желтый	I , мА	9	28	50
	N photon/c	$7.31 \cdot 10^{15}$	$2.63 \cdot 10^{16}$	$4.97 \cdot 10^{16}$
Зеленый	I , мА	6	23	46
	N photon/c	$1.51 \cdot 10^{16}$	$5.29 \cdot 10^{16}$	$9.07 \cdot 10^{16}$
Синий	I , мА	4	20	40
	N photon/c	—	—	$4.44 \cdot 10^{15}$

В качестве излучателей нами были выбраны светодиоды красного, желтого, зеленого и синего излучения повышенной яркости, производства отечественных и зарубежных изготовителей. Выбор светодиодов в качестве излучателей оправдан удобством их стыковки с сенсорами. Шесть светодиодов распаивались на плату, которая стыковалась с платой сенсоров. При этом расстояние от сенсора до светодиода варьировалось от 1 см до 2–3 см. С помощью платиновых нагревателей, которые в данном случае использовались в роли терморезисторов, было показано отсутствие заметного эффекта нагрева сенсоров излучением светодиодов.

Для использованных светодиодов были измерены спектральные характеристики излучения, зависимость мощности излучения от напряжения смещения на цепочке фотодиод–сопротивление 250 Ом и, наконец, с помощью ИМО-2Н — абсолютные значения мощности излучения. Для удобства работы измерения велись при определенных значениях выходного напряжения источника питания (5, 10, 15 В).

В табл. 1 приводятся значения тока через светодиоды и интенсивности излучения светодиодов. Синие светодиоды диаметром 3 мм имели низкую мощность излучения, которую мы смогли промерить только при смещении 15 В.

Измерение реакции сенсоров на реагенты: этиловые и изопропиловый спирты, ацетон, бензол — проводилось на установке, включающей кварцевый колпак объемом ~ 4 л, расположенный на стальной плите с вводами для питания нагревателей и измерения сопротивления сенсоров, на которой закреплялись платы сенсоров и светодиодов.

Доза реагентов создавалась с помощью специального шприца для хроматографии, позволяющего варьировать ее от 0.04 до 1 мкл. Капля реагента наносилась на фильтровальную бумагу, которая вводилась под колпак. Изменение сопротивления сенсора на 70% при напуске реагента, как правило, происходило за 30–40 с. В дальнейшем сопротивление сенсора могло уменьшаться до стационарного значения или, пройдя минимум, увеличиваться на 10–20%, стремясь к стационарному значению. Характер изменения сопротивления сенсоров является сложной функцией их состава, температуры и адсорбата. Он использовался для идентификации реагентов. В дан-

ном случае мы не применяли автоматической записи, а последовательно измеряли сопротивление через 30, 60 и 90 с и выбирали наименьшее значение сопротивления.

Для характеристики свойств сенсоров мы использовали понятие „относительная чувствительность“, которая определялась как $s = (R_0 - R)/R_0$, где R_0 — сопротивление сенсора до напуска реагента, R — сопротивление сенсора после реакции на реагент, и понятие „абсолютная чувствительность“ S , которая соответствовала $100s/D$ в процентах на ppm, где D — доза реагента в ppm. Доза реагента находилась в соответствии с выражением [9]:

$$D = \rho R T v \cdot 10^{-6} / (PVM),$$

где ρ — плотность реагента, $R = 8.31$ Дж/К · моль, T — температура 300 К, v — введенный объем реагента, м³; P — давление в колпаке ($1.01 \cdot 10^5$ Па); V — объем колпака, м³; M — молекулярный вес реагента [9]. Таким образом, дозе 0.04 мкл соответствовали значения концентраций: для этилового спирта 4.5 ppm (part per million), для изопропилового спирта 3.4 ppm, для ацетона 3.6 ppm, для бензола 3 ppm.

Исследования с большими дозами реагентов, когда относительная чувствительность составляет 0.6–0.9, не выявили заметного влияния оптического излучения на чувствительность сенсоров. Однако уменьшение дозы до предельных в нашем случае значений дало явный результат. Сложность введения малых доз приводит к разбросу получаемых значений относительной чувствительности. Поэтому в целом ряде случаев для уточнения данных было необходимо выполнять от 3 до 5 измерений и использовать средние значения.

На рис. 1 приведены результаты воздействия излучения красного светодиода на сопротивление сенсора № 1 ($\text{SnO}_2:\text{Sb/Pd}$). По оси абсцисс отложены „события“, по оси ординат — сопротивление сенсора.

В этом эксперименте после каждого открывания колпака светодиод выключался, и после закрывания колпака

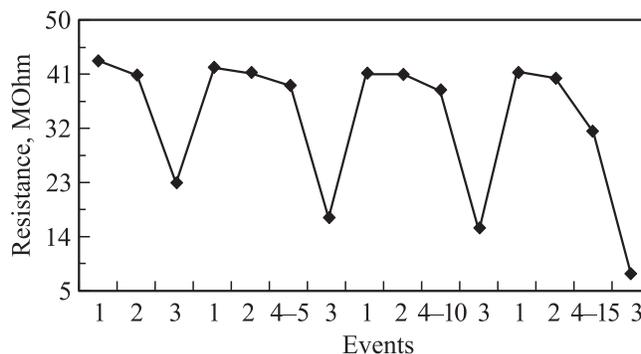


Рис. 1. Влияние излучения красного светодиода на относительную чувствительность сенсора № 1 $\text{SnO}_{2-x}:\text{Sb/Pd}$. Схема последовательных событий: 1 — измерение при открытом колпаке, 2 — измерение при закрытом колпаке, 3 — введение под колпак 0.04 мкл этилового спирта, 4–5, 4–10 и 4–15 — освещение сенсора красным светодиодом со смещением 5, 10 и 15 В. Рабочая температура 190°С.

Таблица 2. Относительная и абсолютная чувствительность и относительное изменение сопротивления сенсоров при облучении красным светодиодом сенсоров № 1 и 5 при введении дозы 0.04 мкл этилового спирта

	Сенсор	S при 0 В ($I = 0$)	S при 5 В ($I = 0.28$ отн. ед.)	S при 10 В ($I = 0.78$ отн. ед.)	S при 15 В ($I = 1$ отн. ед.)
s	1	0.44	0.57	0.60	0.76
	5	0.01	0.015	0.06	0.73
$S, \%/ppm$	1	9.82	12.72	13.39	16.96
	5	0.2	0.3	1.34	16.29
ΔR_{ph}	1	0	0.04	0.06	0.22
	5	0	0.02	0.12	0.47

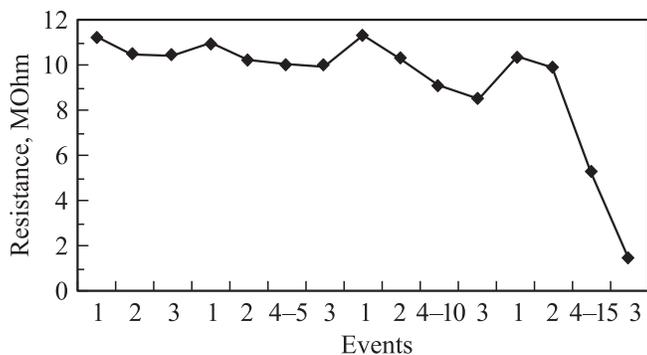


Рис. 2. Влияние излучения красного светодиода на относительную чувствительность сенсора № 5 $\text{SnO}_{2-x}:\text{In}/\text{Pd}$. Схема последовательных событий: 1 — измерение при открытом колпаке, 2 — измерение при закрытом колпаке, 3 — введение под колпак 0.04 мкл этилового спирта, 4-5, 4-10 и 4-15 — освещение сенсора красным светодиодом со смещением 5, 10 и 15 В. Рабочая температура 155°C.

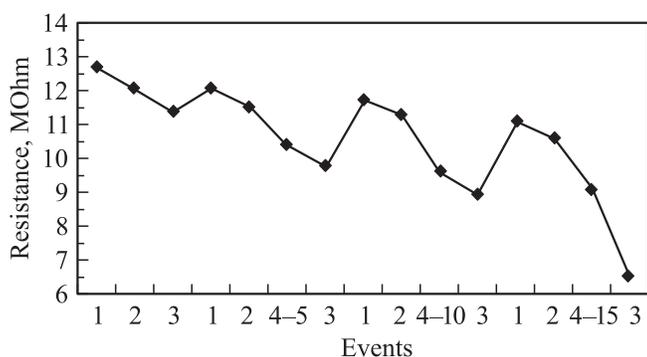


Рис. 3. Влияние излучения синего светодиода на относительную чувствительность сенсора № 5 $\text{SnO}_{2-x}:\text{In}/\text{Pd}$. 1 — измерение при открытом колпаке, 2 — измерение при закрытом колпаке, 3 — введение под колпак 0.2 мкл этилового спирта, 4-5, 4-10 и 4-15 — освещение сенсора синим светодиодом со смещением 5, 10 и 15 В. Рабочая температура 155°C.

устанавливалось новое значение напряжения смещения. Недостатком использованного метода измерения является сохранение доли молекул на стенках колпака,

несмотря на выдержку на воздухе. Это приводит к тому, что при закрывании колпака сопротивление сенсоров уменьшается. В экспериментах выдержка подбиралась так, чтобы это изменение сопротивления не превосходило 10% и учитывалось при вычислении относительной чувствительности.

На рис. 1 хорошо видны изменения сопротивления после начала облучения до напуска реагента и после введения дозы этилового спирта, увеличивающиеся с увеличением смещения на светодиоде и с величиной дозы.

На рис. 2 приведена аналогичная зависимость для сенсора № 5 $\text{SnO}_2:\text{In}/\text{Pt}$, обладавшего значительно меньшей чувствительностью.

В табл. 2 приводятся значения s , S и относительного изменения сопротивления ΔR_{ph} , связанного с облучением.

Как следует из приведенных результатов для сенсора № 1, обладающего более высокой начальной относительной чувствительностью, усиление чувствительности при смещении 15 В составляет 1.5, в то время как для сенсора № 5 оно достигает 73. Сенсор № 1 обладает весьма высокой начальной абсолютной чувствительностью, в то же время абсолютная чувствительность сенсора № 5, предельно маленькая без освещения, при максимальном освещении сравнивается с данными для предыдущего.

Характерной особенностью, на которую указывалось в литературе [1], является соответствие максимального усиления чувствительности и фотосигнала на сенсорах.

Таблица 3. Относительная и абсолютная чувствительность и относительное изменение сопротивления сенсоров при облучении синим светодиодом сенсора № 5 при введении дозы 0.2 мкл этилового спирта

Сенсор	S при 0 В ($I = 0$)	S при 5 В ($I = 0.27$ отн. ед.)	S при 10 В ($I = 0.73$ отн. ед.)	S при 15 В ($I = 1$ отн. ед.)
s	0.058	0.058	0.073	0.286
S	2.59	2.59	3.26	12.77
ΔR_{ph}	0	0.10	0.15	0.16

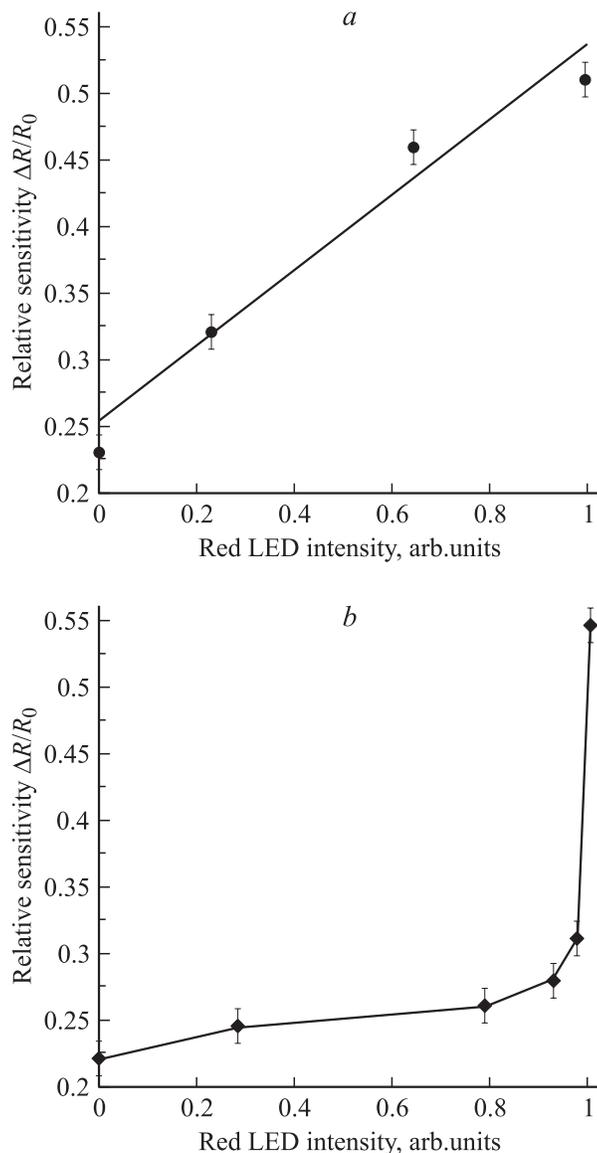


Рис. 4. Зависимость относительной чувствительности сенсоров от интенсивности излучения красного светодиода для сенсоров: *a* — сенсор № 1 $\text{SnO}_{2-x}:\text{Sb}/\text{Pd}$. 0.04 мкл изопропилового спирта. *b* — сенсор № 5 $\text{SnO}_{2-x}:\text{In}/\text{Pd}$ при напуске 0.2 мкл ацетона.

На рис. 3 приведены аналогичные зависимости для сенсора № 5 в случае освещения его синим светодиодом. В отличие от предыдущих случаев вводилась несколько большая доза (0.2 мкл) этилового спирта. В табл. 3 приведены данные, аналогичные данным табл. 2.

Как следует из рисунка и таблицы, и в этом случае наблюдается усиление чувствительности. Оно относительно невелико, около 5 раз, но при этом надо помнить, что мощность излучения синего светодиода при смещении 15 В в сто раз меньше, чем в случае красного светодиода.

Аналогичные зависимости получены нами для светодиодов всех цветов и всех реагентов. Они отличаются количественно, но основные качественные характеристики

воспроизводятся точно для всех 6 сенсоров, включая сенсоры № 2 ($\text{SnO}_{2-x}:\text{Sb}/\text{Pb}$), № 3 ($\text{SnO}_{2-x}:\text{Sb}/\text{Pt}$), № 4 ($\text{SnO}_{2-x}:\text{Sb}/\text{Pt}$), № 6 ($\text{SnO}_{2-x}:\text{Sb}/\text{Pt}$), которые измерялись одновременно.

Чрезвычайно интересную и важную особенность зависимости усиления чувствительности от интенсивности излучения выявило сравнение сенсоров с каталитическими покрытиями Pt и Pd. На рис. 4 показаны указанные зависимости для сенсоров № 1 и 5. В то время как в случае каталитического покрытия Pd (рис. 4, *a*) наблюдается линейное увеличение относительной чувствительности сенсора с увеличением смещения на светодиоде, для каталитического покрытия Pt характерен резкий рост при увеличении смещения от 10 до 15 В.

Необходимо подчеркнуть, что показанный на рисунках характер зависимостей получен для всех исследованных сенсоров, для всех цветов излучения светодиодов и для всех реагентов и однозначно определяется типом катализатора.

Обсуждение результатов

Таким образом, нами впервые установлено влияние оптического излучения на чувствительность газовых сенсоров на основе SnO_{2-x} . Было показано, что облучение сенсоров на основе SnO_2 с добавками Sn и In и каталитическими покрытиями Pt и Pd приводит к усилению их относительной чувствительности при гетерогенных реакциях с парами этилового, изопропилового спиртов, ацетона и бензола.

Величина усиления зависит от дозы вводимых реагентов или от величины относительной чувствительности соответственно. При относительной чувствительности порядка 0.4–0.6 усиление, как правило, составляет 1.5–2 раза. При предельно малых относительных чувствительностях порядка 0.01 оно в отдельных образцах достигает 100. Сенсоры имеют различную чувствительность к вышеуказанным реагентам. Наивысшей чувствительностью сенсоры обладают к этиловому спирту. Без облучения абсолютная чувствительность к этиловому спирту составляет 7–12%/ppm, увеличиваясь при облучении красным светодиодом при смещении 15 В до 16–18%/ppm. При малых исходных относительных чувствительностях облучение приводит к усилению абсолютной чувствительности практически к таким же максимальным значениям.

Для изопропилового спирта соответствующие значения абсолютной чувствительности достаточно близки к данным для этилового спирта и сохраняют вышеуказанные закономерности.

Для ацетона абсолютная чувствительность возрастает от 0.4–0.7 до 2–3%/ppm при смещении 15 В (красный светодиод).

Для бензола абсолютная чувствительность особенно сильно зависит от облучения. В случае красного светодиода абсолютная чувствительность увеличивается от 0.7–1.0 до 15%/ppm.

Обнаружено, что абсолютная чувствительность может зависеть от дозы реагента, т.е. относительная чувствительность является нелинейной функцией дозы уже при относительно низких дозах. Так, в случае изопропилового спирта увеличение дозы с 0.04 до 0.2 мкл изменяет абсолютную чувствительность с 15 до 5%/ppm.

Достаточно сложным остается вопрос о спектральной чувствительности эффекта усиления. Усиление наблюдалось для красного, желтого, зеленого и синего светодиодов. Ее значения, естественно достаточно сильно различаются, так как различаются интенсивности излучения. Однако при этом необходимо учитывать, что плотность излучения фотонов, как это показано выше, отличается на 2 порядка величины в случае смещения на светодиодах 15 В для красного и синего светодиодов. Можно только однозначно констатировать, что во всех случаях мы имеем дело не с собственным поглощением, так как ширина запрещенной зоны SnO_{2-x} лежит в пределах 3.8–4.3 эВ (граничная длина волны 290–320 нм), в то время как длинноволновая граница излучения синего светодиода лежит в районе 410 нм. Таким образом, можно говорить о возбуждении примесных или дефектных центров, включая и поверхностные центры, связанные с адсорбентом.

Чрезвычайно интересным и важным является отличие в зависимости усиления от интенсивности излучения для сенсоров с каталитическими покрытиями Pt и Pd. Природа этого различия на сегодня не ясна, но то, что оно наблюдается при разных добавках, длинах волн облучения и различных реагентах, говорит о существенной роли каталитических скоплений на поверхности. При этом необходимо учитывать, что, согласно ранее полученным данным, они занимают около 1% от площади сенсора.

Практическая значимость полученных результатов очевидна, так как освещение позволяет не только повысить чувствительность, но и селективность сенсоров, а практическая реализация сочетания со светодиодами легко осуществима.

Значительно труднее говорить об однозначной модели найденного явления в силу большого числа параметров: адсорбции, гетерогенных реакций на поверхности и электропроводности пленок. Пленки имеют толщину около 100 нм на шероховатой поверхности кварца с неровностями 3–5 мкм. Порядок толщины определялся сравнением с пленками, нанесенными на ровную поверхность в том же режиме. Размеры кристаллитов, согласно рентгенографическим исследованиям, лежат в пределах 20–100 нм и сопоставимы с дебаевской длиной экранирования, определяющей токопрохождение через межкристаллические барьеры и сами кристаллиты.

При этом необходимо помнить, что сопротивление сенсора определяется не только объемными свойствами, но и в значительной мере эффектом поля, связанным с заряженными поверхностными состояниями кристаллитов, заряженными ионами кислорода O_2^- , O^- , O^{2-} и, возможно, с заряженными фрагментами адсорбированных молекул.

Мы назвали полученные данные предварительными, так как планируем дальнейшие исследования с автоматической регистрацией, позволяющей точнее определить динамический характер гетерогенных и объемных процессов как в случае постоянного, так и импульсного излучения, а также с расширением набора сенсоров с другими аддитивами в более широком спектре рабочих температур и реагентов.

Надеемся, что это поможет приблизиться к созданию модели найденного непростого, но интересного явления.

Список литературы

- [1] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [2] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронная теория катализа на полупроводниках* (М., Физматлит, 1960).
- [3] С. Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого тела* (М., Мир, 1980).
- [4] Yu. Mozukava, Sh. Nakamura. *Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Surfaces*. Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, pt 2, 253 (1974).
- [5] M. Patreva, F. Trifino, G. Benedex. *Proc. 2nd Intern. Conf. on Solid Surfaces*, Japan [J. Appl. Phys., Suppl. 2, pt 2, 253 (1974)].
- [6] А.М. Гуляев, О.Б. Мухина, О.Б. Сарач, А.В. Титов. Матер. конф. „Сенсор-2001“ (АНО „ИРИСЭН“) с. 10.
- [7] М.А. Слепнева, А.М. Гуляев, О.Б. Сарач, Ю.Ю. Шведова, О.Б. Мухина. Матер. докл. Межд. науч.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“ (Москва, 15–18 ноября 2005 г.) (М., Изд-во МЭИ, 2006) с. 77.
- [8] А.В. Титов, А.М. Гуляев, И.Б. Варлошов, В.А. Перфилов. Матер. докл. Межд. науч.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах“ (Москва, 3–6 декабря 2002 г.) (М., Изд-во МЭИ, 2003) с. 121.
- [9] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник*, изд. 2 (Л., Химия, 1978).

Редактор Л.В. Беляков

Light-enhanced Sensitivity of SnO_{2-x} Gas Sensors

A.M. Guljaev, Le Van Van, O.B. Sarach, O.B. Mukhina

Moscow Power Engineering Institute
(Technical University),
111250 Moscow, Russia

Abstract Investigated of the optical radiation influence of the red, yellow, green and blue LED on the sensitivity of SnO_2 gas sensors with additives Sb, In and catalytic coatings Pt, Pd to vapors of ethyl, isopropyl spirits, acetone, benzene has been done. For the first time there was found sharp increasing of the sensors sensitivity in 2–100 times in the case of small (1–10 ppm) doses of all the reagents for all the sensors types. The sensitivity increasing depends on the level of the radiation and is determined by the type of catalytic coatings. In the case of Pd the sensitivity is a linear function of the radiation level. For Pt coating the sensitivity reaches maximum values under strong illumination. The nature of this phenomenon is discussed.