

На правах рукописи

Аль Тамеми Васфи Мохаммед Кадим

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОСЕНСОРНЫЕ
СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO₂**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного
состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»

Научный **Рембеза Станислав Иванович,**
руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
полупроводниковой электроники и
нанoeлектроники Воронежского
государственного технического
университета,

Официальные

оппоненты:

Ведущая

организация:

Защита состоится « » _____ 2014 г. в 14⁰⁰
часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета
Д 212.037.06 ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический университет» по адресу: 394026, г. Воронеж,
Московский просп., 14.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-
технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Воронежский
государственный технический университет».

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решение целого ряда проблем, относящихся к защите окружающей среды, управлению технологическими процессами, контролю физиологического состояния человека, и т.д. требует создания электронных устройств, позволяющих регистрировать и квалифицировать наличие химических веществ и их смесей в воздухе, анализировать запахи. В связи с этим важное место в микроэлектронике и твердотельной электронике занимает в последние годы разработка технологии изготовления и исследования полупроводниковых пленок, чувствительных к составу газовой среды.

Твердотельные полупроводниковые сенсоры на основе металлоксидных полупроводников SnO_2 и ZnO реагируют на присутствие в атмосфере широкого спектра газов изменением электросопротивления. Они обладают малым временем отклика на изменение концентрации газа при температуре несколько сотен градусов Цельсия и высокой чувствительностью, позволяющей определять присутствие большинства неорганических и органических газов при концентрациях всего несколько пропромилле (ppm) в воздухе. Несмотря на многолетнюю историю исследований и попыток выпуска сенсоров на тонких пленках SnO_2 , проблема их надежного внедрения не может считаться решенной. В основе проблемы лежат: чувствительность, стабильность и селективность, которые достаточно трудно реализуются одновременно и в большинстве случаев оптимизируются чисто эмпирически, вследствие весьма большой сложности как процессов образования пленок, так и физики их взаимодействия с газами. Проблема избирательности и снижения рабочих температур сенсоров решается с помощью введения примесных добавок и каталитических покрытий. Еще одним способом активации адсорбционных процессов на

поверхностных состояниях полупроводникового сенсора является оптическое воздействие на сенсорные элементы. Известно, что излучение оптического диапазона от мощных ультрафиолетовых источников может значительно улучшить чувствительность металлооксидного датчика газов за счет оптической активации поверхностных состояний. Освещение металлооксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла, может снизить обычно высокую рабочую температуру датчика до комнатной температуры. Это позволяет использовать его в тех областях, где недопустимо работать при более высокой температуре, тем самым расширяя диапазон применения и снижая потребляемую мощность. Однако, используемые в ранних работах источники светового излучения в виде мощных стационарных ксеноновых и ртутных ламп не пригодны для практического использования совместно с портативными датчиками газов с автономным питанием. В этом случае удобно использовать светодиоды фиолетового и ультрафиолетового диапазонов длин волн.

Данные о влиянии света на газочувствительные свойства полупроводников довольно противоречивы. Одни ученые в своих работах пишут о том, что ультрафиолетовый свет снижает температуру максимальной газовой чувствительности, другие - о том, что ультрафиолетовый свет увеличивает величину максимальной газовой чувствительности, третьи - о том, что и красный, и желтый, и зеленый, и синий свет увеличивает величину максимальной газовой чувствительности. На сегодняшний день известно довольно мало однозначных экспериментов, по которым можно было бы судить о механизмах воздействия света на тонкие пленки металлооксидных полупроводников.

Таким образом, исследование фоточувствительных и газосенсорных свойств тонких пленок металлооксидных полупроводников, выявление механизмов исследуемых является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в снижении рабочих температур пленок SnO₂ к газам-восстановителям активацией адсорбционных процессов на их поверхности световым воздействием и поверхностной модификацией примесями-катализаторами (Ag и Pd).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать и оценить возможность активации адсорбционных процессов на поверхности пленки SnO₂ с помощью светодиодов с разными энергиями световых квантов. Рассмотреть возможные механизмы оптической активации газового отклика.

2. Исследовать возможность активации газового отклика пленок SnO₂ поверхностной модификацией сенсоров солями катализаторов серебра и палладия.

3. Исследовать возможность улучшения метрологических характеристик сенсоров одновременным воздействием света и поверхностной модификации пленок SnO₂ солями катализаторов серебра и палладия.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования выбраны кристаллы газового датчика размером 1×1×0,12 мм³, содержащие следующие элементы: нагреватель и контакты для чувствительного слоя в виде встречно-штыревой структуры из платины и два газочувствительных элемента (ЧЭ) на основе диоксида олова, один из которых легирован серебром или палладием, а второй чувствительный элемент оставлен нелегированным и использован для сравнительной характеристики. Толщина газочувствительной пленки 250 нм.

Научная новизна результатов работы:

1. Впервые показано, что при воздействии света фиолетового светодиода изменяется характер газового отклика (S) пленок SnO₂ к газам восстановителям: на температурной зависимости $S = f(T)$ наблюдаются два пика газовой чувствительности – основной пик при температурах 300 – 400 °С и дополнительный пик при температурах 100 – 200 °С.

2. Установлено, что поверхностная модификация пленок SnO₂ солями серебра и палладия приводит к увеличению газового отклика и к снижению рабочей температуры вплоть до комнатной (соли серебра - к аммиаку).

Практическая значимость.

1. Результаты воздействия фиолетового светодиода на газовый отклик пленок SnO₂ могут быть использованы для повышения эффективности работы и энергосбережения датчиков газов с сенсорными пленками SnO₂.

2. Методика поверхностной модификации пленок SnO₂ солями серебра и палладия, позволяющая увеличить газовый отклик и снизить рабочие температуры датчиков газов, может быть распространена на другие примеси-катализаторы, такие как платина и некоторые переходные элементы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные и модели процессов влияния маломощных источников света ультрафиолетового и видимого диапазона на электросопротивление пленок SnO₂, приводящего к генерации собственных и примесных неравновесных носителей заряда.

2. Газовый отклик пленок SnO₂ при комнатной температуре к парам воды и парам аммиака.

3. Увеличение газового отклика пленок SnO₂ к газам-восстановителям в воздухе при освещении сенсорных слоев фиолетовым светом.

4. Увеличение газового отклика пленок SnO₂ к газам-восстановителям в воздухе поверхностной модификацией серебром и палладием.

5. Возможность изменения газового отклика пленок SnO₂ поверхностно-модифицированных серебром и палладием при воздействии света фиолетового светодиода.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и студентов (Воронеж, ФГБОУ ВПО ВГТУ, 2012 – 2014 г.г.); на Всероссийской научно-

практической конференции «Проблемы безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций» (Воронеж, ВИ ГПС МЧС России, 2012), на Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2013); на VI международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, КБГУ, 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 8 печатных работ, в том числе 2 работы в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для соискания ученой степени кандидата физико-математических наук.

В совместных работах автор принимал участие в подготовке и проведении эксперимента, в обсуждении полученных результатов и подготовке работ к печати.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 94 наименований. Работа изложена на 157 страницах, содержит 12 таблиц и 96 рисунков.

Работа выполнена по плану работ ГБ 2010.34 «Физические основы технологии и проектирования полупроводниковых приборов и интегральных схем» и ГБ 2013.34 «Проектирование и разработка технологии изготовления изделий микроэлектроники».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформированы цель и поставлены основные задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения о публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора в совместных работах, структуре и объеме работы.

В первой главе изложены современные представления об электрофизических свойствах и механизмах газовой

чувствительности металлооксидных полупроводников (диоксида олова и оксида цинка). В связи с тем, что в газовых датчиках пленки диоксида олова нагреваются до высоких температур, большое значение имеет стабилизация параметров пленки с помощью термообработки. Проанализировано влияние термообработки на свойства тонких пленок диоксида олова. Описаны известные на сегодняшний день методы изготовления тонких пленок, такие как метод реактивного магнетронного распыления и вакуумное нанесение. Рассмотрены электронные процессы, происходящие на поверхности оксидных полупроводников при хемосорбции. Проанализирована роль хемосорбированного кислорода в механизме взаимодействия различных газов с поверхностью пленки диоксида олова. Обсуждаются методы оптической активации поверхностных состояний с помощью источников разной мощности. Рассмотрены механизмы рекомбинации неравновесных носителей в полупроводниках после световой генерации и влияние освещения на газочувствительные свойства полупроводников.

Исходя из анализа литературных данных, следуют общие принципы применения пленок SnO_2 в газовой сенсорики. Пленки SnO_2 характеризуются высокой газовой чувствительностью (на уровне ppm), но низкой селективностью к контролируемым газам. Максимальный газовый отклик достигается при высоких (200 - 400°C) температурах, что означает высокое энергопотребление и взрывоопасность измерений большинства газ-восстановителей (H_2 , CO, CH_4 и др). Рабочие температуры сенсора можно снизить за счет активации адсорбционных процессов на поверхности пленки SnO_2 путем её легирования примесями-катализаторами, либо за счет светового воздействия от источника с определенной длиной волны. При рассмотрении работ цитируемых статей по оптической активации отмечен тот факт, что авторы использовали для освещения мощные источники света, такие как ксеноновая лампа, УФ-лампа.

На основе анализа проблем, возникающих при изучении свойств пленок диоксида олова и методов улучшения их газосенсорных свойств, сформулированы цель и основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена методике изготовления и исследованиям микроэлектронных датчиков газов с чувствительными элементами на основе пленки SnO_2 . Описана конструкция (рис. 1) и приведены основные параметры датчика газов, описана методика проведения экспериментов, приведена оценка относительной ошибки различных видов измерений.

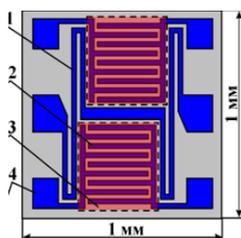


Рис.1. Датчик токсичных и взрывоопасных газов: 1 - нагреватель / термосопротивление, 2 - встречно-штыревые электроды, 3 - газочувствительная пленка SnO_2 , 4 - контактные площадки для приварки проволочных выводов

Предложена методика легирования чувствительных элементов микроэлектронных датчиков газов на основе SnO_2 методом поверхностной модификации примесями палладия и серебра. Микролегирование осуществлялось путем нанесения микрокапли раствора на чувствительный элемент датчика газов при помощи микрокисточки и контролировалось под микроскопом МБС-1 с 56-кратным увеличением. Проводилась сушка на воздухе в течение 24 часов для примеси серебра, сушка 15 минут для примеси палладия и последующее сжигание палладия при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа.

Для измерения сопротивлений сенсорной пленки использовались мультиметры фирмы Mastech серии MY64 с пределом значений контролируемых сопротивлений до 200

МОм. Нагрев датчика осуществлялся с помощью встроенного нагревателя (рис.1) и источника постоянного стабилизированного напряжения НУ3010Е 0–30 В / 0-10 А.

Газовая чувствительность определяется как отношение сопротивления сенсора на воздухе (R_B) к его сопротивлению при напуске под герметичный колпак (10 литров) исследуемого газа определенной концентрации (R_T): $S_g = R_B/R_T$.

Для равномерного перемешивания под колпаком исследуемого газа с воздухом, применен небольшой вентилятор. В качестве исследуемых газов использованы пары воды, этилового спирта, ацетона, аммиака и изопропилового спирта. Точность измерения газовой чувствительности составляет $\pm 4,5$ %.

Описана методика исследования свойств легированных и нелегированных микроэлектронных датчиков газов при воздействии света. Новизна исследований заключается в использовании в качестве источника света маломощного фиолетового светодиода (ARL2-5213 UVC, $\lambda = 407$ нм, $I = 0,02$ А, $U = 3,5$ В, яркостью 0,1 - 0,2 кд), который с помощью микрометрической подачи располагался на расстоянии 2, 4, 6 мм от газосенсорной пленки.

В третьей главе излагаются результаты исследований влияния излучения маломощных светодиодов на электросопротивление сенсорных слоев SnO_2 тестовых структур датчиков газов и результаты исследований газовой чувствительности датчиков при комнатной температуре.

В результате исследований воздействия света маломощных светодиодов с энергиями от 1,97 эВ (красный) до 3,05 эВ (фиолетовый) на величину электросопротивления сенсоров SnO_2 при комнатной температуре установлено, что электросопротивление сенсорного элемента на основе SnO_2 уменьшается сложным образом за счет оптической генерации неравновесных носителей зарядов. Наибольшие значения изменений сопротивлений составляют 20 - 25 %, при

расстоянии 2 мм от фиолетового светодиода до сенсорного слоя. Определены критерии светового воздействия

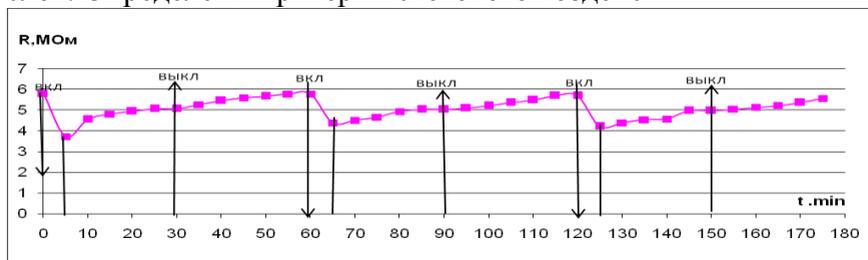


Рис.2. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием синего света. Светодиод находится на расстоянии 2 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ1}}=5.8$ МОм

При воздействии фиолетового и синего света особенности изменения сопротивления сенсора имеют сходный характер, обусловленный, межзонными собственными оптическими переходами электронов и биполярной световой генерацией неравновесных носителей зарядов.

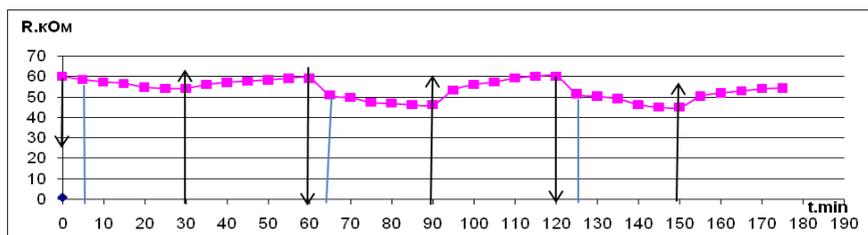


Рис.3. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием зеленого света. Расстоянии до светодиода 2 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ2}}=60.23$ КОм

Изменения сопротивлений под воздействием зеленого и красного светодиодов также имеют похожие закономерности обусловленные, монополярной примесной световой

генерацией носителей зарядов с примесных уровней в объеме кристаллов и с поверхностных состояний. Различия в динамике изменений сопротивлений в случаях фиолетового и зеленого света обусловлены разными механизмами оптической генерации неравновесных носителей зарядов. Величина эффекта воздействия зеленого и красного света на пленку SnO_2 значительно меньше, чем в результате воздействия фиолетового и синего светодиодов.

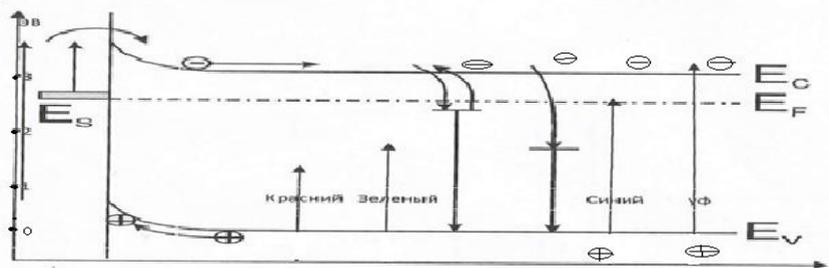


Рис.4. Схема оптических переходов в пленке SnO_2 при взаимодействии с излучением светодиодов.

Эффективные времена релаксации, характеризующие три стадии временных зависимостей сопротивления сенсоров при освещении их светодиодами, при всех видах воздействий имеют сходные значения $\tau_{\text{эф}} = 5$ мин (быстрый процесс), $\tau_{2\text{эф}} = 25$ мин (медленный процесс), $\tau_{3\text{эф}} = 30$ мин (после выключения света). Однако характер изменения сопротивлений при воздействии фиолетового и синего светодиодов отличается от особенностей релаксационных кривых при воздействии зеленого и красного светодиодов. Из-за разных механизмов генерации неравновесных носителей. Рассмотрена схема возможных оптических переходов в пленке SnO_2 под действием излучения светодиодов.

При воздействии паров воды на электросопротивление сенсорного слоя SnO_2 при комнатной температуре происходит заметное уменьшение сопротивления сенсора при

концентрациях превышающих 3000 ppm, что соответствует относительной влажности 74 %. При дальнейшем увеличении концентрации паров воды (до 10000 ppm или 94 % влажности) наблюдается практически линейное увеличение газового отклика пленки SnO₂.

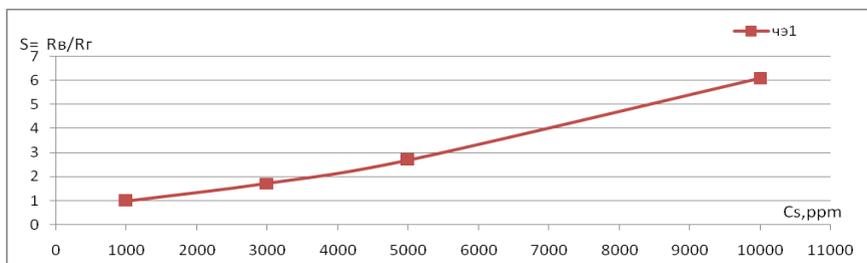


Рис.5. Зависимость отклика датчика от концентрации паров воды в воздухе при комнатной температуре

При комнатной температуре наблюдается газовая чувствительность пленок SnO₂ к парам водного раствора аммиака (NH₄OH), которая заметно проявляется при концентрации аммиака 1000 ppm ($S = 1,48$) и выше. При 5000 ppm чувствительность сенсора к парам аммиака составляет $S = 11,04$ отн.ед.

В связи с тем, что при исследовании газовой чувствительности к аммиаку использовался его водный раствор, была рассчитана газовая чувствительность сенсоров SnO₂ с учетом вклада паров воды. При этом порог измерения газовой чувствительности сенсоров поверхностно-модифицированной серебром пленки SnO₂ к аммиаку при комнатной температуре повышается от 1000 ppm до 1500 ppm. Сенсоры на основе SnO₂, поверхностно-модифицированной серебром пленки работающие при комнатной температуре, могут использоваться для контроля утечек аммиака в зонах его производства, транспортировки и хранения, где концентрация

аммиака в воздухе может превышать порог чувствительности датчика 1500 ppm (0,15 % объемных).

В четвертой главе приводятся результаты исследований влияния света маломощного фиолетового светодиода на величину газового отклика пленок SnO₂ при воздействии газов-восстановителей ацетона, этилового спирта и изопропилового спирта. В данной главе также приведены экспериментальные результаты влияния поверхностной модификации пленки SnO₂ растворами солей Ag и Pd, которые известны как примеси-катализаторы, на газовый отклик сенсоров.

Оптическое воздействие фиолетового светодиода на поверхность пленки SnO₂ в процессе взаимодействия с газами-восстановителями (этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон) приводит к возрастанию газового отклика вблизи основного пика газовой чувствительности или к его сдвигу для спиртов на 10 - 40 °С в область низких температур. При этом появляется второй пик газового отклика при 130 - 260 °С, который также можно использовать для контроля содержания данного газа в воздухе.

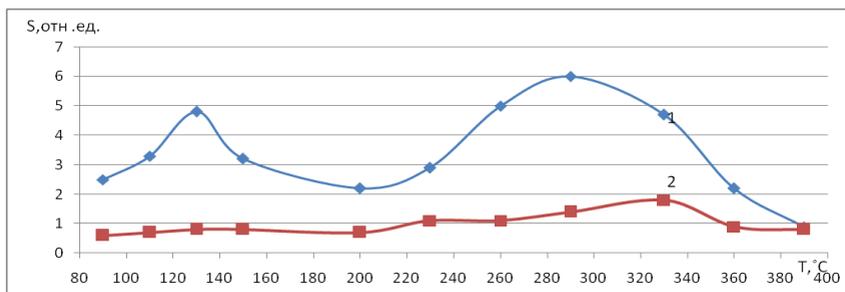


Рис.6. Температурная зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента к парам этилового спирта (1700 ppm) в воздухе при облучении фиолетовым светом (1) и без освещения (2).

Поверхностная модификация пленки SnO_2 солями серебра (6 - 12 мМ) приводит к сдвигу основного пика газовой чувствительности пленки SnO_2 к спиртам в область низких температур на 100 - 300° С, а величина газового отклика либо не меняется, либо возрастает примерно в 1,5 раза. При взаимодействии с парами аммиака в воздухе газовый отклик поверхностно модифицированной солями серебра (12 мМ) пленки SnO_2 увеличивается почти в 2 раза, а температура максимальной газовой чувствительности уменьшается от 400 до 200° С.

Использование ионов серебра (6мМ) для поверхностной модификации пленок SnO_2 приводит к значительному (примерно в 7 раз) возрастанию газового отклика к парам аммиака при комнатной температуре и к сдвигу порога чувствительности с 2000 ppm до 500 ppm.

Применение ионов палладия (6 мМ) для поверхностной модификации пленки SnO_2 приводит к возрастанию газового отклика к спиртам в почти 20 раз и к снижению температуры максимальной чувствительности на 150 – 200 °С. В случае паров ацетона и аммиака величина газового отклика почти не меняется, а рабочая температура датчика снижается примерно на 150° С.

При комнатной температуре воздействие фиолетового света на поверхностно-модифицированные серебром (6 мМ) пленки SnO_2 приводит к многократному возрастанию газового отклика к парам аммиака как модифицированных, так и контрольных образцов.

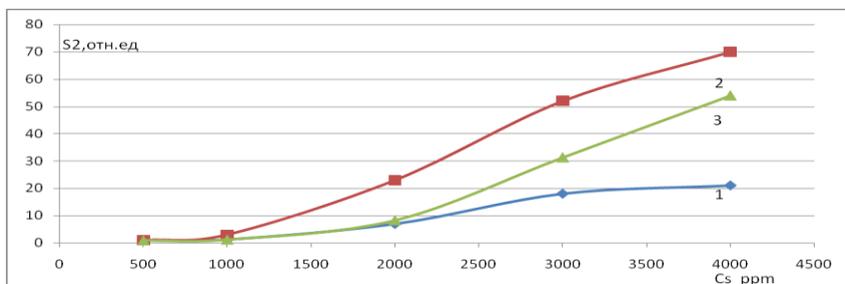


Рис.7. Зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента от концентрации паров аммиака в воздухе при температуре 21 °С: (1) - без освещения, контрольный образец; 2 - под действием фиолетового (2) излучения светодиода, поверхностно-модифицированный серебром (6 мМ); 3 - поверхностно модифицированного серебром (6 мМ)

Влияние оптического стимулирования на газовый отклик к парам воды замечено не было.

При повышенных температурах (200 - 400 °С) эффект воздействия фиолетового света на поверхностно-модифицированные пленки SnO₂ проявляется в меньшей степени, чем на поверхность контрольных образцов (чистая пленка SnO₂). Возможно, в этом проявляется эффект экранирования поверхности пленки SnO₂ слоем солей серебра или палладия от воздействия света.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в результате воздействия света маломощных светодиодов с энергиями от 1,97 эВ (красный) до 3,05 эВ (фиолетовый) электросопротивление сенсорного элемента на основе SnO₂ уменьшается за счет оптической генерации неравновесных носителей зарядов. Наибольшие значения изменений сопротивлений составляют 20 - 25 %, при расстоянии 2 мм от светодиода до сенсорного слоя. Эффективные времена релаксации, характеризующие три стадии временных зависимостей сопротивления сенсоров при освещении их светодиодами, при всех видах воздействий имеют сходные значения $\tau_{\text{эф}} = 5$ мин (быстрый процесс), $\tau_{2\text{эф}} = 25$ мин (медленный процесс), $\tau_{3\text{эф}} = 30$ мин (после выключения света). Однако характер изменения сопротивлений при воздействии фиолетового и синего светодиодов отличается от особенностей релаксационных кривых при воздействии зеленого и красного светодиодов из-за разных механизмов

генерации неравновесных носителей. Рассмотрена схема возможных оптических переходов в пленке SnO_2 под действием излучения светодиодов.

2. При воздействии паров воды на электросопротивление сенсорного слоя SnO_2 при комнатной температуре происходит заметное уменьшение сопротивления сенсора при концентрациях превышающих 3000 ppm, что соответствует относительной влажности 74 %. При дальнейшем увеличении концентрации паров воды (до 10000 ppm или 94 % влажности) наблюдается практически линейное увеличение газового отклика пленки SnO_2 . При комнатной температуре наблюдается газовая чувствительность пленок SnO_2 к парам водного раствора аммиака (NH_4OH), которая заметно проявляется при концентрации аммиака 1000 ppm ($S = 1,48$) и выше. При 5000 ppm чувствительность сенсора к парам аммиака составляет $S = 11,04$ отн.ед.

3. Оптическое воздействие фиолетового светодиода на поверхность пленки SnO_2 в процессе взаимодействия с газами-восстановителями (этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон) приводит к возрастанию газового отклика вблизи основного пика газовой чувствительности или к его сдвигу для спиртов на 10 - 40 °С в область низких температур. При этом появляется второй пик газового отклика при 130 - 260 °С, который также можно использовать для контроля содержания данного газа в воздухе.

4. Поверхностная модификация пленки SnO_2 солями серебра (6 - 12 мМ) приводит к сдвигу основного пика газовой чувствительности пленки SnO_2 к спиртам в область низких температур на 100 - 300° С, а величина газового отклика либо не меняется, либо возрастает примерно в 1,5 раза. При взаимодействии с парами аммиака в воздухе газовый отклик поверхностно модифицированной солями серебра (12 мМ) пленки SnO_2 увеличивается почти в 2 раза, а температура максимальной газовой чувствительности уменьшается от 400 до 200° С. Применение ионов палладия (6 мМ) для поверхностной модификации пленки SnO_2 приводит к

возрастанию газового отклика к спиртам в почти 20 раз и к снижению температуры максимальной чувствительности на 150 – 200 °С. В случае паров ацетона и аммиака величина газового отклика почти не меняется, а рабочая температура датчика снижается примерно на 150° С.

5. При комнатной температуре воздействие фиолетового света на поверхностно-модифицированные серебром (6 мМ) пленки SnO₂ приводит к многократному возрастанию газового отклика к парам аммиака как в модифицированных, так и в контрольных образцах. Влияние оптического стимулирования на газовый отклик к парам воды замечено не было.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Стимулированная светом газовая чувствительность пленок SnO₂ / Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М., Багнюков К.Н. // Вестник ВГТУ. 2013. том 9, №4, С.120-123.

2. Влияние оптического излучения маломощных светодиодов на электрические и газочувствительные свойства пленок SnO₂ / Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М., Овсянников С.В., Багнюков К.Н. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2013. Т. 9. № 6-1. С. 95 - 98.

Статьи и материалы конференций

3. Исследование механизмов протекания тока в пленках SnO₂ на основе вах тестовых структур / Кайгородова Е.К., Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М. //52 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и студентов: тез. докл. Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГТУ, 2012, С. 10.

4. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М., Кайгородова Е.К. Исследование вольт-амперных

характеристик структур на основе диоксида олова// Твердотельная электроника и микроэлектроника и наноэлектроника: межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный технический университет”, 2012. Вып. 11. С. 95 - 100.

5. Багнюков К.Н., Аль-Тамееми В.М., Рембеза С.И., Свистова Т.В. Изготовление и применение полупроводниковых датчиков газов на основе тонких пленок SnO₂ активированных светом высокой интенсивности // Проблемы безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций: материалы Всероссийской научно-практической конференции. Воронеж: ВИ ГПС МЧС России, 2012. С. 158 - 159

6. Влияние микролегирования серебром пленки SnO₂ на чувствительность к аммиаку датчика газов / Рембеза С.И., Багнюков К.Н., Буслев В.А., Аль-Тамееми В.М., Свистова Т.В. // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск: ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 2013. Т. 3, С. 333-334.

7. Влияние оптического излучения на чувствительность датчика на основе SnO₂, легированного Pd / Багнюков К.Н., Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М. //Твердотельная электроника и микроэлектроника и наноэлектроника: межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный технический университет”, 2013. Вып. 12. С. 166 – 170.

8. Активация газовой чувствительности пленок SnO₂ за счет легирования примесями и светового воздействия / С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, В.М. Аль-Тамееми, Р.Е.Просветов, Е.К.Кайгородова.// 54 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и студентов: тез. докл. Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГТУ, 2014, С. 9.

Подписано в печать _____ 2014.
Формат 60x84/16. Бумага для множительных аппаратов.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 80 экз. Зак. №
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический
университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14

Глава 1.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕХАНИЗМАХ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В НИХ.

1.1. Электрофизические свойства полупроводниковых пленок диоксида олова

Известно [1,2], что взаимодействие с газами металлооксидных полупроводников приводит к изменениям их поверхностного потенциала и электросопротивления пропорционально концентрации адсорбированного газа. Это явление лежит в основе работы полупроводниковых датчиков газов [3]. В настоящее время в качестве исходных материалов для полупроводниковых датчиков газов применяются металлооксидные полупроводники - диоксид олова и оксид цинка. Оба эти материала в своем чистом виде являются полупроводниками n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ для ZnO и 3,54 эВ для SnO₂ [4].

Оксид цинка – хорошо изученный широкозонный полупроводник. Центрами, ответственными за электропроводность оксида цинка (ZnO), являются либо межузельные атомы цинка, либо кислородные вакансии, общая концентрация которых варьируется в пределах $10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов в монокристаллах оксида цинка при комнатной температуре может достигать $200 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [5].

Диоксид олова - широкозонный полупроводник который относится к группе нестехиометрических металлоксидных полупроводников с отношением $\text{O}/\text{Sn} < 2$. Нестехиометрия SnO₂ может быть следствием кислородных вакансий (SnO_{2-x}) или наличием межузельных атомов олова (Sn_{1+y}O₂).

Образование нейтральных вакансий может быть представлено следующей реакцией:



Ионизация кислородных вакансий происходит по схеме



Из условия электронейтральности для кристаллической решетки, получим

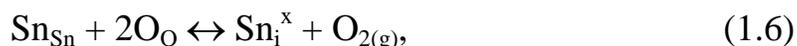
$$n = [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}], \quad (1.4)$$

где n - концентрация квазисвободных электронов.

Отклонение состава от стехиометрии x для SnO_{2-x} может быть представлено следующим образом:

$$x = [V_o^x] + [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}]. \quad (1.5)$$

Объяснение нестехиометрии за счет присутствия межузельных атомов олова может быть описано реакциям:



Условие электронейтральности можно записать как

$$n = [Sn_i^{4+}]. \quad (1.8)$$

Если преобладают нейтральные дефекты $[Sn_i^x] \gg [Sn_i^{4+}]$, то отклонение от стехиометрии y для $Sn_{1+y}O_2$ будет: $y \cong [Sn_i^x]$; если же $[Sn_i^{4+}] \gg [Sn_i^x]$, то

отклонение будет $-y \cong [\text{Sn}_i^{4+}]$ [6]. На рис. 1.1 представлена элементарная ячейка кристаллической структуры SnO_2 . Каждый атом олова в ячейке окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода -окружен тремя атомами олова. Отклонение от этой стехиометрии проявляется в донорном или акцепрном типе проводимости. В нестехиометрическом диоксида олова как и в оксида цинка преобладает концентрация донорных дефектов [7].

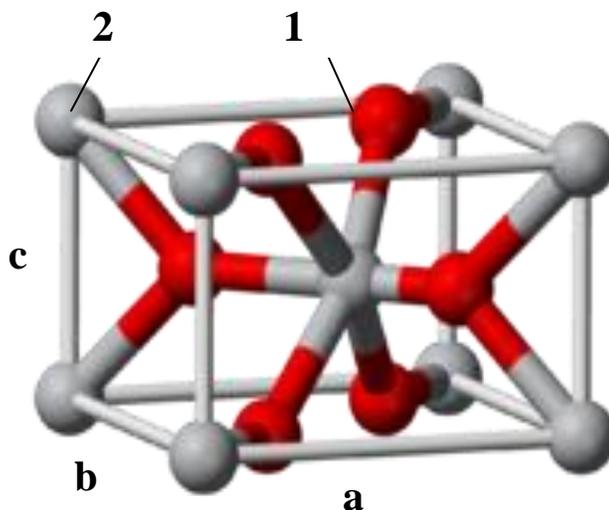


Рис. 1.1. Элементарная ячейка кристаллической структуры диоксида олова [7] типа рутила (TiO_2): 1 - атом кислорода; 2 - атом олова

Диоксид олова SnO_2 (кассетерит) - бесцветный кристалл, с тетрагональной решеткой типа рутила (TiO_2) с периодами $a = 4,737 \text{ \AA}$ и $c = 3,185 \text{ \AA}$. Оксид цинка ZnO имеет гексагональную решетку типа ZnS с периодами $a = 0,3249 \text{ \AA}$ и $c = 0,5206 \text{ \AA}$ [4].

В таблице 1.1 приведены параметры элементарной ячейки MO_2 со структурой рутила и цинковой обманки (ZnO).

Таблица 1.1

Параметры элементарной ячейки оксидов MO₂

Оксид	Параметры ячейки, °А	
	а	с
SnO ₂	4,737	3,185
PdO ₂	4,946	3,379
GeO ₂	4,395	2,859
TiO ₂	4,5929	2,9591
ZnO	3,246	5,207

Используют SnO₂ в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, также как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазури. Пленки диоксида олова, напыленные на стеклянные и полиэтиленовые подложки, используются в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и других видах транспорта; теплоизоляционных окнах в помещениях обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытиях в электронных приборах. Касситерит – основное сырье в производстве олова [6].

Основные физические свойства монокристаллических полупроводников диоксида олова и оксида цинка, близкие к свойствам поликристаллов, приведены в табл. 1.2 [4].

Физические свойства поликристаллических пленок металлоксидных полупроводников зависят от способа изготовления, параметров роста, наличия легирующей примеси, природы подложки, газа-носителя. Кроме того, осуществляемый после изготовления пленок, отжиг, также оказывает влияние на электрофизические свойства пленок.

Основные физические свойства монокристаллических металлооксидных полупроводников [4]

Название параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Величина параметра	
			SnO ₂	ZnO
Температура инконгруэнтного плавления	$T_{\text{плав. инконг.}}$	°C	1625	1975
Плотность твердой фазы	d	г/см ³	6,95	5,606
Стандартная энтальпия (теплота) образования	ΔH_f°	Дж/кмоль	$-581,13 \cdot 10^6$	$-348,34 \cdot 10^6$
Стандартная энтропия	S^0	Дж/кмоль·град	$56,52 \cdot 10^3$	$43,54 \cdot 10^3$
Удельная теплоемкость при постоянном давлении	C_p	Дж/кмоль·град	349,598	494,042
Ширина запрещенной зоны	ΔE	эВ	3,54	3,2-3,3
Удельное сопротивление	ρ	Ом·см	$4 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^{-1}$

В работе [8] рассмотрена зависимость от способа изготовления структуры и строения тонких пленок SnO₂. Пленки диоксида олова изготавливали разными методами: химическим осаждением, пульверизацией, методом распыления. Толщина изготовленных слоев составляла около 100 нм. Пленки диоксида олова (образцы А-типа) получали распылением на открытом воздухе спиртового (C₂H₅OH) раствора тетраоксида олова SnCl₄·5H₂O (15 % воды) на нагретую (до 450 С) подложку из кремния (А₁-тип) или на окисленную кремниевую пластину (А₂-тип).

Пленки диоксида олова (образцы В-типа) изготовлены методом химического осаждения пара на горячую (350 °С) кремниевую подложку. В качестве реагента использовали расплав SnCl₂·2H₂O и влажный воздух в качестве

газа - носителя. поверхностное сопротивление слоев А- и В-типа изменяется в диапазоне 0,5 - 2 кОм/□. В зависимости от долей осаждения пленок.

Пленки диоксида олова (образцы С-типа) изготавливали реактивным распылением мишени из металлического олова в атмосфере кислорода под давлением 0,133 Па. Температура подложки поддерживалась равной около 160 °С. Сопротивление пленок этого типа получалось более 1 МОм/□.

Все три типа слоев SnO₂ являются поликристаллическими со структурой типа кассетерита. Пленки А-типа имеют размер зерна около 50 нм, и двухфазную структуру, то есть содержат SnO₂ и малое количество SnO. Строение поверхностных слоев В-типа характеризуется определенной неоднородностью размера зерен, который изменяется в интервале 20-50 нм, слои нестехиометричны. Пленки С-типа являются однородными с размерами зерен менее 20 нм. Данные рентгеновской дифракции показывают только наличие фазы SnO₂. Сравнивая методы, использованные для нанесения пленок диоксида олова, можно сказать, что пленки С-типа наиболее совершенны: они находятся в монофазе, обладают весьма мелкой поликристаллической структурой и гладкой поверхностью.

Поданным работы [9] тонкие пленки диоксида олова, толщиной около $1,5 \cdot 10^4$ Å, изготовленные методом распыления спиртового раствора хлорида олова, имеют сопротивление около 154 Ом·см для нелегированных пленок и 50 Ом·см для пленок, легированных сурьмой, и обладают оптическим пропусканием порядка 68,2 %.

В работе [10] сообщается. Что сопротивление слоев диоксида олова толщиной 50 мкм при комнатной температуре составляло $(1 - 4) \cdot 10^6$ Ом. Температурная зависимость сопротивления слоев диоксида олова имеет характерный для полупроводников экспоненциальный вид до $(150 - 200)^\circ\text{C}$ с показателем экспоненты 0,2 эВ. Экспоненциальный характер указанной зависимости может являться следствием освобождения электронов с уровней

собственных донорных дефектов [11]. Характерно, что присущее полупроводникам экспоненциальное уменьшение сопротивления с ростом температуры при $T > (150 - 200)^\circ\text{C}$, сменяется аномальным участком – ростом сопротивления. За счет адсорбированных ионов кислорода.

Исследование температурной зависимости концентрации (n) и подвижности свободных носителей зарядов (μ) методом эффекта Холла показало, что при комнатной температуре исходные образцы характеризуются сравнительно высокими значениями этих величин: $n \cong 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \cong 100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. При слабо выраженной зависимости подвижности от температуры концентрация свободных электронов с ростом температуры от 20°C до $(150 - 200)^\circ\text{C}$ сначала увеличивается как у, а затем падает.

При взаимодействии кислорода с различными видами полупроводников, на основе оксидов металлов, в области повышенных температур хемосорбированные молекулы кислорода O_2^- на поверхности полупроводников переходят сначала в состояния O^- и затем в состояние O^{2-} . Хемосорбированный кислород в форме однократно заряженного иона (O^-) и двукратно заряженного иона (O^{2-}) создает новые, более глубокие по сравнению с хемосорбированными ионами молекулы кислорода O_2^- , центры захвата электронов. Поэтому наблюдаемое аномальное увеличение сопротивления с ростом температуры обусловлено переходом от одной формы хемосорбции кислорода к другой [10 - 13].

В табл. 1.3 приведены значения проводимости (σ), концентрации (n) и подвижности (μ) основных носителей заряда для пленок диоксида олова, изготовленных тремя разными методами электроннолучевого, реактивного распыления и нанесением из растворов, с последующим отжигом при температуре 400°C в течение 2 - 3 часов. Параметры метамосструктур и пленок измерялись в интервале температур $25 - 300^\circ\text{C}$.

Очевидно, что значения проводимости, концентрации и подвижности основных носителей варьируются в широком диапазоне температур в зависимости от способа изготовления пленок.

Таблица 1.3

Электрические параметры пленок диоксида олова, изготовленных тремя различными способами [8]

Наименование параметра	Способ изготовления пленок диоксида олова					
	Реактивное распыление		Электронно-лучевое распыление		Нанесение из растворов	
	25 °С	300 °С	25 °С	300 °С	25 °С	300 °С
Проводимость $\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	0,88	2,98	0,11	0,27	0,67	64,63
Концентрация $n, \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$	27,1	46,8	2,0	0,8	0,43	7,34
Подвижность $\mu, \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	2,03	3,97	3,42	20,97	96,5	549,6

Оптические свойства слоев SnO_2 [14] характеризуются относительно высокими коэффициентами пропускания (80 - 90 %). Оптическое бесцветное стекло марки К8, применяемое в качестве подложки, имеет прозрачность более 90 %. Максимальное поглощение света составляет не более 20 %, минимальное - около 10 %. Незначительное уменьшение толщины слоя диоксида олова приводит к значительному увеличению коэффициента оптического пропускания. При толщинах 0,07 - 0,09 мкм средняя величина оптического пропускания пленок диоксида олова составляет (81 - 83) %.

Исследование спектров оптического пропускания пленок SnO_2 позволяет определить коэффициент поглощения света в пленках. По виду спектральной зависимости коэффициента поглощения можно определить тип оптических

переходов (прямые или непрямые переходы, приводящих к появлению избыточных носителей в зоне проводимости, оценить величину запрещенной зоны, а также степень отклонения состава пленок от стехиометрии.

Принцип действия полупроводниковых датчиков газов основан на изменении физических параметров полупроводниковых материалов, происходящих при их контакте с газом. К физическим параметрам, изменяющимся при адсорбции газов на поверхности полупроводников, относятся: электропроводность, работа выхода, подвижность свободных носителей заряда, поверхностная концентрация носителей заряда, время жизни неравновесных носителей заряда, коэффициент оптического отражения, коэффициент поглощения и другие. Эти характеристики являются потенциальными выходными параметрами датчиков газов, но не все они имеют широкое практическое применение. Для металлооксидных полупроводников, таких, как диоксида олова и оксида цинка, наиболее информативным параметром является электропроводность (сопротивление) материала, так как незначительное изменение концентрации анализируемого газа вызывает значительное изменение электросопротивления [15].

Газовые датчики на основе SnO_2 обладают высокой чувствительностью к водороду в воздухе, интервал определения которого составляет (0,001- 2) об.%, так и к водороду в гелии – интервал определения (0,0001 - 2) об.%. Датчики на основе диоксида олова позволяют также определять сероводород в воздухе в интервал (0 - 300) мг/м^3 , фреон в воздухе - (0 - 10000) мм/м^3 , пары этилового спирта - (0 - 200) мг/м^3 и пары хлора - (0 - 200) мг/м^3 в воздухе [16].

Датчики на основе оксида цинка и диоксида олова можно применять для определения окиси углерода. (угарный газ) В случае оксида цинка оксида цинка (ZnO) диапазон измерения концентрации CO составляет (20 - 200) ppm , а в случае диоксида олова диапазон измерения концентрации CO составляет (500 - 3000) ppm [15].

1.2. Стабилизация электрофизических свойств пленок диоксида олова

Процессы взаимодействия газов с поверхностью пленки SnO_2 сильно зависят от температуры окружающей среды. В соответствии с экспериментальными данными [16, 17]. Наибольшая газовая чувствительность пленок отмечается в интервале температур 200 - 400 °С. Так как пленки обычно изготавливают при более низких температурах, то важное значение имеет термическая стабилизация их электрических параметров и структуры.

Частично стабилизировать электрические параметры пленок диоксида олова можно с помощью легирования их различными примесями, в частности, сурьмой (до 3–4 ат. %), что соответствует пределу растворимости Sb в диоксиде олова [6, 18]. По данным работы [6] электропроводность пленок диоксида олова значительно увеличивается при легировании сурьмой, являющейся донорной примесью в решетке SnO_2 .

В ряде работ [19, 20] отмечается, что для стабилизации физических свойств пленок SnO_2 после их изготовления требуется длительный высокотемпературный отжиг. Для понимания физико – химических процессов, ответственных за стабилизацию свойств пленок диоксида олова, и для научно-обоснованного выбора режимов их термообработки, необходим анализ физико-химических, в частности структурных, параметров пленок и влияния на них высокотемпературного отжига.

Авторы работы [20] предлагают для пленок SnO_2 , приготовленных из растворов и расплавов солей олова, осуществлять отжиг в интервале температур (380 - 750 °С) на воздухе или в вакууме в течение 6 часов. Для пленок диоксида олова, изготовленных реактивным магнетронным распылением в атмосфере аргона и кислорода, рекомендуется термообработка в интервале температур (300 - 500 °С) в течение 4 - 20 часов на воздухе, в вакууме или в атмосфере

N_2 . Например, Слои SnO_2 , изготовленные методом реактивного магнетронного напыления, отжигались в течение 30 часов при температуре $550^\circ C$ [21].

Причиной нестабильности электрических параметров диоксида олова можно считать дефицит кислорода по отношению к стехиометрическому составу SnO_2 и не вполне сформированную кристаллическую структуру [21].

Это обусловлено, в частности, для метода магнетронного распыления напыления, существенным отличием условий синтеза слоев SnO_2 от равновесных. На начальном этапе отжига происходит формирование структуры и стабилизация электро сопротивления слоев. При этом в пленке образуется гетерофазная структура, содержащая монооксид и диоксид олова, причем монооксид доокисляется в процессе дальнейшего отжига на воздухе до SnO_2 . Этот процесс обуславливает особенности изменение сопротивления образцов. Соответственно для стабилизации электрофизических свойств таких образцов требуется длительное время отжига в воздушной среде.

Поэтому для изготовления газочувствительных слоев SnO_2 целесообразно производить напыление в условиях, обеспечивающих формирование пленок с составом, наиболее близким к стехиометрическому. Однако и в реальных условиях пленки, изготовленные в таких режимах, обладают несовершенной кристаллической структурой, из-за сильно неравновесных процессов, протекающих при распылении и конденсации пленок методом реактивного магнетронного напыления [22]. Это обуславливает необходимость стабилизирующего отжига и для пленок, содержащих только одну фазу диоксида олова.

В работе [23] отмечено, что на газовую чувствительность сенсоров на основе диоксида олова к восстанавливающим газам на стабильность существенное влияние может оказывать изменение концентрации собственных дефектов нестехиометрии (вакансий кислорода), образующих донорные центры с энергией ионизации не более 0,15 эВ. Стабильность электро сопротивления

отожженных образцов SnO_2 во времени позволяет предположить, что в результате отжига достигается равновесие между собственными дефектами и кислородом воздуха.

В работе [20] отмечается, что результаты отжига зависят не только от его температуры, но и от состава окружающей среды. В частности, при отжиге на воздухе проводимость пленок возрастает, а сопротивление падает. В тоже время в вакууме, наоборот, вызывает рост электро сопротивления. Исследованный в работе [20] диапазон температур отжига (400 - 750°C) для анализа протекающих процессов удобно разделить на три интервала. В первом интервале температур (400 – 480 °C) поведение электрических параметров пленок практически не зависит от среды в которой выполняется отжига. В этом интервале температур как при отжиге на воздухе, так и при отжиге в вакууме с ростом температуры отжига сопротивление пленок возрастает. Во втором интервале температур (480 - 550 °C) отжиг на воздухе индуцирует возрастание проводимости пленки. При более высоких значениях температуры (выше 550 °C) зависимость электрических параметров от температуры ослабевает, а при отжиге в вакууме при высоких температурах изменение электрических свойств пленок практически отсутствует.

Высоко температурный отжиг не изменяет характер ориентации кристаллитов пленки, но влияет на их размер (D). При отжиге на воздухе при температурах около 450 C величина кристаллитов D возрастает почти в 1,5 раза по сравнению с исходными размерами и при дальнейшем росте температуры ($T > 500$ °C) остается практически неизменной. Отжиг в вакууме в указанном интервале температур не оказывает влияния на размеры кристаллитов пленки.

Таким образом, при отжиге на воздухе изменение свойств пленок диоксида олова можно связать с ростом среднего размера кристаллитов. Влияние отжига в вакууме на поведение электрофизических свойств пленок можно объяснить изменением объемных электрофизических характеристик самих кристаллитов,

например, уменьшением объемной электропроводности кристаллитов, вызванной генерацией дефектов в анионной подрешетке диоксида олова [20].

В работе [19] показано влияние высоко температурного отжига на оптические свойства пленок диоксида олова. При отжиге в интервале температур (300 – 500 °С) в течение первых четырех часов происходит увеличение прозрачности и коэффициента оптического пропускания пленок. Последующие циклы отжига заметно не изменяют оптических свойств пленок SnO₂. Увеличение коэффициента оптического пропускания может быть обусловлено увеличением размера кристаллитов и дополнительным окислением фазы SnO.

1.3 Химические свойства SnO₂

Химическая стойкость слоев SnO₂ - весьма велика. Они не разрушаются водой и ее парами, устойчивы к воздействию растворов большинства солей и кислот, но разрушаются при воздействии плавиковой кислоты или кипячении со щелочами. Для удаления слоя диоксид олова со стекла необходима либо длительная полировка, либо обработка его смесью HCl и порошка металлического Zn как катализатора. В последнем случае слой SnO₂ снимается достаточно быстро: слой протирается ватным тампоном, смоченным в указанной смеси, после чего смывается водой [14]. Кроме того, в работе [8] отмечено, что растворение диоксид олова происходит в HCl в течение 48 часов.

SnO₂ обладает температурой плавления 1630 °С; плотностью 7,0096 г/см³; удельной теплоемкостью $C_p^\circ = 52,2$ Дж/(моль·К); теплота образования $\Delta_f H = -577,63$ кДж/моль; энтропией $S^\circ_{298} = 49,01$ кДж/(моль·К). SnO₂ испаряется преимущественно в виде SnO, в парах присутствуют также O₂ и оксиды Sn_nO_n, где n = 2, 3 или 4. Диоксид олова не растворим в воде, устойчив в водных растворах кислот, солей, щелочей различных восстановителей. Диоксид олова

полупроводник n-типа, ширина запрещенной зоны 3,54 эВ (300 К); подвижность электронов $7 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; концентрация свободных носителей заряда $3,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $\rho = 3,4 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [4]. При легировании элементами V группы (например, сурьмой Sb) электрическая проводимость диоксид олова увеличивается в $10^3 - 10^5$ раз. SnO_2 прозрачен для видимого света и отражает ИК-излучение с длиной волны больше 2 мкм

В природе SnO_2 – минерал касситерит (оловянный камень). Монокристаллы диоксид олова получают выращиванием из паровой фазы с использованием процессов окисления, пиролиза или гидролиза соединений олова, из растворов гидротермальным синтезом. Пленки диоксид олова получают окислением пленок олова методом химических транспортных реакций из хлоридов олова или оловоорганических соединений с их последующим пиролизом или гидролизом на подложках, конденсацией диоксид олова в вакууме из паровой фазы содержащей олово, кислород и $\text{SnO}(\text{II})$.

1.4. Способы изготовления пленок SnO_2 .

1.4.1. Изготовление пленок диоксида олова методом реактивного магнетронного распыления

Метод реактивного магнетронного распыления на постоянном токе заключается в распылении мишени из металлического олова в атмосфере смеси газов: рабочего – аргона и реактивного – кислорода. Распыление мишени-катода происходит за счет бомбардировки ее поверхности положительными ионами аргона. Генератором ионов является плазма тлеющего разряда, возникающая при низком давлении в атмосфере смеси газов при подаче напряжения на электроды. Выбитые из мишени в результате ионной бомбардировки частицы образуют поток наносимого материала, который

осаждается в виде тонкой пленки на подложках, расположенных на некотором расстоянии от мишени. Замкнутое магнитное поле локализует тлеющий разряд вблизи поверхности мишени, что приводит к значительному увеличению скорости напыления.

Согласно существующей модели реактивного распыления при образования оксидного соединения, химическая реакция может происходить в основном на поверхностях – распыляемой мишени и осаждаемой пленки [26]. Различают две фазы данного процесса, в зависимости от соотношения скоростей образования химического соединения на мишени и распыления этого соединения [27, 28]. При относительно низком содержании реактивного газа в области распыления скорость образования соединения на поверхности мишени значительно меньше скорости его распыления (первая фаза процесса). При возрастании содержания реактивного газа, становятся соизмеримы скорости образования химического соединения на мишени и его распыления, и процесс переходит во вторую фазу. На поверхности мишени образуется и сохраняется тонкий слой химического соединения металла мишени с реактивным газом.

На рис. 1.2 представлена схема распределения основных потоков кислорода при реактивном распылении на установке «Оратория 5». Содержание кислорода в области распыления, при постоянном количестве поступающего и откачиваемого через щелевой зазор газа (зазор между областью распыления и общей вакуумной камерой), определяется количеством кислорода, адсорбируемого поверхностью распыляемой мишени 2 и пленкой оксида олова, осаждаемой на стенках области распыления 3 и на подложках 4.

К основным технологическим режимам при реактивном распылении на установке «Оратория 5» относятся: напряжение и ток разряда, давление газовой смеси ($\text{Ar} + \text{O}_2$) в области распыления и концентрация O_2 в газовой смеси. Все эти параметры взаимосвязаны и изменение одного из них приводит к изменению других.

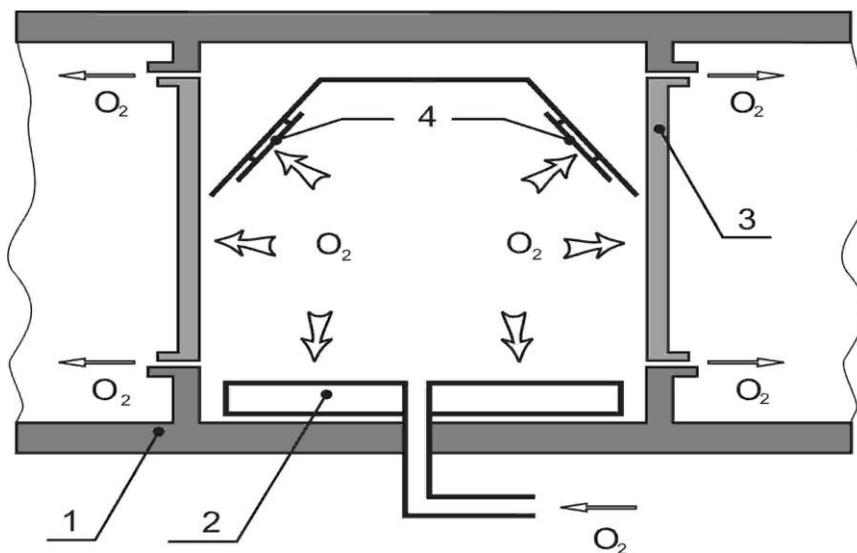


Рис. 1.2. Схема распределения основных потоков кислорода при реактивном магнетронном распылении на установке «Оратория 5»: 1–вакуумная камера; 2 – мишень; 3 – стенки области распыления; 4 – подложки [29]

1.4.2. Вакуумное нанесение тонких пленок

При нанесении тонких пленок в вакууме одновременно протекают три основных процесса: генерация направленного потока частиц осаждаемого вещества; пролет частиц в вакуумном пространстве от их источника к обрабатываемой поверхности; осаждение (конденсация) частиц на поверхности с образованием тонкопленочных слоев. Используют два метода генерации потока частиц в вакууме: термическое испарение мишеней и их ионное распыление (рис. 1.3).

В настоящее время наиболее широкое применение нашел метод ионного распыления. Это обусловлено четырьмя основными его особенностями [30]:

- универсальность метода, позволяющая распылять металлы, диэлектрики, полупроводники, сплавы и соединения;

- улучшение адгезии пленок к подложкам вследствие большей кинетической энергии распыленных атомов или молекул;
- повышенная воспроизводимость свойств пленок, так как процесс полностью контролируется и управляется;



Рис. 1.3. Классификация основных методов вакуумного нанесения тонких пленок [29]

- улучшение состава формируемых пленок вследствие равномерного удаления атомов и молекул с поверхности мишени сложного состава в процессе ионной бомбардировки.

Метод ионного распыления основан на бомбардировке мишени, изготовленной из осаждаемого материала, быстрыми частицами (обычно положительными ионами Ar). Генератором ионов является плазма тлеющего разряда, возникающая в среде инертного газа. Выбитые из мишени частицы образуют поток материала, который осаждается в виде тонкой пленки на подложках, расположенных на некотором расстоянии от мишени.

На рис. 1.4 представлена принципиальная схема планарного магнетрона. Основными элементами магнетрона являются дискообразная мишень 1, охлаждаемая проточной водой 4, и магнитная система 5. Магнитные силовые линии замкнуты между полюсами магнитной системы. На катод подается напряжение порядка 300 – 1000 В и возбуждается тлеющий разряд. Замкнутое магнитное поле у поверхности мишени локализует разряд вблизи этой поверхности [31].

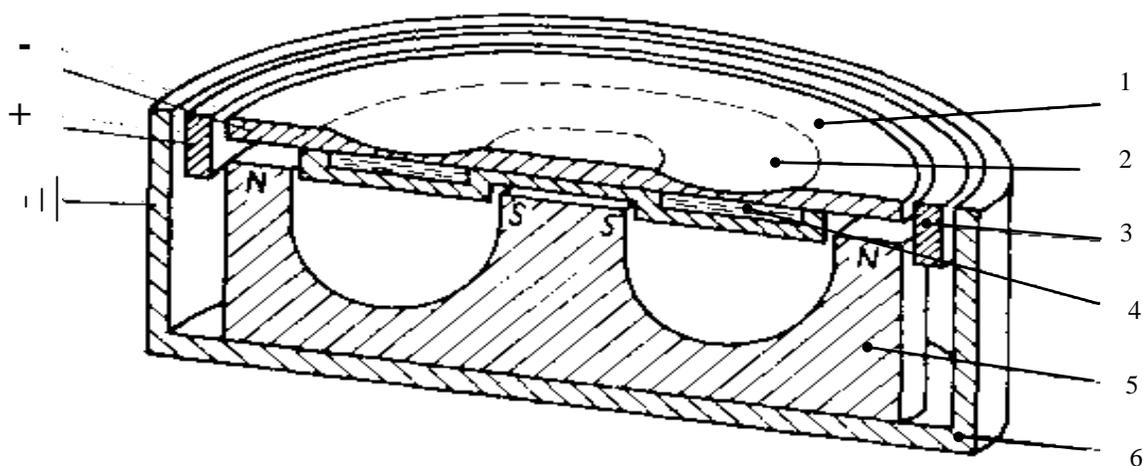


Рис. 1.4. Схема планарного магнетрона [32]: 1 – мишень-катод; 2 – область эрозии; на поверхности мишени 3 – источник питания; 4 – система охлаждения катода; 5 – магнитная система; 6 – заземленный внешний экран.

Электроны, эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки, попадают в область скрещенных электрического и магнитного полей и оказываются в ловушке. Траектории движения электронов в ловушке близки к циклоидальным. Эффективность ионизации и плотность плазмы в этой области значительно увеличивается. Это приводит к повышению концентрации ионов у поверхности мишени, увеличению интенсивности ионной бомбардировки и к значительному росту скорости распыления мишени при относительно низких давлениях. Плотность плазмы в разряде и интенсивность эрозии мишени

максимальны в области, где магнитные силовые линии имеют направление, близкое к параллельному относительно поверхности катода.

К основным рабочим параметрам магнетронов можно отнести напряжение на электродах, разрядный ток, удельную мощность на мишени, давление газа в вакуумной камере и индукцию магнитного поля.

Магнетроны относятся к низковольтным системам распыления, напряжение источника питания не превышает 1000 В. Однако типичные рабочие напряжения составляют порядка 400 В.

Ток разряда может достигать нескольких десятков ампер при плотности тока до 2000 А/м^2 и более.

Удельная мощность ограничивается условиями охлаждения мишени и теплопроводностью распыляемого материала и достигает $5 \times 10^5 \text{ Вт/м}^2$.

Рабочее давление магнетрона лежит в широких пределах: $10^{-2} - 1 \text{ Па}$. В качестве основного рабочего газа используется Ar.

Индукция магнитного поля во многом определяет характер разряда в магнетроне и находится в диапазоне $0,03 - 0,1 \text{ Тл}$.

Существенное влияние на свойства пленок оказывает скорость осаждения, которая с достаточной точностью может поддерживаться стабильной благодаря постоянству параметров процесса, таких, как ток разряда или подводимая мощность.

Важным преимуществом всех методов ионного распыления является возможность изготовления пленок такого же химического состава, что и распыляемая мишень. Это справедливо даже тогда, когда коэффициенты распыления отдельных компонент заметно отличаются один от другого. Это позволяет изготавливать сложные пленки многокомпонентных материалов распылением сплавных мишеней[33].

Кроме того, изготовление пленок заданного сложного состава достигается распылением составных мишеней, которые изготавливаются из отдельных

чистых компонент в заданной пропорции по площади с учетом их коэффициентов распыления. Коэффициент распыления определяется как среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей частицей [34]. Для изготовления пленок диэлектриков и полупроводниковых соединений используют ионное распыление двух разновидностей: реактивное распыление металлов и ВЧ распыление диэлектриков.

При распылении на постоянном токе диэлектрической мишени положительные ионы рабочего газа не нейтрализуются на ней и создают на поверхности мишени положительный заряд. Электрическое поле этого заряда компенсирует первоначальное поле мишени, находящейся под отрицательным потенциалом, и дальнейшее распыление становится невозможным, так как ионы из разряда отталкиваются мишенью. Для того чтобы обеспечить распыление диэлектрической мишени, приходится нейтрализовать положительный заряд на ее поверхности подачей высокочастотного переменного потенциала.

Интенсивность процесса ВЧ распыления определяется частотой, амплитудой ВЧ напряжения, напряженностью внешнего магнитного поля, формой и размерами высокочастотного электрода, температурой подложки, составом рабочего газа, материалом мишени и режимами плазменного разряда.

Пленки, изготовленные высокочастотным распылением, весьма однородны по толщине и составу. Они имеют хорошую адгезию к большинству поверхностей. Структура пленок сильно зависит от скорости напыления и температуры подложки [33].

Реактивное распыление применяют для нанесения пленок химических соединений (оксидов, нитридов). При этом методе [29] в рабочую камеру напускают рабочий газ - аргон с добавкой реактивного газа (N_2 или O_2). Требуемое химическое соединение получают, подбирая материал распыляемой мишени и рабочий газ. Ионы этих газов бомбардируют металлический катод, выбивая из него атомы, и на подложке вследствие химической активности

ионизированных атомов реактивного газа осаждается пленка нитрида или оксида материала катода.

Так как условия реакции при реактивном распылении существенно зависят от постоянства в рабочем газе концентрации реактивного газа, необходима точная его дозировка [35].

1.5. Механизмы газовой чувствительности поликристаллических пленк SnO₂

В соответствии с моделью взаимодействия газов с поверхностью полупроводников предложенной Волькенштейна Ф.Ф. [36,37], можно рассмотреть адсорбцию молекул кислорода поверхностного SnO₂. Вследствие отклонения состава пленки от стехиометрии в объеме SnO₂ имеется избыток вакансий кислорода, которые являются центрами адсорбций атмосферного кислорода в интервале температур 200-500*С. На рис 1.5 показана схема зонной структуры SnO₂ при адсорбции электроотрицательных молекул кислорода из воздуха [38].

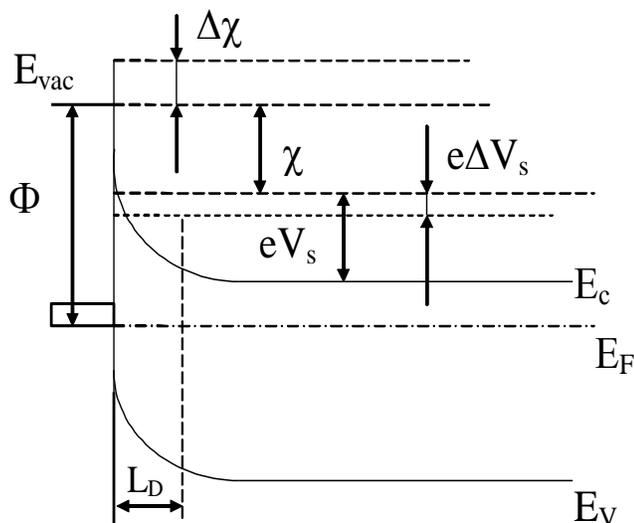


Рис. 1.5. Схема зонной структуры SnO₂ при адсорбции электроотрицательных молекул кислорода [38]: E_c - зона проводимости; E_v - валентная зона, E_F - уровень

Ферми, Φ – работа выхода электрона из полупроводника, eV_s - величина барьера Шоттки; χ - сродство полупроводника к электрону; L_D – дебаевский радиус экранирования .

Кислород обрисованный на поверхности пленки SnO_2 , захватывает электроны с донорных уровней, заряжается отрицательно и формирует у поверхности полупроводника обедненный слой или область положительного пространственного заряда. Степень влияния адсорбции кислорода на электрофизические свойства двуокиси олова можно характеризовать эффективной толщиной области обеднения и высотой барьера Шоттки из-за искривления дна зоны проводимости.

В зависимости от размеров зерен (D) и электрических свойств SnO_2 рассматривают три основных механизма электропроводности изолирующих металлооксидных полупроводников. Проявление каждого из механизмов зависит от соотношения размеров зерен (D) и толщины области пространственного заряда $L=2L_D$, примерно равной удвоенной длине дебаевского экранирования. При взаимодействии с газами изменяется высота барьера Шоттки и меняется поверхностная проводимость, т.е. происходит модуляция высоты потенциальных барьеров для протекания тока через поликристаллическую структуру.

Разная степень модуляции зернограничных потенциальных барьеров определяет три модели электропроводности и газовой чувствительности (рис. 1.6).

а) зернограничная модель ($D \gg 2L_D$) наблюдается в крупнозернистых пленках с большой концентрацией носителей зарядов, сопротивление пленки определяется сопротивлением зернограничных контактов; степень модуляции барьеров Шоттки мала.

б) модель “бутылочного горла” ($D \geq 2L_D$) наблюдается в пленках с более мелкими зернами, проводимость осуществляется через каналы между зернами и частично границами зерен; средняя степень модуляции барьеров Шоттки.

в) модель ультрамалых частиц ($D < 2L_D$) проявляется в структурах с очень мелкими зернами, сопротивление пленки определяется объемом зерна [39, 40]; наибольшая степень модуляции барьеров Шоттки..

Рассмотрим некоторые особенности этих моделей;

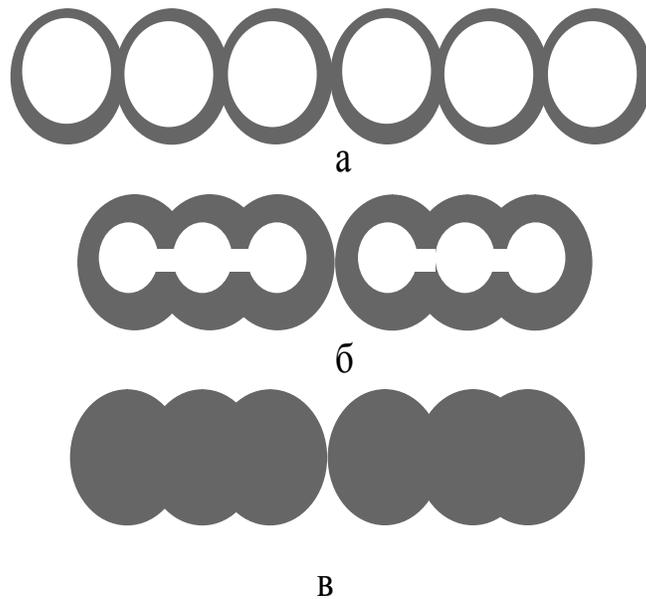


Рис. 1.6. Модели изменения проводимости металлооксидного полупроводника, учитывающие размеры зерна [39]: а - зернограничная модель ($D \gg 2L_D$); б - модель “бутылочного горла” ($D \geq 2L_D$); в - модель ультрамалых частиц ($D < 2L_D$). Заштрихована область пространственного заряда.

При анализе зернограничной модели следует учитывать, что область пространственного заряда занимает малую часть объема зерна, а на границе двух зерен образуется двойной барьер Шоттки (рис 1.7). При взаимодействии полупроводника с газом — восстанавливается (например H_2 или CO) высота

зернограничных барьеров снижается и электросопротивление пленки уменьшается. Таким образом, при движении электронов через полупроводник в присутствии газа высота барьеров, которые должны преодолеть электроны, снижается. При этом основной ток протекает через внутреннюю область зерен [42] и степень измерения электросопротивления мала.

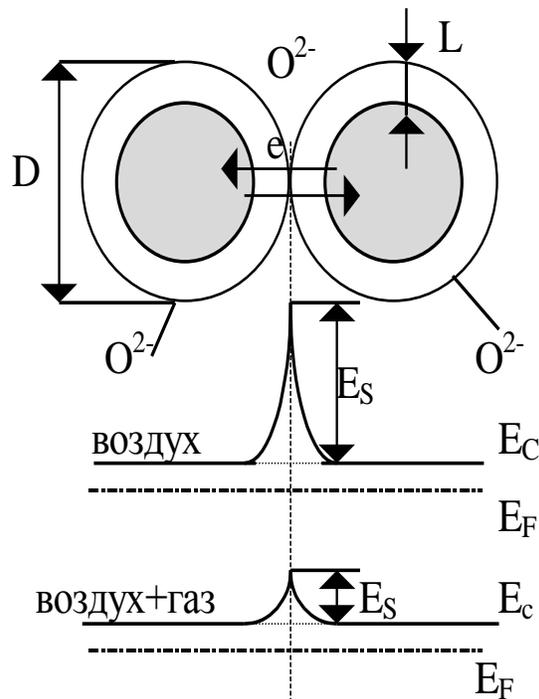


Рис. 1.7. Схема, иллюстрирующая зернограничную модель (модель двойного барьера Шоттки) и профиль зоны проводимости на границе зерен [41] : D - диаметр зерна; L - ширина области пространственного заряда; E_S - высота потенциального барьера; E_C - дно зоны проводимости; E_F - уровень Ферми

В модели «бутылочного горла» [43] предполагается, что свободные электроны перемещаются через каналы, соединяющие отдельные зерна (рис. 1.8). Толщина слоя пространственного заряда из-за адсорбции кислорода изменяет площадь «бутылочного горла» и величину сопротивления пленки.

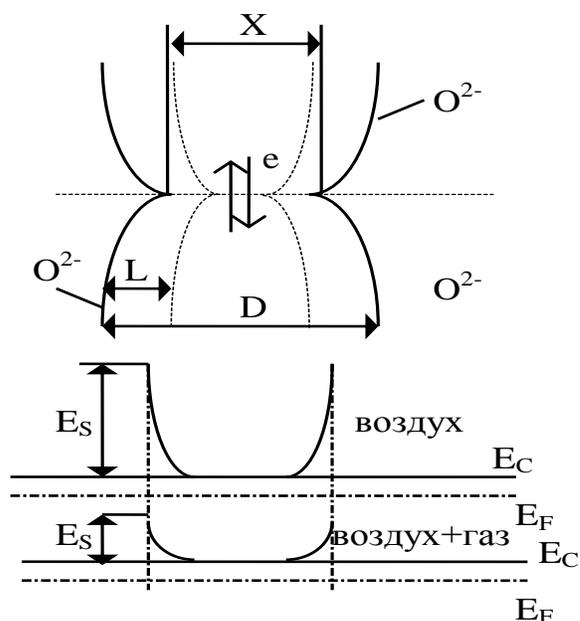


Рис. 1.8. Модель "бутылочного горла" и профиль зоны проводимости[41].
 Обозначения такие же, что на рис. 1.7 : X - диаметр канала.

В работах [41, 44] указано, что электрическое сопротивление и газовая чувствительность поликристаллического полупроводника сильно зависит от размеров зерна. Электрическое межзённое сопротивление канала определяется его диаметром, дебаевской длиной и концентрацией свободных носителей заряда. Согласно данным электронной микроскопии диаметр канала X пропорционален размеру зерна D с коэффициентом пропорциональности к: $X = \kappa D$, где $\kappa = (0,8 \pm 0,1)$, если размер зерна в пленке в пределах $D = 4 - 27$ нм.

Модель "бутылочного горла" предполагает, что электрическое сопротивление узкого канала преобладает над электрическим сопротивлением зерен, а концентрация электронов внутри зерна и у поверхности в области пространственного заряда n_0 и n_L соответственно. При таких условиях газовая чувствительность пленки (S) может быть представлена отношением электрического сопротивления в канале на воздухе (r_a) к такому же сопротивлению в газе (r_g):

$$S = \frac{r_a}{r_g} = \left\{ (1 - x)^2 + \frac{n_L}{n_0} \left[1 - (1 - x)^2 \right] \right\}^{-1}, \quad (1.9)$$

где $x = 2L_D/X$.

Таким образом, модель “бутылочного горла” качественно объясняет, почему S возрастает резко, когда D приближается к $2L_D$. Количественно эта модель позволяет анализировать экспериментальные результаты в том случае, если известен размер зерна, определена длина дебаевского экранирования, а также проведены измерения температурных зависимостей электрических параметров пленки (сопротивления, концентрации и подвижности основных носителей заряда) на воздухе и в исследуемом газе.

В модели ультрамалых частиц [42] считается, что область пространственного заряда полностью перекрывает зерна поликристалла (рис. 1.9). В этом случае наблюдается самая большая модуляция электропроводности пленок при их помещении в воздушную среду и в атмосферу газа, а следовательно и самая высокая газовая чувствительность металлооксидных полупроводников.

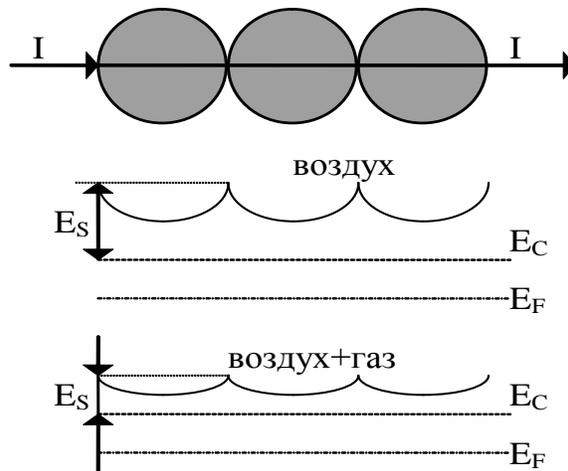


Рис. 1.9. Схема, иллюстрирующая модель ультрамалых частиц и профиль зоны проводимости [42]. Обозначения те же, что на рис. 1.7

Таким образом, для получения максимальной газовой чувствительности SnO₂ необходимо синтезировать пленки с наименьшими размерами зерен поликристаллов и с низкой концентрацией свободных носителей, что приводит к увеличению области пространственного заряда и степени модуляции высоты потенциальных барьеров при взаимодействии пленок с газовой средой.

1.6. Механизмы рекомбинации неравновесных носителей в полупроводниках после световой генерации

В зависимости от энергии световых квантов поглощение света полупроводником приводит к генерации неравновесных носителей зарядов одного знака монополяная генерация с примесных уровней ($h\nu < \Delta E_g$) или электронов и дырок биполярная генерация при собственном поглощении ($h\nu \geq \Delta E_g$). После выключения света наблюдается рекомбинация неравновесных носителей зарядов.

К настоящему времени установлено, что примеси и дефекты играют определяющую роль в рекомбинационных процессах. Механизм рекомбинации через примесные центры использовался давно для объяснения результатов изучения фотопроводимости, например, [45 - 48]. Еще экспериментальные исследования начала 60-х годов, проведенные на веществах группы германия (Ge, Si) и группы CdS (CdS, CdSe, CdTe), однозначно установили, что в этих веществах рекомбинация в основном определяется количеством и сортом примесей. Таким образом, рекомбинация через примесные центры является одним из наиболее важных, реально осуществляющихся механизмов [49].

Рассмотрим случай примесей, которые могут быть лишь однократно заряжены и которые создают в запрещенной зоне полупроводника один примесный уровень. Для этого случая каждый примесный центр может быть охарактеризован лишь двумя сечениями захвата: сечением захвата электрона

(когда уровень центра свободен) q_n и сечением захвата дырки (когда уровень центра занят электроном) q_p [49].

Можно ожидать, что эти сечения будут неодинаковы. Если рассматривается донорный центр, то, находясь в нейтральном состоянии, он может захватить дырку, а будучи заряженным положительно, - электрон. В последнем случае процессу захвата содействует электростатическое притяжение заряженного положительно центра и электрона. Следовательно, сечение захвата при этом будет больше [49].

Рассмотрим кинетические процессы (рис. 1.10), которые могут происходить в полупроводнике с одним типом ловушек.

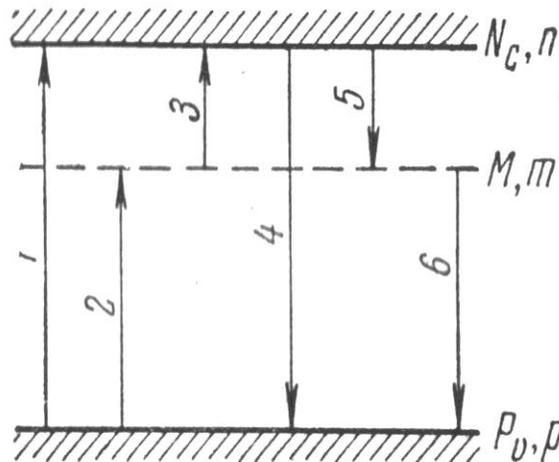


Рис. 1.10. Возможные переходы электронов в полупроводнике с одним типом ловушек [49].

Полную концентрацию ловушек обозначим через M , а концентрацию электронов на них - через m (рис. 1.10). Эффективную плотность состояний в зонах обозначим через N_c и P_v , а концентрацию свободных электронов и дырок - через n и p . В рассматриваемой схеме, содержащей три типа состояний (верхняя зона, нижняя зона, ловушки), возможны шесть переходов (1 - 6), которые изображены на рис. 1.10. Эти шесть переходов можно разбить на две группы [49]:

- а) переходы 1, 2, 3 под действием света или теплового движения, требующие затраты энергии;
- б) переходы 4, 5, 6, приводящие к захвату или рекомбинации и идущие с выделением тепловой или световой энергии.

Поскольку механизмы переходов под действием света и тепла различны и возможно несколько механизмов рекомбинационных переходов с выделением тепла и света, каждый из обозначенных одной стрелкой переходов на рис. 1.10 может состоять из нескольких, и полная детальная схема возможных переходов является весьма сложной. Для истолкования конкретных результатов обычно анализируются схемы, где учитывается лишь ограниченное число переходов, обладающих в условиях опыта наибольшей интенсивностью и способных объяснить наблюдаемые явления [49].

Перейдем к рассмотрению схемы, изображенной на рис. 1.11, где учтено несколько наиболее важных и типичных переходов.

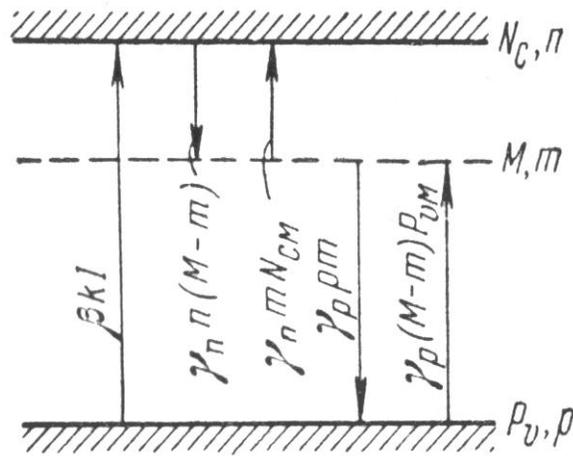


Рис. 1.11. Схема наиболее важных переходов в полупроводнике с широкой запрещенной зоной при наличии ловушек одного сорта

На схеме рис. 1.11 свет переводит электроны из валентной зоны в зону проводимости. Электрон из зоны проводимости может захватываться ловушками

М. Захваченный электрон либо вновь выбрасывается в зону проводимости тепловым движением, либо рекомбинирует с дыркой в валентной зоне, что эквивалентно захвату дырки уровнем М. Наконец, возможен тепловой заброс дырки с уровня М в ν -зону, т. е. тепловой заброс электрона из ν -зоны на уровни М. В схеме на рис. 1.11 учитывается только один фотопереход из зоны в зону (фотопереходы с участием ловушек маловероятны, если мала их концентрация) и не рассматриваются рекомбинационные переходы из зоны проводимости в валентную [49].

Интенсивность фотоперехода из зоны в зону может быть записана в виде $\beta k I$, где I - интенсивность света, k - коэффициент поглощения, β - коэффициент пропорциональности. Если I измерять числом квантов в секунду, то β имеет смысл «квантового выхода», т.е. определяет число пар образуемых одним квантом света [49].

Рассмотрим вычисление времени жизни неравновесных носителей в стационарном состоянии для схемы с одним типом ловушек. Остановимся на двух предельных случаях малой и большой концентрации ловушек.

На рис. 1.12 представлена зависимость логарифма времени жизни, при малых интенсивностях освещения, от положения равновесного уровня Ферми при заданном положении ловушек (в верхней части зоны) [49].

На кривой рис. 1.12 можно выделить четыре прямолинейных участка (два для электронной и два для дырочной области), характер изменения τ для которых может быть объяснен на основе наглядных физических представлений [49].

Пока уровень Ферми находится ближе к зоне проводимости, чем уровень ловушек М (рис. 1.12, 1-й участок) $\tau \cong \tau_{p0}$, т. е. τ есть постоянная величина, определяемая только числом и свойствами ловушек, когда они полностью заполнены электронами [49].

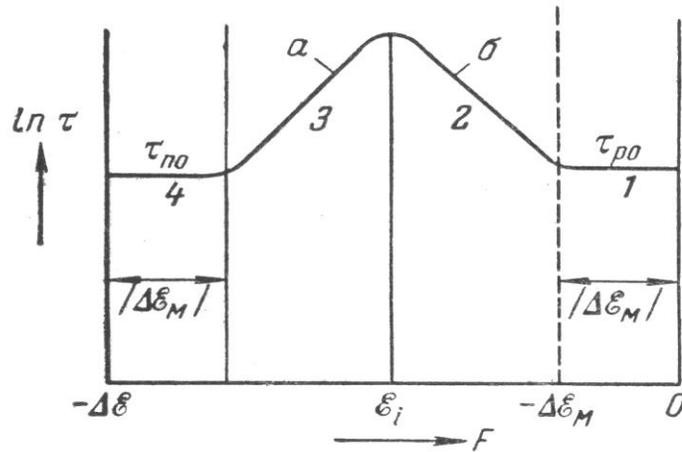


Рис. 1.12. Зависимость времени жизни от положения уровня Ферми[49].

В этом случае в равновесии все ловушки заполнены электронами и концентрация электронов в верхней зоне велика. Появление неравновесных электронов и дырок в зонах приводит к тому, что дырки начинают захватываться заполненными ловушками. Таким образом, очевидно, что время жизни дырки (и пары электрон-дырка) определяется полной концентрацией ловушек (которые в описываемых условиях всегда бывают заполнены), т. е. равно τ_{p0} [49].

В случае, когда уровень Ферми находится дальше от зоны проводимости, чем уровень ловушек, но ближе, чем уровень ϵ_i (т. е. концентрация электронов n_0 все еще больше концентрации дырок p_0), время жизни экспоненциально возрастает при смещении уровня Ферми вниз. На этом участке по-прежнему число электронов в зоне проводимости велико и каждая дырка, захваченная ловушкой, быстро «забывается» электроном из зоны. Однако теперь, в равновесии, уже не все ловушки заняты электронами. Уровень Ферми расположен ниже ловушек, следовательно, их заполнение невелико [49].

Итак, увеличение времени жизни дырок (и пар) при снижении уровня Ферми определяется на этом участке уменьшением заполнения ловушек электронами и соответствующим уменьшением вероятности захвата дырок. Последующий захват электронов происходит «мгновенно» и поэтому не влияет на величину τ [49].

При положении уровня Ферми на 3-м участке (рис. 1.12) полупроводник становится дырочным. Время жизни уменьшается при снижении уровня Ферми. В этом случае, в равновесии, ловушки почти полностью пусты и охотно захватывают неравновесные электроны из зоны. Однако в дальнейшем захваченный электрон не всегда рекомбинирует с дыркой. Поскольку число дырок не очень велико, с процессом рекомбинации конкурирует процесс теплового заброса электрона из ловушки обратно в зону проводимости. При снижении уровня Ферми концентрация дырок растет, относительная роль теплового заброса электронов из ловушек в зону уменьшается, и время жизни падает [49].

Если уровень Ферми оказывается ближе к валентной зоне, чем уровень ловушек к зоне проводимости (рис. 1.12, 4-й участок), то $p_0 \gg N_{cm}$. Время жизни не зависит от положения уровня Ферми. В этом случае ловушки пусты и время жизни неравновесных электронов равно τ_{n0} . Электрон, захваченный ловушкой, немедленно рекомбинирует с дырками, которых много. Обратный тепловой заброс электронов из ловушек в зону проводимости не играет существенной роли [49].

Между четырьмя рассмотренными прямолинейными участками зависимости $\ln \tau$ от положения уровня Ферми имеются переходные области шириной порядка нескольких кТ, для которых должно использоваться общее выражение (1.11) [49].

1.7. Влияние освещения на газочувствительные свойства полупроводников

В 1973 году Ж. Панков в своей работе [55] писал, что процесс адсорбции газов поверхностью полупроводников идет быстрее при оптическом возбуждении, создающем повышенную концентрацию электронов и дырок,

которые могут захватываться соответственно газом, атомы которого обладают большой электроотрицательностью, или веществами, имеющими донорные свойства. На рисунке 1.13 видно, что освещение белым светом ускоряет процесс адсорбции кислорода на поверхности CdSe (полупроводник n-типа).

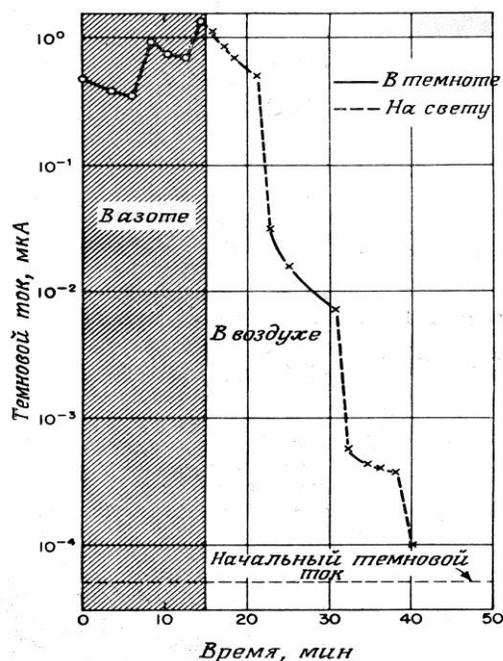


Рис. 1.13 Фотостимулированная адсорбция кислорода на кристаллах CdSe при комнатной температуре [57]: измерения производились только в темноте

При освещении поверхности сульфида цинка ($h\nu > \Delta E_g$) было показано[56], что скорость адсорбции кислорода возрастает с увеличением интенсивности излученного и давления кислорода. В случана адсорбция контролировалась по изменением контактного потенциала, непосредственно связанного с величиной поверхностного потенциала[56]

Изменение величины поверхностного потенциала было обнаружено в экспериментах с германием, поверхность которого находилась в контакте попеременно с влажным и сухим кислородом; при этом наибольший эффект был получен при освещении поверхности (рис. 1.14). Водяной пар и кислород вызывают, по-видимому, эффекты противоположного знака, при этом вода

действует сильнее. Изменения величины поверхностного потенциала в германии n- и p-типа имеют разные знаки [58].

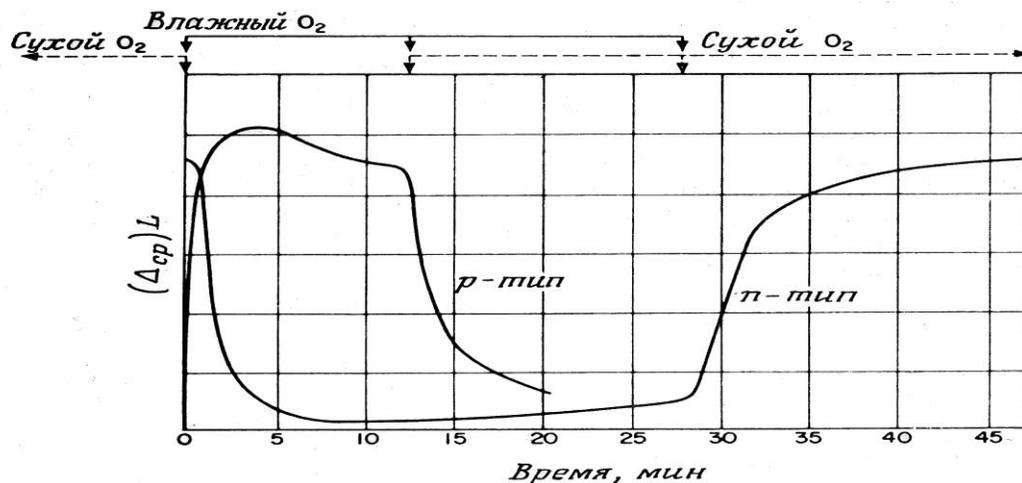


Рис. 1.14. Изменение во времени контактного потенциала $(\Delta_{cp})_L$ поверхности Ge при освещении: в момент времени $t = 0$ сухой кислород заменяется влажным, обратная замена производится через 12 мин. для образца p-типа и через 28 мин. для образца n-типа [58]

Освещение может вызывать либо увеличение адсорбции, либо, наоборот, увеличение десорбции [59]. Это зависит от природы газа, полупроводника, степени его легирования, характера изгиба зон на поверхности и таких условий эксперимента, как температура и давление газа.

Вопрос о том, что должно происходить при освещении - адсорбция или десорбция, был рассмотрен теоретически, при этом анализировалась зависимость эффекта от положения уровня Ферми (т. е. легирования и температуры) и изгиба зон на поверхности. Результаты такого рассмотрения суммированы на рис. 1.15 [59].

Например, адсорбция кислорода (акцептор) собственным полупроводником (уровень Ферми в середине запрещенной зоны) вызывает изгиб зон вверх. Если на поверхности имеется незначительное количество кислорода (низкое давление), то

изгиб зон мал, чему соответствует на рис. 1.15 область между точками а и в. В этой области наблюдается положительный фотоэффект, т.е. происходит фотоадсорбция. При более высоких давлениях газа количество адсорбированного кислорода возрастает, система смещается в точку а и освещение вызывает фотодесорбцию [59].

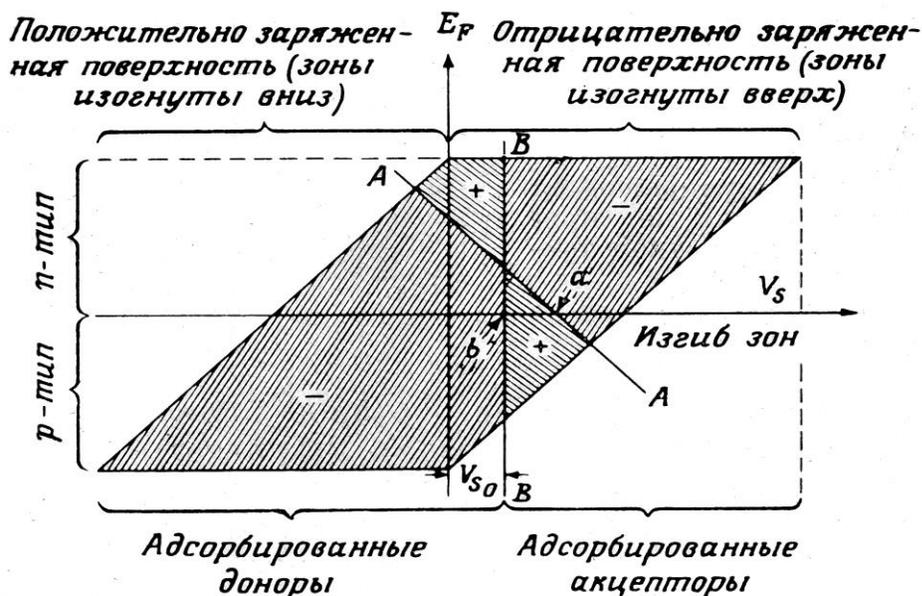


Рис. 1.15. Возможные положения уровня Ферми E_F и изгиба зон V_S в зависимости от вида адсорбированных частиц [59]: линии AA и BB получены из теории; смещение BB по отношению к нулевой линии дает исходные величины изгиба зон; области, отмеченные знаком «+», соответствуют фотоадсорбции, и знаком «-» - фотодесорбции

В случае ZnO оксидизация и диффузия кислорода в кристалл приводят к постепенному отклонению от стехиометрического состава на поверхности. Это может вызвать изгиб зон в сторону, противоположную по сравнению с изгибом зон при поглощении кислорода на исходной поверхности [55].

Адсорбция кислорода на CdTe может вызвать изменение полярности аномального фотовольтаического эффекта [60]. Кислород очень прочно связан с поверхностью CdTe, поэтому для его десорбции и восстановления знака

фотовольтаического эффекта требуется прогрев в вакууме. Однако было замечено, что адсорбция кислорода ускоряется при освещении.

В работе [61] описано влияние освещения ZnO на десорбцию двуокиси углерода и на величину поверхностной проводности оксида цинка. Установлена взаимосвязь характером изменения этих двух процессов. Так при фотодесорбции CO₂ с поверхностью ZnO вначале происходит быстрые изменения, которые со временем замедляются. Так же изменяется и поверхностная проводимость. Выполнены расчеты динамики процесса показали согласие с результатами эксперимента. Затем в течении многих лет исследования светового воздействия на процессы адсорбции и десорбции газов поверхностного металлооксидных полупроводников не носили результативного характера.

В 1996г. была опубликована работа [62], в которой показано, что освещение ультрафиолетовым (УФ) светом пленок SnO₂ повышает их чувствительность к кислороду газом — восстановителям (CO) при комнатной температуре. При повышенной температуре (T=400 °C), когда пленка наиболее чувствительна к оксиду углерода, влияние освещения на чувствительность диоксид олова обнаружено не было.

Другими итальянскими учеными E. Comini и др. в 2000 году была опубликована работа [63], в которой они описывали влияние освещения УФ-светом на газовую чувствительность тонких пленок SnO₂ и In₂O₃ к различным концентрациям CO и NO₂. Образцы изготавливались распылением на постоянном токе в атмосфере Ar по технологии реотаксиального выращивания и термического окисления (РВТО) и реактивным магнетронным распылением в атмосфере Ar и O₂, соответственно. Исследовалась чувствительность к газам при комнатной температуре в темноте на воздухе (рис. 1.16) и при воздействии УФ света (рис. 1.17).

Влияние УФ-излучения на газовый отклик SnO₂ и In₂O₃ исследовано в работе [63]. В качестве газов использовались CO и NO₂. Изучалось

чувствительность и различная концентрация газов при комнатной температуре в темноте (рис. 1.16). и при освещении ультрафиолетовым светом. Облучение осуществлялось ультрафиолетовой лампой ($\lambda_{\max} = 365\text{nm}$, плотность мощности $0,5\text{ мкВт/мм}^2$).

Без воздействия света газовый отклик пленки SnO_2 к 3ppm NO_2 довольно медленный (десятки минут), а после прекращения подачи NO_2 сопротивление диоксид олова не восстанавливается до исходного значения (~ 50% восстановления).

При воздействии УФ газовый отклик происходит быстрее (десятки секунд), а во становление сопротивления в чистом воздухе составляет 80% от начального значения. При комнатной температуре и облучении УФ светом поверхностное значение сопротивления не восстанавливается даже за 20 часов. Поэтому газосенсорные образцы перед каждым новым циклом излучений нагревают до 400°C один час, во избежание остаточных явлений, называемых «эффектом памяти».

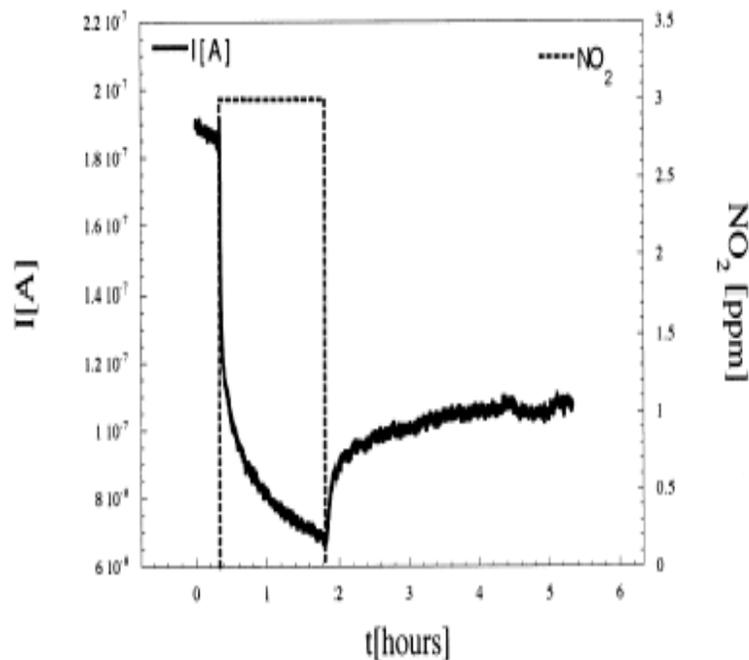


Рис. 1.16. Кинетика газовой чувствительности в темноте к 3ppm NO_2 при комнатной температуре для чувствительного элемента на основе диоксид олова

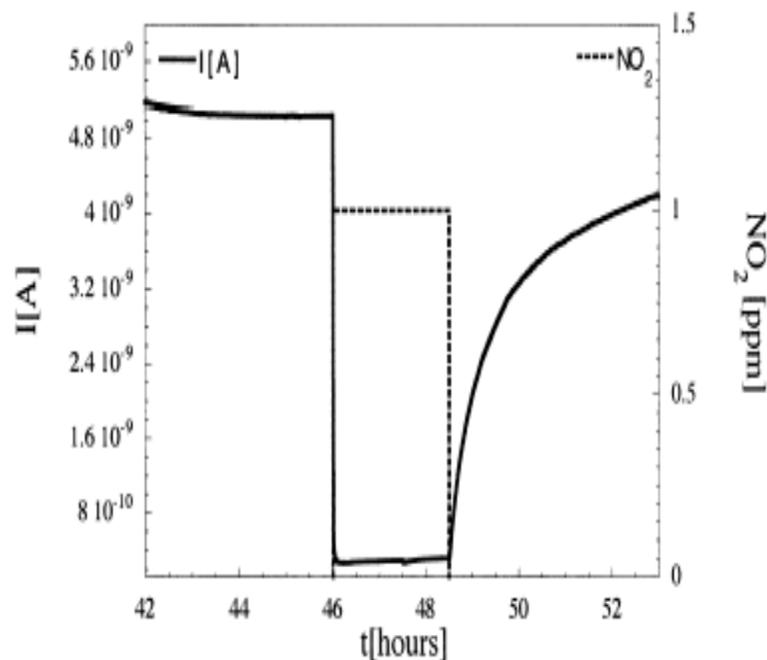


Рис. 1.17. Кинетика газовой чувствительности к 1 ppm NO₂ при облучении УФ светом при комнатной температуре для чувствительного элемента на основе SnO₂

Облучение УФ светом ртутно-неоновой лампы мощностью 0,35 мВт/см² тонких пленок диоксид олова и их отклик на NO₂ при комнатной температуре исследовалось в работе [64]. Как и ранее [63] было получено улучшение газосенсорных характеристик пленок SnO₂ при УФ светом воздействии: уменьшение отклика и восстановления, отсутствие эффекта «стравления» газом NO₂. Эти результаты могут быть использованы для разработки датчиков NO₂, функционирующих при комнатной температуре.

В 2003 году коллектив авторов Воронежский государственный технический университет [65] исследовал влияние оптического возбуждения уф и видимого диапазона на сопротивление чувствительной пленки диоксид олова полупроводникового газового датчика. Для исследований использовались тестовы структуры газовых датчиков, чувствительный элемент которых состоял из тонкой (250 нм) плёнки диоксид олова, изготовленной методом реактивного магнетронного напыления. Пленка диоксид олова напылялась на контактные

площадки датчика встречно-штыревой конструкции с расстоянием между токосъемными элементами 10 мкм. Датчик помещался в систему осветителя спектрофотометра СДЛ-2 на расстоянии 0,4 м от ксеноновой лампы мощностью 150 Вт. Для фокусировки излучения. Между лампой и датчиком помещался коллиматор. Исследовалось влияние светового потока в области видимого и ближнего ультрафиолетового излучения на электро сопротивление чувствительного слоя датчика. В результате освещения электросопротивление датчика уменьшается. Полученные кинетики спада сопротивления при включении освещения имеют сложную форму, из них можно выделить две группы: первая группа процессов была получена при первоначальных циклах освещения образцов, не подвергавшихся предварительному термическому отжигу. Форма этих кривых близка к экспоненциальной. Отмечалось, что форма получаемых кривых нестабильна и после нескольких циклов включения – выключения освещения образцы начинают проявлять кинетики второго вида, которые наблюдались к ожоженным образцам были стабильнее и образцы сразу показывают их даже после перерыва между измерениями в несколько дней. На кривых второго вида наблюдалось два участка: первый - быстрый спад сопротивления в течение нескольких минут; второй - медленное возрастание сопротивления, что не характерно для кинетики фотопроводимости классических полупроводников. Исследования температурной зависимости ($T = 20 - 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) показали, что увеличение температуры ослабляет процессы, отвечающие за повышение сопротивления на втором участке релаксационных кривых.

После выключения освещения, восстановление сопротивления образцов происходило сравнительно долго. Постоянные времени процесса восстановления сопротивления при комнатной температуре приблизительно равны 10 - 15 мин. При повышении температуры образцов процесс восстановления сопротивления замедлялся. Как и на кривых спада сопротивления, здесь наблюдались два вида характерных участков кривых, соответствующих не отоженным образцам при

первом и последующих освещенных, причем после первого освещения образцы восстанавливались быстрее, и на кривой наблюдались два участка быстрого и медленного восстановления. При последующих измерениях ясно выраженного разделения на два участка уже не наблюдалось. Быстрый участок составлял не более 10 % восстановления сопротивления. Таким образом воздействие света сложным образом влияет на сопротивление пленок диоксид олова. Были также проведены исследования зависимости фотопроводимости от интенсивности света для мощностей лампы 56 и 64 Вт. Было установлено, что величина интенсивности светового облучения не влияет на форму кривых, изменяется лишь глубина эффектов.

В работе [66] описано использование влияния света мало мощного фиолетового светодиода ($\lambda_{\max} = 407 \text{ нм}$) на электрические свойства пленок SnO_2 . При включении и выключении светодиода сопротивление пленок медленно устанавливалось и в работе [66] исследованы предполагаемые механизмы релаксационных процессов. Установлено, что процессы изменения электросопротивления пленок диоксида олова могут быть описаны тремя экспонентами, каждая из которых определенным физическим процессом.

После выключения светодиода происходит медленная релаксация электросопротивления, которая также может быть описана тремя экспонентами с характеристическими временами релаксации, отличными от релаксационных параметров изменения сопротивления при освещении пленки. Длительный отжиг пленки диоксид олова на воздухе заметно уменьшает все 3 наблюдаемых характеристических времени релаксации сопротивления при включении светодиода, а при выключении света изменяется только одно время релаксации по сравнению с неотожженными пленками диоксид олова.

Показано, что одна из экспонент может описывать электронные процессы, связанные с уровнями прилипания и глубокими дефектами, вторая — ионные

процессы, связанные с поверхностными состояниями, а третья — диффузионные процессы, связанные с дрейфом в электрическом поле [66].

Эффект воздействия света зависит от исходной величины сопротивления пленок диоксид олова и проявляется тем сильнее, чем выше исходное сопротивление.

Теоретическое описание процессов влияния УФ света на электрические свойства металлооксидных пленок было приложено в работе [67], которая опиралась на результаты исследований [62,63]. Была предложена модель влияния света на газовую чувствительность при комнатной температуре, базирующаяся на совместном действии «межзерновых границ» и «бутылочного горла». При соответственном поглощении света происходит генерация электронно-дырочных пар в обедненные области поликристаллических зерен, что уменьшает высоту межзеренных барьеров и увеличивает концентрации свободных носителей в образце. Расчетные зависимости релаксационных кривых электросопротивления соответствуют полученным ранее экспериментальным данным.

В работе [68] были опубликованы результаты исследований влияния излучения красного, желтого, зеленого, синего светодиодов на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок диоксида олова. Пленки диоксид олова изготовленные реактивным магнетронным напылением оловянной мишени с добавками Sb, In и каталитическими покрытиями Pt и Pd проверялись на чувствительность к парам этилового, изопропилового спиртов, ацетона и бензола. Было показано, что все виды излучения энергия которых ($h\nu < \Delta E_g$) для всех перечисленных газовых реагентов увеличивают чувствительность сенсоров при дозах реагентов 1 – 10 ppm от на величину от 2 до 100 раз при том, что сенсоры обладали низкой чувствительностью без облучения светом. Показано, что характер зависимости чувствительности сенсоров от интенсивности светового облучения определяется типом каталитического покрытия, например линейно возрастает в случае примеси Pd и резко увеличивается при максимальной интенсивности света в случае примеси Pt. Однако, в этой работе имеется много противоречий, например,

непонятно как можно на слаботочные светодиоды диаметром 3 мм подать напряжение от 5 до 15 В, непонятна с механизмом природа воздействия красного, желтого, зеленого и синего света с ($h\nu < \Delta E_g$) на тонкие пленки диоксида олова, неясно почему свет оказывает влияние на пленку только при наличии в атмосфере малых концентраций газов и мало влияет при больших концентрациях газов неясна погрешность определения газовой чувствительности, так как авторы утверждают что они имели дело с чувствительностью к парам этилового спирта 1 %.

Суммируя известные на сегодняшний день данные о влиянии света на газочувствительные свойства полупроводников, можно сделать вывод, что они довольно противоречивы. В одних работах пишут о том, что УФ-свет снижает температуру максимальной газовой чувствительности, в других сообщается о том, что УФ-свет увеличивает величину максимальной газовой чувствительности, третьи - о том, что и красный, и желтый, и зеленый, и синий свет увеличивает величину максимальной газовой чувствительности. При этом точно можно сказать, что на сегодняшний день известно довольно мало однозначных экспериментов, по которым можно было бы судить о механизмах воздействия света на газовую чувствительность тонких пленок металлооксидных полупроводников.

Выводы к главе 1.

Из анализа литературных данных следуют общие принципы применения пленок SnO₂ в газовой сенсорике. Пленки SnO₂ характеризуются высокой газовой чувствительностью (на уровне ppm), но низкой селективностью к контролируемым газам. Максимальный газовый отклик достигается при высоких (200 - 400°C) температурах, что означает высокое энергопотребление и взрывоопасность измерений большинства газов-восстановителей (H₂, CO, CH₄ и др). Рабочие температуры сенсора можно снизить за счет активации адсорбционных процессов на поверхности пленки SnO₂ путем её легирования примесями-катализаторами, либо за счет светового воздействия от источника с определенной длиной волны.

Цель данной работы: снижение рабочих температур пленок SnO₂ к газам-восстановителям активацией адсорбционных процессов на их поверхности световым воздействием и поверхностной модификацией примесями-катализаторами (Ag и Pd).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Исследовать и оценить возможность активации адсорбционных процессов на поверхности пленки SnO₂ с помощью светодиодов с разными энергиями световых квантов. Рассмотреть возможные механизмы оптической активации газового отклика.

2. Исследовать возможность активации газового отклика пленок SnO₂ поверхностной модификации сенсоров солями катализаторов серебра и палладия.

3. Исследовать возможность улучшения метрологических характеристик сенсоров одновременным воздействием света и поверхностной модификации пленок SnO₂ солями катализаторов серебра и палладия.

Глава 2.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ГАЗОСЕНСОРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ОЛОВА

2.1. Конструкция и технология изготовления микроэлектронных датчиков газов

Работы по созданию полупроводниковых газовых детекторов проводились на различных материалах (SnO_2 , ZnO , V_2O_5 , In_2O_3 , CoO , MgO др.), однако основным материалом считается SnO_2 [70]. Пленки SnO_2 обладают высокой химической стабильностью, механической прочностью, термостойкостью, высокой адгезией к стеклу и другим подложкам [69].

Для эффективной работы, газовый датчик должен иметь нагревательный элемент, для создания необходимой температуры (до $500\text{ }^\circ\text{C}$), токосъемные контакты, контактные площадки для присоединения внешних выводов, газочувствительный слой [71]. При этом желательно, чтобы кристалл имел минимальный тепловой контакт с корпусом и минимальные геометрические размеры для того, чтобы сенсорным слоем максимально эффективно использовалось тепло, отдаваемое нагревательным элементом. В качестве подложки выбран кремний, покрытый изолирующим слоем двуоксида кремния.

Структуры датчиков газов, изготавливались по современной технологии изделий микроэлектроники с тонкопленочным газочувствительным слоем. Преимуществом тонкопленочной технологии является то, что с ее помощью можно полностью создать все элементы кристалла газового датчика в едином технологическом цикле. Тестовые структуры позволяют создавать любые режимы

и исследовать все особенности поведения датчиков в реальных условиях работы [72, 73].

Эффективность работы большинства типов датчиков зависит от равномерности распределения температуры по поверхности чувствительной области. Механическая прочность необходима для того, чтобы изготовленный чувствительный элемент выдержал нагрузки, возникающие в процессе последующих обработок, при монтаже датчика в корпус и в ходе последующей эксплуатации.

Нагревательный элемент должен обладать небольшим сопротивлением для увеличения срока работы батареи питания, а его топология должна обеспечивать оптимальное распределение тепла по поверхности кристалла датчика. В качестве контактной группы обычно используют встречно – штыревую систему, которая обеспечивает надежный контакт к чувствительному элементу датчика газа и контроль за изменением его сопротивления. Зазор между токосъемными контактами датчика (10 мкм) выбран для получения приемлемого для данной конструкции сопротивления чувствительного слоя. Размер контактных площадок оптимизирован для разварки внешних выводов алюминиевой проволокой диаметром 35 мкм. Функции нагревательного элемента выполняет тонкопленочный резистор.

Конструкция исследуемого газового сенсора, изображенная на рисунке 2.1, представляет собой прямоугольный кристалл термически окисленного кремния толщиной 0,4 мм и размером 1 x 1 мм. На кристалле сформированы тонкопленочный платиновый резистор формы меандр – 1, который выступает в роли нагревателя и встречно – штыревые электроды – 2, на которые тем или иным способом наносится газочувствительная пленка SnO_2 – 3. К контактным площадкам – 4 ультразвуковой сваркой привариваются соединительные проволочные выводы.

Для изготовления газового сенсора можно использовать стандартные для современного полупроводникового производства технологические процессы.

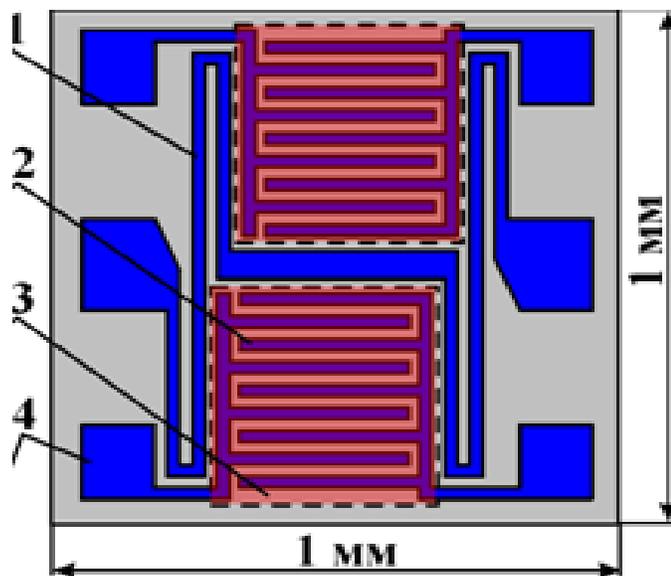


Рис. 2.1. Топология тестовых структур датчиков (кристалл $1 \times 1 \text{ мм}^2$, масштаб не соблюден): 1 – платиновые меандры; 2 – встречно – штыревые электроды; 3 – газочувствительная пленка SnO_2 ; 4 – контактные площадки.

Наличие двух автономных групп токосъемных контактов обеспечивает возможность обнаружения или измерения концентрации двух и более газов при использовании различных газочувствительных пленок. В случае если одну из газочувствительных областей закрыть газонепроницаемой пленкой, можно существенно увеличить чувствительность газового сенсора за счет использования мостовой схемы измерения.

Толщина газочувствительной пленки (3) 250 нм.

Для создания контактной группы используется платина, которая позволяет получить химически стойкие, стабильные, хорошо проводящие металлические пленки. Сенсорные слои диоксида олова могут «отравляться» фоторезистом,

поэтому их нанесение на контактную группу должно осуществляться методом взрывной фотолитографии.

Кристаллы могут монтироваться в восьмивыводной металлокерамический корпус. К монтажу должны предъявляться высокие требования, так как газовый датчик работает при температурах до 500 °С. Способ монтажа должен обеспечивать высокую механическую прочность соединения и хорошую теплоизоляцию кристалла от корпуса. Разварка выводов должна осуществляться алюминиевой проволокой (диаметр 35 - 60 мкм) методом ультразвуковой сварки [72].

Технологический маршрут производства газового датчика был максимально приближен к кремниевой технологии изготовления сверхвысокочастотных транзисторов. Все применяемые технологические операции используются при производстве СВЧ транзисторов [73].

Ниже приведена схема технологического маршрута производства газового сенсора с кратким описанием параметров и характеристик технологических операций (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Схема технологического процесса изготовления датчика[73]

Для создания контактной группы использовалась платина, которая позволяет получить химически стойкие, стабильные, хорошо проводящие металлические пленки. Получение «окон» под контакты – 4 в слое диоксида олова с использованием применяемых в производстве Si транзисторов затруднено, а порой

и невозможно вследствие низкой химической активности диоксида олова В нашем случае специфика состоит в том, что в случае, если слой диоксида олова располагается над токосъемными контактами – 2, то перед его нанесением над областями контактных площадок 4 формируют слой фоторезиста толщиной, в 3 – 5 раз превышающий толщину диоксида олова.

После нанесения чувствительного слоя пластина помещается в кислоту или органический растворитель, в котором слой фоторезиста растворяется или после набухания «взламывает» пленку диоксида олова, оставшуюся на его поверхности. Поэтому для создания необходимого рисунка по нему в технологическом маршруте используется метод взрывной фотолитографии.

Процесс производства каждого полупроводникового прибора начинается с операции «Формирование партии». Для изготовления датчиков использованы полированные пластины кремния любого типа проводимости толщиной около 0,4 мм.

Химическая отмывка пластин производилась непосредственно перед основными операциями. Перед термическим окислением использовался процесс очистки, состоящий из отмывки в смеси (КАРО) $H_2SO_4 + H_2O_2$ или в перекисно – аммиачной смеси (ПАС) $H_2O_2 + NH_4OH + H_2O$ (1:1:4) при температуре 75 °С в течении 5 мин, затем гидромеханическая отмывка пластин, сушка с использованием центрифуги в струе очищенного сухого воздуха на установке.

Термическое окисление проводится с целью создания на поверхности кремниевой пластины (подложки) диэлектрического слоя SiO_2 , который в дальнейшем будет надежно изолировать элементы конструкции друг от друга и уменьшать потери через подложку выделяемого нагревательным элементом тепла. При производстве структуры газового датчика диэлектрический слой формировался с помощью термического окисления в атмосфере кислорода по

системе «сухой – влажный – сухой кислород». Толщина полученного окисла составила порядка 0,5 мкм.

Химическая отмывка проводится после термического окисления, перед напылительными процессами пластины подвергаются стандартному процессу отмывки в смеси ПАС и КАРО.

Напыление Ti – Pt. Титан обеспечивает хорошую адгезию с поверхностью SiO₂ в результате образования химической связи. Толщина полученной композиции составила 0,45 мкм. Такая суммарная толщина пленок обеспечивает нужные параметры конструкции и позволяет осуществлять надежную приварку выводов. Напыление титановой маски Ti, толщиной порядка 0,2 мкм используется в качестве маскирующего покрытия при ионно-лучевом травлении слоя Pt.

В технологии изготовления газового датчика использовался позитивный фоторезист. Он наносится на подложки методом центрифугирования, затем задубливается. Толщина полученного фоторезиста составляла 1,15 мкм. В данном случае использовалась контактная фотолитография для создания топологии меандров и встречно – штыревых контактов.

Травление слоя титана производилось через маску фоторезиста в кислотном травителе при комнатной температуре. Для снятия фоторезиста в технологии производства газового датчика использовалось либо химическое снятие фоторезиста, либо его плазмохимическое удаление.

Ионно-лучевое травление Pt проводилось через металлическую маску Ti. После ионно - лучевого травления платины защитный слой титановой маски на поверхности платины тоже подтравливается, в результате чего маскирующий и адгезионный слои титана становятся приблизительно одинаковой толщины. Поэтому химическое травление этих слоев до полного удаления проводят в одной технологической операции. После этой операции на поверхности оксида кремния

получается полностью сформированная контактная группа (терморезистор и контакты для чувствительного слоя).

Фотолитография. «Создание чувствительного слоя» на пленках из материалов, которые трудно поддаются травлению, создают методами так называемой «обратной», или «взрывной» фотолитографии. На подложке сначала создают микрорельеф из легко растворимого материала, являющийся негативом того рисунка, который необходимо получить. Затем на эту пленку и остальную часть подложки осаждают пленку рабочего материала и всю систему обрабатывают растворителем. Растворяясь, легко растворимый материал увлекает за собой лежащую на нем пленку, которая остается только на тех местах, где она осаждалась непосредственно на подложку. Если толщина пленки легко растворимого материала в несколько раз больше толщины покрывающего его слоя, то процесс будет достаточно эффективен. В технологии производства газового датчика в качестве чувствительного слоя используется слой SnO_2 , который трудно поддается травлению, поэтому для получения микрорельефа датчика применяется взрывная фотолитография. В качестве легко растворимого материала применяется позитивный фоторезист (ФП 9120-1). Для эффективного процесса фотолитографии нужен толстый фоторезист – 2,5 мкм. Для создания толстого фоторезиста все фотолитографические операции проводятся последовательно два раза при стандартных режимах. Напыление чувствительного слоя SnO_x проводится в атмосфере аргона с кислородом (содержание кислорода можно варьировать для получения нужных свойств чувствительной пленки). Толщина полученной пленки составляет 0,5 – 1 мкм.

Удаление фоторезиста производится химическим способом. Растворяясь, фоторезист увлекает за собой лежащую на нем пленку SnO_x . После операции удаления фоторезиста на поверхности подложки с пленочным рисунком остаются

не удаленные частички фоторезиста и множество других загрязнений, поэтому химическую отмывку нужно проводить по полной стандартной схеме.

Резка на кристаллы осуществляется методом скрайбирования с помощью алмазного диска. Сборка газовых датчиков состоит из монтажа кристалла в корпус и разварки выводов. К монтажу предъявляются высокие требования, так как газовый датчик работает при температурах до 500 °С. Способ монтажа должен обеспечивать высокую механическую прочность соединения и хорошую теплоизоляцию кристалла от корпуса.

2.2. Методика легирования ЧЭ датчиков газов примесями палладия и серебра

Легирования чувствительных элементов микроэлектронных датчиков газов на основе SnO₂ осуществлялось методом поверхностной модификации примесями палладия и серебра.

Палладий используется как катализатор в химических реакциях, улучшающий селективность к определенному газу, а именно к парам этилового спирта. Для легирования образцов палладием были также подготовлены 3 мМ, 6 мМ, 9 мМ и 12 мМ растворы PdCl₂+H₂O. После приготовления растворы помещены в специальный сосуд, не допускающий проникновения дневного света. Раствор 3 мМ получен при растворении 25 мг хлорида палладия в 50 мл дистиллированной воды. Перед нанесением примеси, датчики газов предварительно отжигались при температуре 450 °С для удаления адсорбированных молекул с поверхности полупроводника [74 , 75]. Локальное легирование раствором хлорида палладия осуществлялось методом нанесения на поверхность чувствительного элемента датчика микрокапли раствора, контролируемого под микроскопом МБС-1 с 56-ти кратным увеличением с последующей сушкой на воздухе при комнатной

температуре в течение 30 минут и вжиганием примеси при температуре 350 °С в течение 60 минут. Второй чувствительный элемент оставляли нелегированным и использовали для сравнительной характеристики.

Для легирования образцов серебром были подготовлены водные растворы AgNO_3 разной степени разбавления от 25мг до 100мг в 50мл воды (0.003М, 0.006М, 0.009М и 0.012М соответственно) и помещены в специальный сосуд, не допускающий проникновения дневного света [76].

Локальное нанесение раствора азотнокислого серебра осуществлялось по специальной технологии, контролируемой под микроскопом, путем нанесения микрокапли раствора на чувствительный элемент датчика с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. Второй чувствительный элемент оставляли нелегированным и использовали как контрольный.

2.3. Установка для измерения параметров и характеристик датчиков газов

Для термостабилизации электрических параметров (отжига) тестовых структур и исследование параметров датчиков газов применялась установка, блок-схема которой изображена на рис. 2.3.

Установка состоит из следующих блоков: блок питания (1) – источник постоянного стабилизированного напряжения НУ3010Е 0 – 30 В / 0 - 10 А; блок управления (2) – представляет собой систему переключателей, отвечающих за контроль и измерение электрических параметров, подачу и регулировку напряжения питания датчика; измерительный стенд (3) с газовым датчиком и приборы измерения – амперметр МЕТЕХ Р-09 (4), вольтметр, встроенный в

источник питания (5) и омметр UT33D (6). Схема включает также таймер для контроля времени эксперимента.

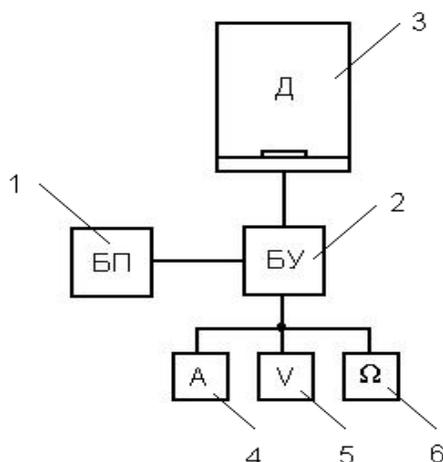


Рис. 2.3. Блок-схема установки для проведения исследований газовых датчиков: 1 – блок питания; 2 – блок управления; 3 – измерительный стенд с датчиком газа; 4 – амперметр; 5 – вольтметр; 6 – омметр.

Установка для измерения параметров и характеристик датчиков газов представлена на рис. 2.4. Эта установка позволяет проводить стабилизирующий отжиг, измерение электрических характеристик и параметров датчиков газов, измерение газовой чувствительности, измерение влияния света на параметры газовых датчиков.

Основные элементы, из которых состоит установка по измерению газов датчиком газа:

- 1 - Источник питания НУ 3010Е
- 2 - Индикатор тока в цепи.
- 3 - Индикатор напряжения, подаваемого источником питания (1).
- 4 - Ручки для грубой и тонкой подстройки подаваемого напряжения
- 5 – Мультиметр для измерения сопротивления первого чувствительного элемента (9).

6 - Мультиметр для измерения сопротивления второго чувствительного элемента (8).

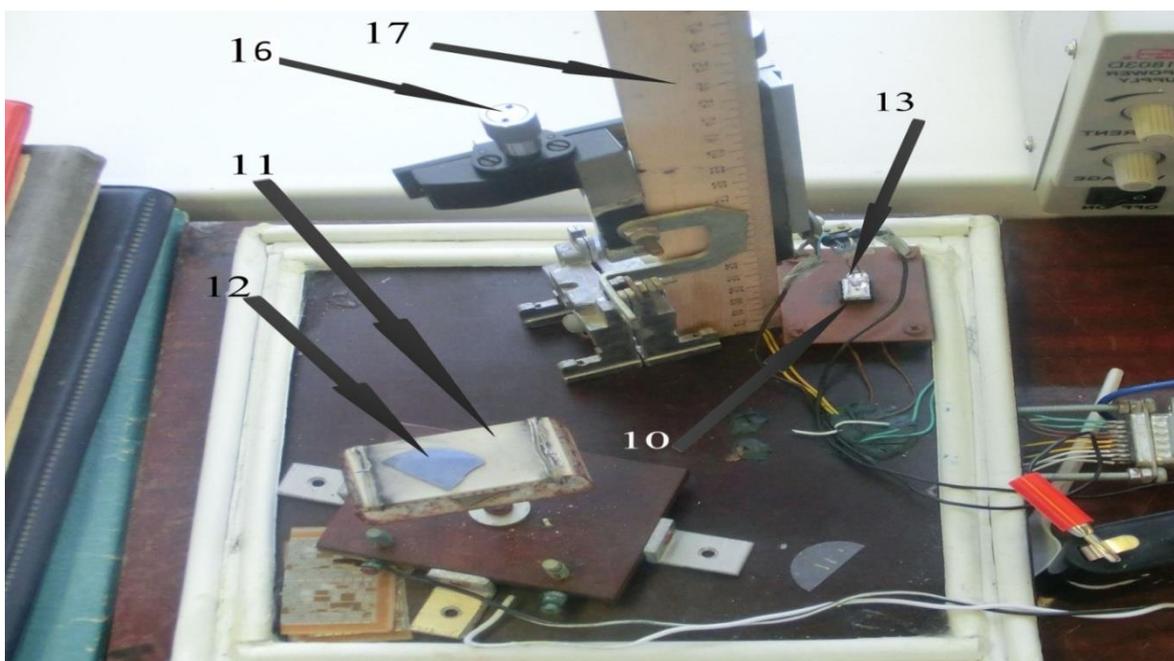
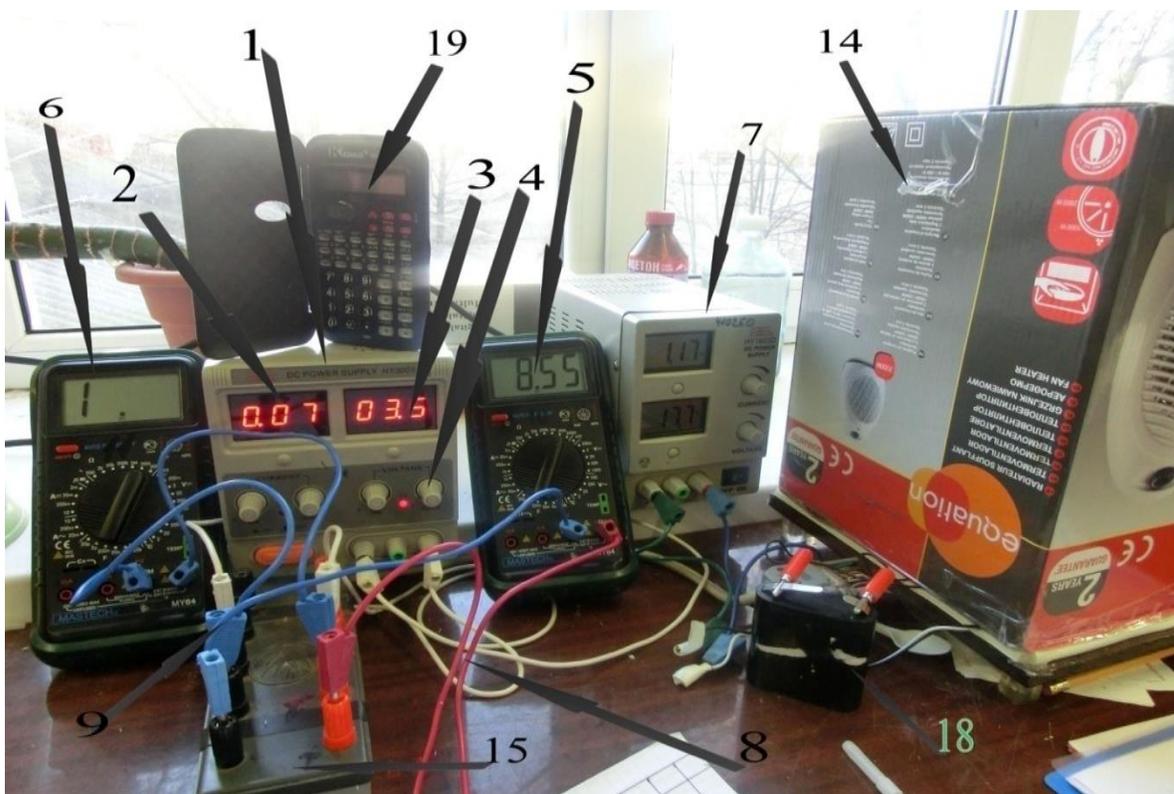


Рис. 2.4 . Элементы установки по измерению газовой чувствительности

7 – Вывод из колодки (15) для подачи с источника питания напряжения на нагревательный элемент

8 – Вывод из колодки (15) для снятия сопротивления со второго чувствительного элемента

9 - Вывод из колодки (15) для снятия сопротивления с первого чувствительного элемента

10 – Датчик, вставленный в разъем, к которому подключена колодка (15).

11 – Печь для быстрого превращения жидких веществ в пары

12 – Кремниевая пластины, на которую помещается жидкое вещество во избежание попадания его на нагревательный элемент печи.

13 – Светодиод (фиолетового - синего - зеленого- красного света).

14 – Светонепроницаемый колпак, необходимый для предотвращения попадания бнешнего света на поверхность сеноед, а также служащий для изоляции утечки паров газа наружу.

15 – Колодка с выводами: 1-й и 2-й чувствительные элементы, нагревательный элемент.

16 - Ручки для изменения расстояния между светодиодом и сенсором

17 - Линейка для измерения расстояния между датчиком и свето диодом.

18 - Аккумулятор 4,5 В. для запуска светодиода .

19- Часы для фиксирования времени процессов в минутах и секундах.

Начало работы и ход эксперимента:

1. Посадка датчика газов в разъем и проверка качества контактов.

2. Затем проверяется электрическая цепь, включается источник питания, выставляется напряжение равное 5 В. При заданном напряжении происходит отжиг, то есть с поверхности датчики удаляются адсорбированные молекулы. В рабочем журнале составляется таблица, в которую входят следующие значения:сопротивлени R_1 чэ, R_2 чэ, t – время, в минутах. Измерение проводится

каждые 5 минут. Когда значения сопротивлений чувствительных элементов практически не изменяются или их значения не отличаются больше, чем на 5 %, необходимо переходить к следующему этапу.

3. Датчик охлаждается до комнатной температуры.

4. Колпак снимается и на нагреватель помещается капля исследуемого вещества. Колпак закрывается и включается испаритель.

5. Теперь необходимо выставить напряжение на нагревателе равное 1 В и с шагом в 0.5 В проводить измерения каждые 5 минут и так до 6 В. В рабочем журнале в таблицу записываются следующие измерения: $R_{1 \text{ чЭ}}$, $R_{2 \text{ чЭ}}$, t – время, в минутах; R_H , U , I .

2.4. Методика измерения газовой чувствительности микроэлектронных датчиков газов к различным газам на воздухе

Исследования газовой чувствительности тестовых структур проводились на той же экспериментальной установке, что и термостабилизация (рис. 2.3). В эксперименте участвовали предварительно отожженные датчики. Напряжение, подаваемое на нагреватель с целью задания нужной температуры кристалла, зависело от того, в какой газовой среде происходили испытания, поскольку температура максимальной газовой чувствительности для различных газов различна.

Так же, как и в случае отжига, исследования газовой чувствительности производились под герметичным колпаком.

При эксперименте выполнялось

а) измерение сопротивления чувствительных элементов датчика на воздухе при определенных значениях токов и напряжений, подаваемых на нагреватель;

б) прекращение подачи напряжения, и остывание кристалла датчика;

- в) запуск под колпак необходимой концентрации исследуемого газа;
- г) измерение сопротивления чувствительных элементов датчика в исследуемом газе с заданной концентрацией при тех же значениях токов и напряжений, что и на воздухе;
- д) определение величины газовой чувствительности сенсора при определенной концентрации газа

$$S = \frac{R_{\text{чв}}}{R_{\text{чг}}}, \quad (2.2)$$

где $R_{\text{чг}}$ – сопротивление чувствительного элемента в присутствии газа;

$R_{\text{чв}}$ – сопротивление чувствительного элемента на воздухе.

е) Построение зависимости $S = f(T)$

Для получения необходимой концентрации исследуемого газа под колпак вводили рассчитанное количество соответствующей жидкости, испарение которой давало нужную концентрацию газа. Пересчет концентрации жидкого вещества в концентрацию газообразного вещества при испарении в замкнутом объеме осуществлялся по формуле Менделеева – Клапейрона [78]. Погрешность при получении необходимой концентрации исследуемого газа складывается в основном из точности выбора объема необходимого количества жидкого вещества. Поскольку жидкость набирали в шприц, то инструментальная погрешность составляла половину цены деления шприца, т.е. 0,005 мл, что составляло 150 - 200 ppm для исследуемых в работе газов. Для увеличения точности экспериментов и получения маленьких концентраций газов их жидкую фазу перемешивали с водой, при этом объем жидкого вещества составлял около 0,5 мл (около 15000 ppm газа), таким образом, погрешность получения необходимой концентрации исследуемого газа уменьшалась примерно до 1 %.

Погрешность при определении газовой чувствительности складывалась из погрешности определения концентрации исследуемого газа и температуры, а также погрешности измерения сопротивления мультиметром, суммарная погрешность составила $\pm 4,5 \%$.

В процессе исследования газовой чувствительности производились измерения следующих характеристик:

- Зависимость относительного сопротивления чувствительных элементов от температуры на воздухе и в исследуемом газе с заданной концентрацией. По этой характеристике можно оценить, насколько отличается сопротивление чувствительного элемента на воздухе от сопротивления при наличии газа, и при какой температуре наблюдается максимальное отличие этих сопротивлений. Температуру датчика определяли, контролируя ток и напряжение нагревателя, для расчета его сопротивления. Так как сопротивление нагревателя зависит от температуры линейно, то для определения температуры использовалась предварительно построенная градуировочная зависимость величины сопротивления нагревателя от температуры.

- Зависимость газовой чувствительности датчика от температуры при постоянной концентрации исследуемого газа. В данном эксперименте газовая чувствительность исследовалась в диапазоне температур от комнатной до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, которую регулировали, изменяя напряжение, подаваемое на нагреватель датчика.

По результатам измерений строили графики зависимости газовой чувствительности датчика от температуры. По этой характеристике можно определить температуру максимальной газовой чувствительности к исследуемому газу, которая является рабочей температурой датчика.

- Зависимость максимальной газовой чувствительности датчика от концентрации исследуемого газа. В данном случае необходимо провести несколько экспериментов по выявлению зависимости газовой чувствительности датчика от

температуры при разных концентрациях исследуемого газа. Затем строится зависимость газовой чувствительности, определенной при рабочей температуре датчика от концентрации исследуемого газа.

- Зависимость газовой чувствительности датчика от температуры в различных газовых средах. Этот эксперимент проводился с целью определения температуры максимальной газовой чувствительности тестовых структур к различным газам и выявления газовой среды, к которой датчик обладает максимальной чувствительностью.

2.5. Методика исследования свойств микроэлектронных датчиков газов при воздействии подсветки

Исследования характера изменения электросопротивления и газочувствительных свойств при воздействии подсветки и различных температурах проводились на тестовых структурах микроэлектронных датчиков газов на установке, изображенной на рис. 2.3.

Для выявления возможных механизмов воздействия света на электрические свойства кристаллов диоксида олова проводились следующие эксперименты:

- Сравнение характера изменения электросопротивления чувствительных элементов тестовых структур микроэлектронных датчиков газов под действием света до термостабилизации сенсорных слоев и после нее. Для этого тестовые структуры датчиков, хранившиеся на воздухе несколько месяцев с момента изготовления, облучались фиолетовым светодиодом L5013VC с длиной волны 407 нм и мощностью 76 мВт.

Для облучения использовали ультрафиолетовый светодиод ARL2-5213 UVC с энергией $E_y=3,1$ эВ и мощностью 76 мВт, синий светодиод ARL-5213 UBC с энергией $E_c=2,64$ эВ и мощностью 70 мВт, зеленый светодиод ARL-5513 PGC с

энергий $E_3=2,38$ эВ и мощностью 70 мВт, красный светодиод ARL-5213 URC с энергий $E_k=1,98$ эВ и мощностью 48 мВт, которые располагались на расстоянии 2, 4, 6 мм от газочувствительной пленки.

После этого исследуемые образцы отжигались на воздухе при температуре 400 °С для десорбции атмосферных газов с поверхности диоксида олова и до полной стабилизации электрического сопротивления чувствительных элементов и снова подвергались воздействию облучения светодиодом. Светодиод помещался на расстоянии 2 мм от кристалла [79].

- Выявление характера изменения электросопротивления чувствительных элементов тестовых структур микроэлектронных датчиков газов под действием света разной интенсивности. Для этого тестовые структуры датчиков, хранившиеся на воздухе несколько месяцев с момента изготовления, отжигались на воздухе при температуре около 400 °С для десорбции атмосферных газов с поверхности диоксида олова и до полной стабилизации электрического сопротивления чувствительных элементов и затем освещались светодиодом, который располагался на расстоянии от 2 до 6 мм с шагом 2 мм от газочувствительной пленки.

- Исследование газовой чувствительности тестовых структур микроэлектронных датчиков газов под действием света. При разных температурах (20 ÷ 200 °С) Для этого тестовые структуры датчиков, длительно хранившиеся на воздухе, отжигались при температуре 400 °С для десорбции атмосферных газов с поверхности диоксида олова. Затем датчики подвергались облучению светодиодом при комнатной температуре кристалла, а также при 50 °С, 100 °С, 125 °С, 150 °С, 175 °С и 200 °С на воздухе, при одновременном измерении величины электросопротивления чувствительного элемента, а потом при тех же температурах в атмосфере исследуемого газа. Светодиод располагался на расстоянии 2 мм от газочувствительной пленки.

Экспериментально было установлено, что под воздействием света электросопротивление пленок диоксида олова уменьшается до минимального значения по сложной зависимости, а после выключения света сопротивление диоксида олова возрастает.

Для сравнения результатов, полученных на воздухе и в присутствии газов, были построены графики зависимости минимальных значений относительного сопротивления чувствительных элементов при воздействии облучения светодиодом от температуры. Затем по формуле (2.2) определялась газовая чувствительность датчиков при различных температурах (при комнатной температуре, при 50 °С, 100 °С, 125 °С, 150 °С, 175 °С и 200 °С) и были построены графики зависимости газовой чувствительности от температуры .

Погрешность при проведении описанных выше экспериментов складывалась из погрешности определения падения напряжения при помощи платы сбора данных, которая составляла ± 1 мВ (около 0,5 %) и погрешности определения температуры. Суммарная погрешность составила около ± 5 %.

Глава 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕТА И ГАЗОВ – ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛЕНОК SnO₂ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.

3.1 Влияние света на электросопротивление нелегированного чувствительного элемента датчика газов на основе пленок SnO₂

Металлоксидные датчики газов на основе пленок SnO₂ и ZnO широко используются при мониторинге воздушной среды [80]. Из-за медленного и малозаметного взаимодействия газа с поверхностью металлооксида при комнатной температуре твердотельные датчики газов обычно работают при высоких температурах (300 – 400 °С), что представляет опасность при контроле содержания в воздухе взрывоопасных газов. Одним из способов снижения рабочих температур датчиков газов на основе SnO₂ является активация адсорбционных процессов на поверхности полупроводника ультрафиолетовым светом и проявление газосенсорных свойств к CO и NO₂ при комнатной температуре [64 - 81]. Теоретическая модель механизмов взаимодействия ультрафиолетового света с поверхностью металлоксидного полупроводника, предложенная в [84] позволяет качественно оценить характер изменений сопротивлений и газовой чувствительности сенсорных слоев в зависимости от интенсивности светового потока и температуры окружающей среды.

Однако, используемые в ранних работах, источники светового излучения в виде мощных стационарных ксеноновых и ртутных ламп не пригодны для практического использования совместно с портативными датчиками газов с

автономным питанием. В этом случае удобно использовать светодиоды синего и фиолетового диапазонов длин волн.

В данной главе излагаются результаты исследований влияния излучения маломощных светодиодов на электросопротивление сенсорных слоев SnO_2 тестовых структур датчиков газов при комнатной температуре.

Как было указано в глава 2, в работе использовались следующие светодиоды: ультрафиолетовый светодиод ARL2-5213 UVC с длиной волны 407 нм и током 0,02А, напряжением $V = 3,5$ В, яркостью (0,1 - 0,2) кд, энергией излучения $E_{\phi} = 3,05$ эВ и мощностью 76 мВт; синий светодиод ARL-5213 UBC с длиной волны 458 нм и током 0,02 А, рабочее напряжение $V = (2,9 \div 3,3)$ В, яркостью (1,5 - 2,5) кд, энергией $E_c = 2,71$ эВ и мощностью 70 мВт; зеленый светодиод ARL-5513 PGC с длиной волны 526 нм и током 0,02 А, при напряжении $V = (3 \div 3,5)$ В, яркостью (5 - 6) кд, энергией $E_z = 2,36$ эВ и мощностью 70 мВт; красный светодиод ARL-5213 URC с длиной волны 631нм, током 0,02 А, напряжением $V = (1,8 \div 2,5)$ В, яркостью (9 - 10) кд с энергией $E_k = 1,97$ эВ и мощностью 48 мВт. Светодиоды располагались на расстояниях 2, 4, 6 мм от газочувствительной пленки. На рис 3.1 показаны спектры излучения используемых светодиодов, полученные на кафедре оптики Воронежского государственного университета.

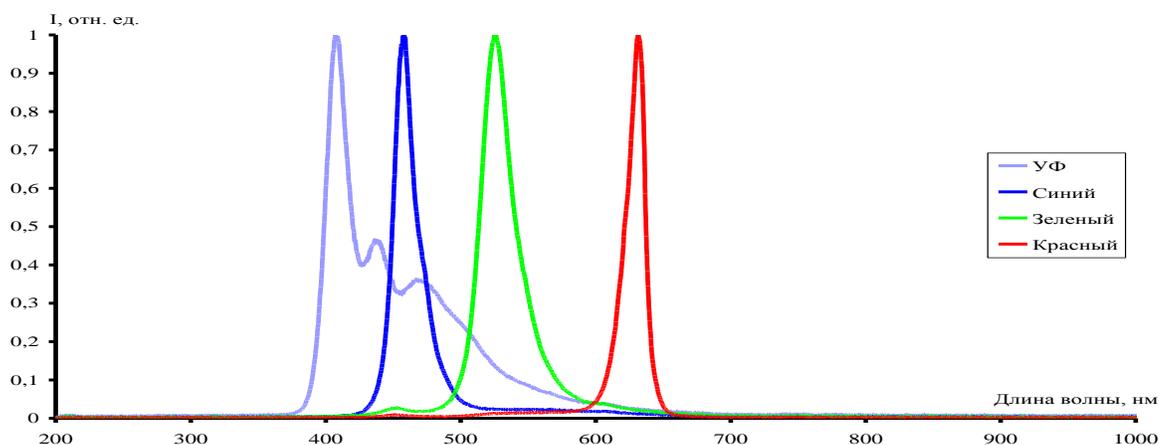


Рис. 3.1. Спектры излучения светодиодов

Для наглядности в табл. 3.1 приведены основные характеристики использованных в работе светодиодов.

Таблица 3.1

Основные характеристики светодиодов.

Характеристика светодиода	Фиолетовый ARL2-5213 UVC	Синий ARL-5213 UBC	Зеленый ARL-5513 PGC	Красный ARL-5213 URC
Длина волны максимума излучения, нм	407	458	526	631
Энергия излучения, эВ	3,05	2,71	2,36	1,97
Мощность оптического излучения, мВт	76	70	70	48

При исследовании влияния светового воздействия на параметры тестовой структуры измерения проводились в герметичной измерительной ячейке объемом 10 л со светонепроницаемой оболочкой.

Установлено, что под действием света сопротивление чувствительного элемента вначале быстро уменьшается, затем уменьшается медленнее и после выключения света увеличивается, стремясь к первоначальному значению.

Для упрощения анализа светового воздействия на датчик газов можно рассматривать эффективные времена релаксации, характеризующие длительность быстрого изменения сопротивления при включении света $\tau_{1эф}$, длительность последующей медленной релаксации $\tau_{2эф}$ и релаксацию $\tau_{3эф}$ после выключения света. Как было показано ранее [65], каждое из эффективных времен релаксации описывается несколькими экспоненциальными зависимостями.

Измерения выполнялись при расстояниях от светодиода до поверхности сенсора 2 мм, 4 мм, 6 мм. При расстояниях от светодиода до сенсора 8 мм

заметных изменений электросопротивления не наблюдалось, поэтому в дальнейшем измерения на расстояниях 8 мм не выполнялись.

Для исключения теплового воздействия светодиода на поверхность сенсора выполнялись специальные эксперименты с помещением между источником света и датчиком кварцевого фильтра толщиной 0,5 мм. Установлено, что наличие фильтра уменьшает эффект воздействия светодиода на несколько процентов, что указывает на главную роль светового, а не теплового воздействия.

Проводилось исследование влияния фиолетового света на сопротивление сенсорного элемента датчиков газов. Установлено, что под действием света сопротивление чувствительного элемента вначале быстро уменьшается, затем медленно растет и после выключения света продолжает увеличиваться, стремясь к первоначальному значению (рис. 3.2 и 3.3).

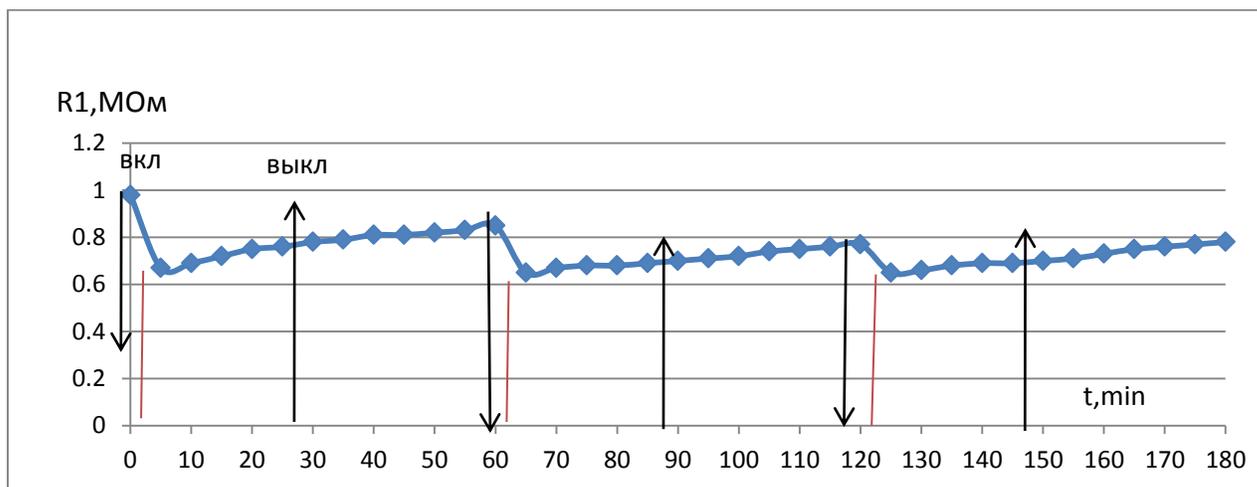


Рис. 3.2. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием фиолетового света. Светодиод находится на расстоянии 2 мм от пленки. Исходное значение $R_{чэ1} = 0.98$ МОм

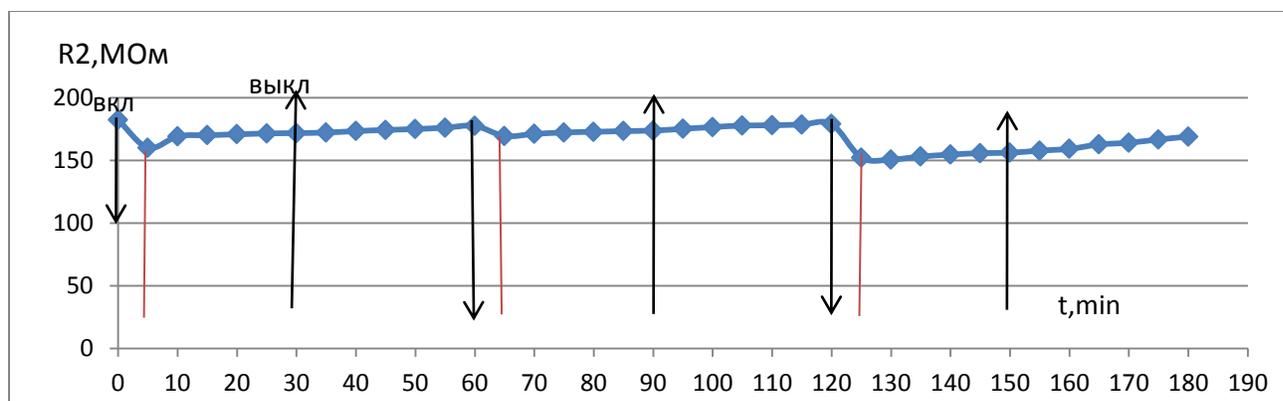


Рис. 3.3. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием фиолетового света. Светодиод находится на расстоянии 2 мм от пленки. Исходное значение $R_{\text{чэ2}} = 182.4 \text{ МОм}$

На рис. 3.2 и 3.3 стрелками обозначены моменты включения (↓) и выключения (↑) светодиода. В связи с тем, что исходные величины сопротивлений сенсоров сильно различались, проводилась оценка изменений относительных сопротивлений пленок SnO_2 под действием света по формуле $(\Delta R / R_0)$.

На рис. 3.4. показано относительное изменение сопротивления сенсора $(\Delta R / R_0)$ под действием фиолетового света. Видно, что наибольшие изменения на расстоянии 2 мм происходят при включении света и составляют величину $(25 \pm 5) \%$

На рис. 3.5 и 3.6 показано изменение сопротивления сенсора под действием фиолетового светодиода, расположенного на расстоянии 4 мм от поверхности датчика, характер изменений сопротивления сенсора такой же, как и при расстоянии до светодиода 2 мм.

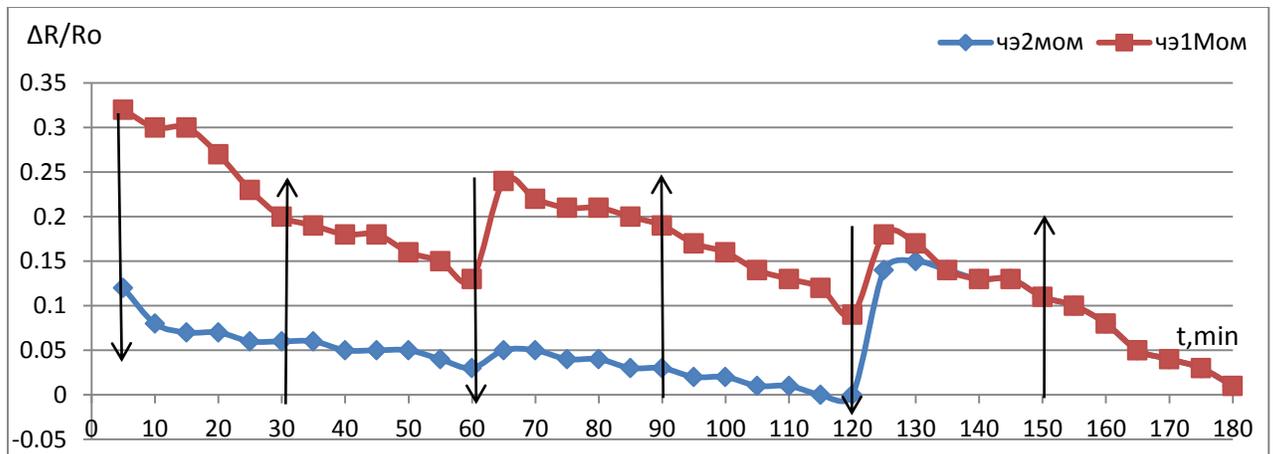


Рис. 3.4. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием фиолетового света, расстояние от светодиода до пленки SnO_2 равно 2 мм.

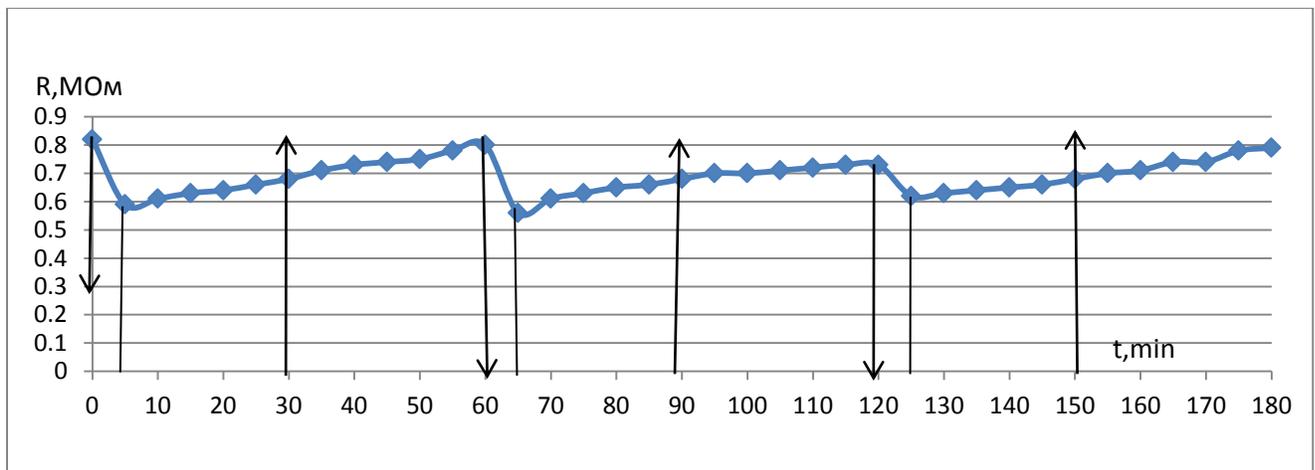


Рис. 3.5. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием фиолетового света. Светодиод находится на расстоянии 4 мм от пленки. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ1}}=0.82$ МОм

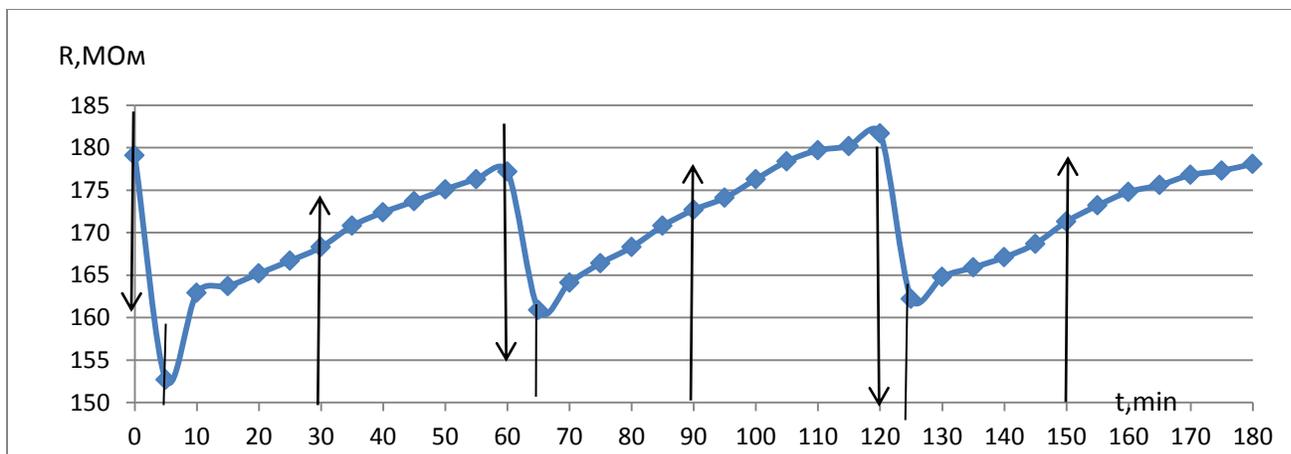


Рис. 3.6. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием фиолетового света. Светодиод находится на расстоянии 4 мм от пленки. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ2}}=179.1$ МОм

На рис. 3.7 приведены относительные изменения сопротивлений пленок SnO_2 в процессе включения и выключения света. На расстоянии 4 мм от сенсора наибольшие изменения сопротивлений сенсора в данном эксперименте составляют $(25 \pm 3) \%$.

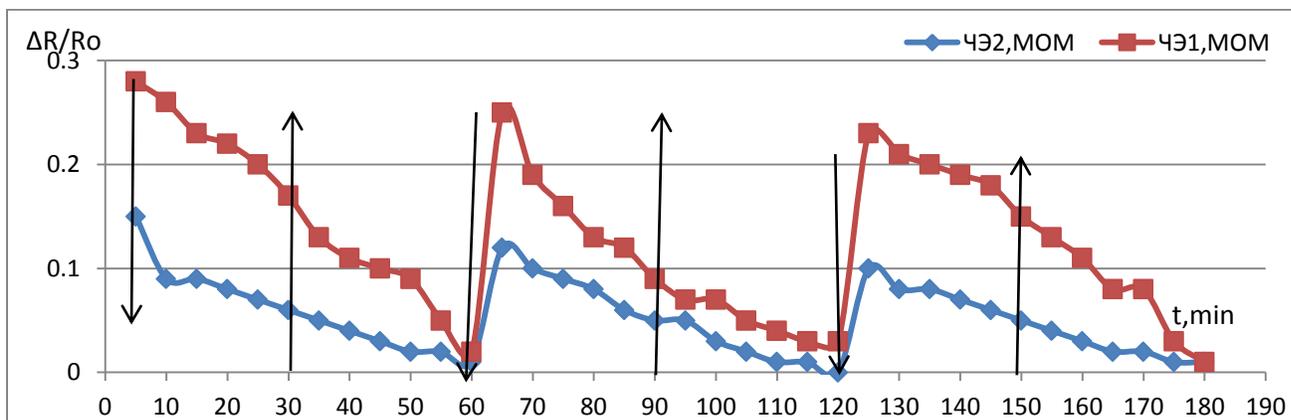


Рис. 3.7. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием фиолетового света расстояние от светодиода до пленки SnO_2 равно 4 мм

На рис. 3.8 и 3.9 показано изменение сопротивления сенсора под действием фиолетового светодиода, расположенного на расстоянии 6 мм от поверхности датчика.

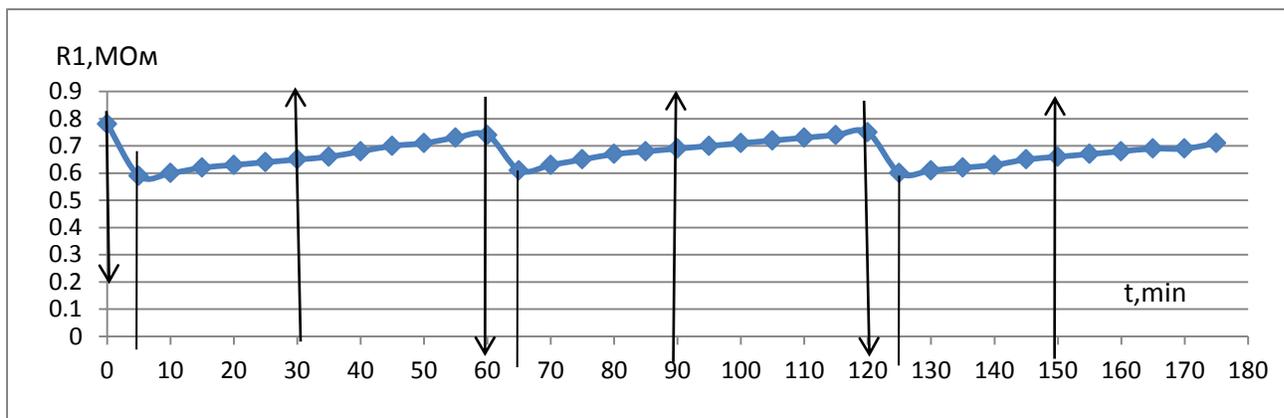


Рис. 3.8. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием фиолетового света. Светодиод находится на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ1}} = 0,78$ МОм

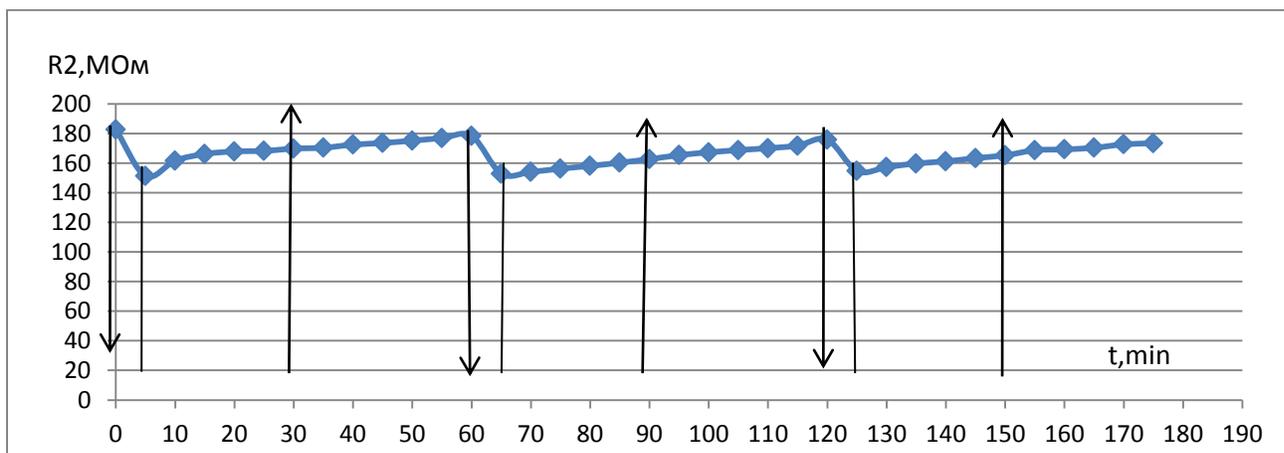


Рис. 3.9. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием фиолетового света. Светодиод находится на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ2}} = 182,7$ МОм

На рис. 3.10 приведены относительные изменения сопротивлений пленок SnO₂ в процессе включения и выключения света. На расстоянии 6 мм от сенсора наибольшие изменения сопротивлений сенсора в данном эксперименте составляют $(22 \pm 2) \%$.

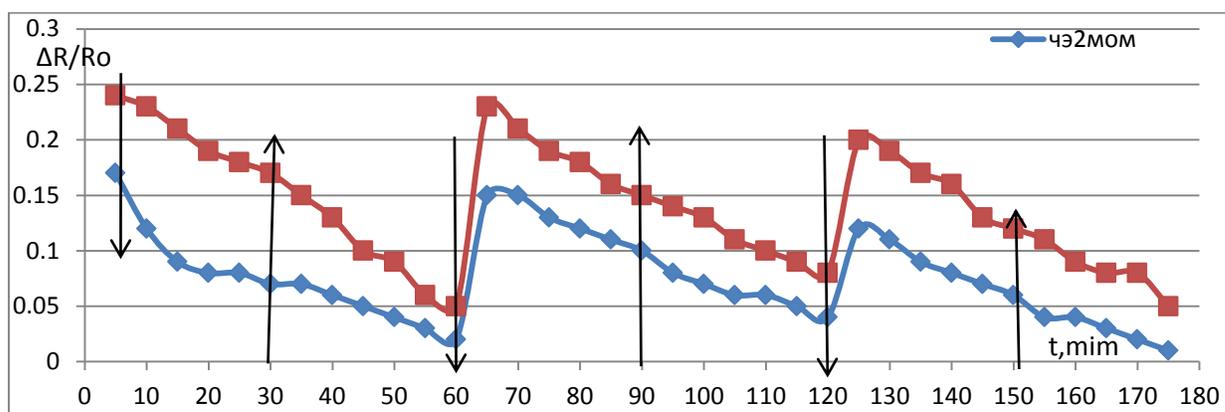


Рис. 3.10. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием фиолетового света расстояние от светодиода до пленки (6 мм)

На рис. 3.11. приведена усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров в зависимости от расстояний от светодиода до поверхности пленки SnO₂.

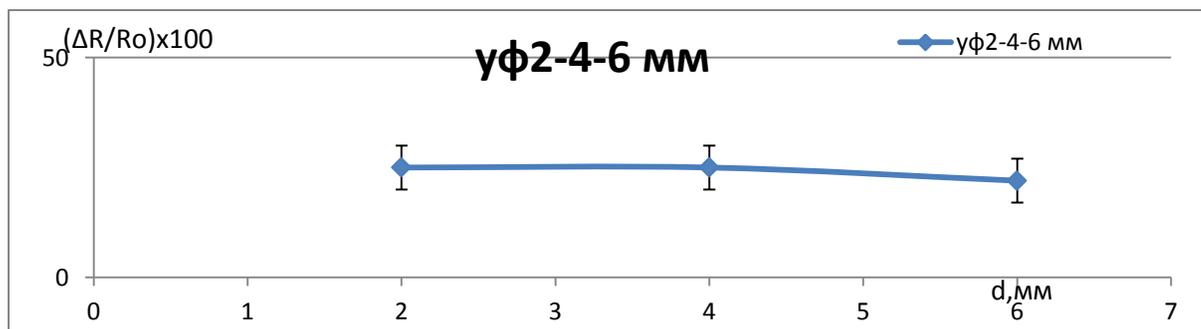


Рис. 3.11. Усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров от расстояния до фиолетового светодиода

Таким образом, воздействие света от фиолетового светодиода приводит к уменьшению электросопротивления сенсорных элементов в среднем на 25 %. В соответствии с энергией световых квантов действие света приводит к возбуждению электронов из валентной зоны полупроводника SnO₂ в зону проводимости (собственная фотопроводимость). В результате поглощения света сопротивление сенсора падает до минимального значения ($\tau_{1 \text{ эф}} \sim 5$ мин), а затем, начинает медленно расти, стремясь к исходному значению ($\tau_{2 \text{ эф}} \sim 25$ мин). Этот возврат величины сопротивления продолжается и после выключения света. Однако исходное значение $R_{\text{чЗ}}$ за обозримое время измерений не достигается это явление было названо в работе [64] эффект «памяти».

Форма кривой фотопроводимости, наблюдаемая в эксперименте, характерна для собственной фотопроводимости при наличии поверхностной рекомбинации [83]. Этот эффект в поликристаллических образцах может иметь большое значение. Малая зависимость величины фотоэффекта от интенсивности (расстояние до поверхности пленки SnO₂) маломощного источника света, также характерна для собственной фотопроводимости [50] в полупроводнике.

Результаты воздействия синего светодиода на электросопротивление датчика газов приведены на рис. 3.12 - 3.21. Светодиод расположен на расстояниях 2 - 6 мм от поверхности пленки SnO₂.

На рис. 3.14. показано относительное изменение сопротивления сенсора ($\Delta R / R_0$) под действием синего света. Видно, что наибольшие изменения на расстоянии 2 мм происходят при включении света и составляют величину $(25 \pm 5) \%$.

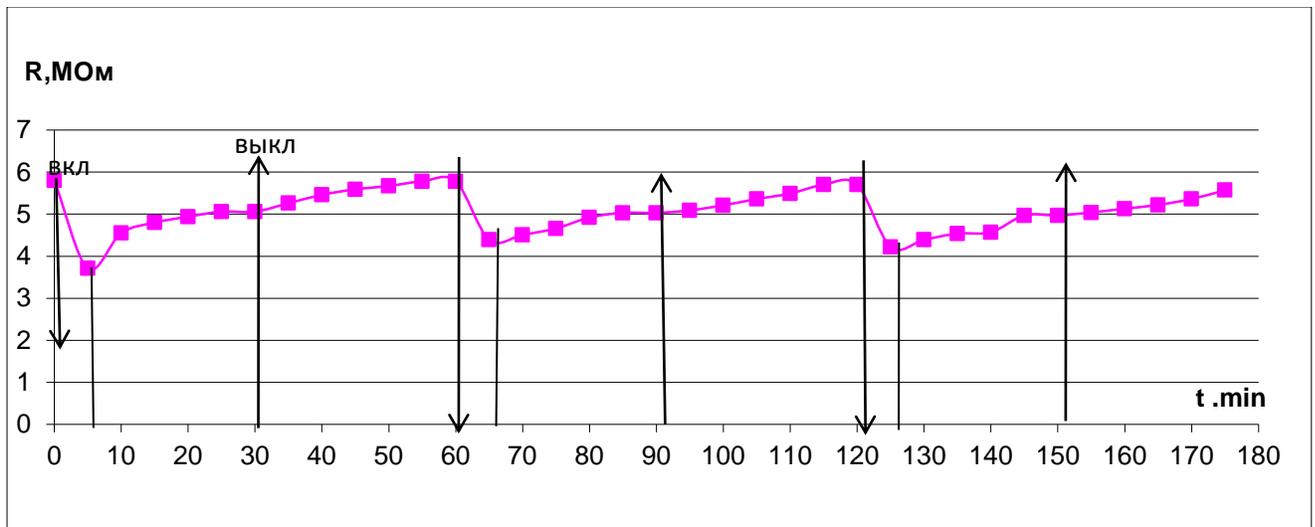


Рис. 3.12. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием синего света. Светодиод находится на расстоянии 2 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ1}}=5.8 \text{ МОм}$

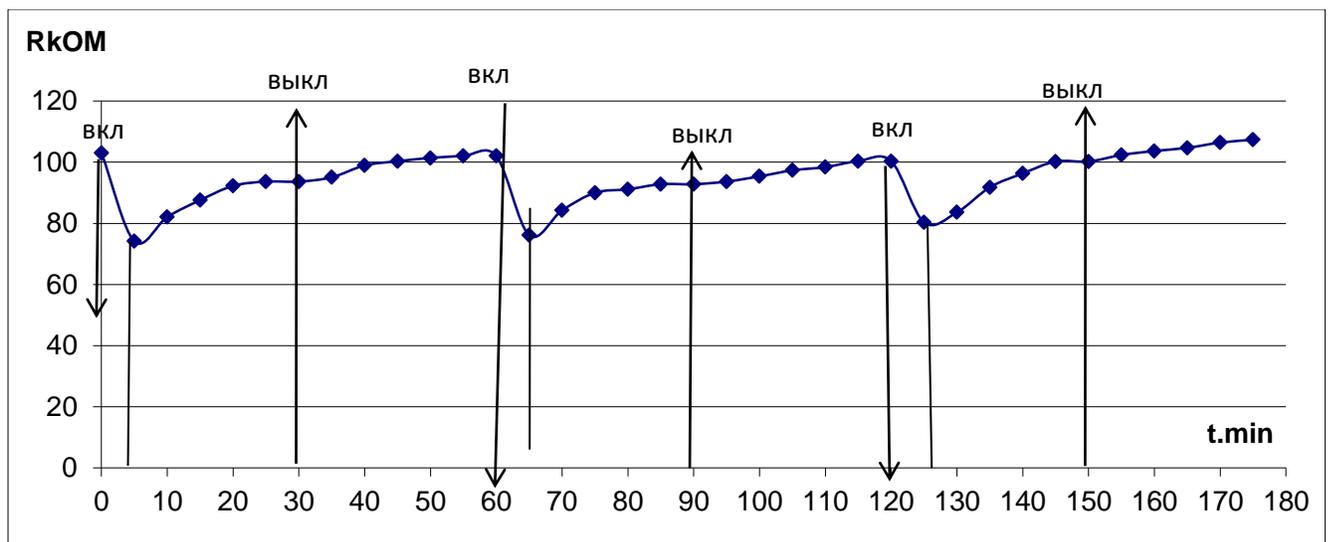


Рис. 3.13. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием синего света. Расстоянии от светодиода до пленки 2 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}}= 103.06 \text{ кОм}$

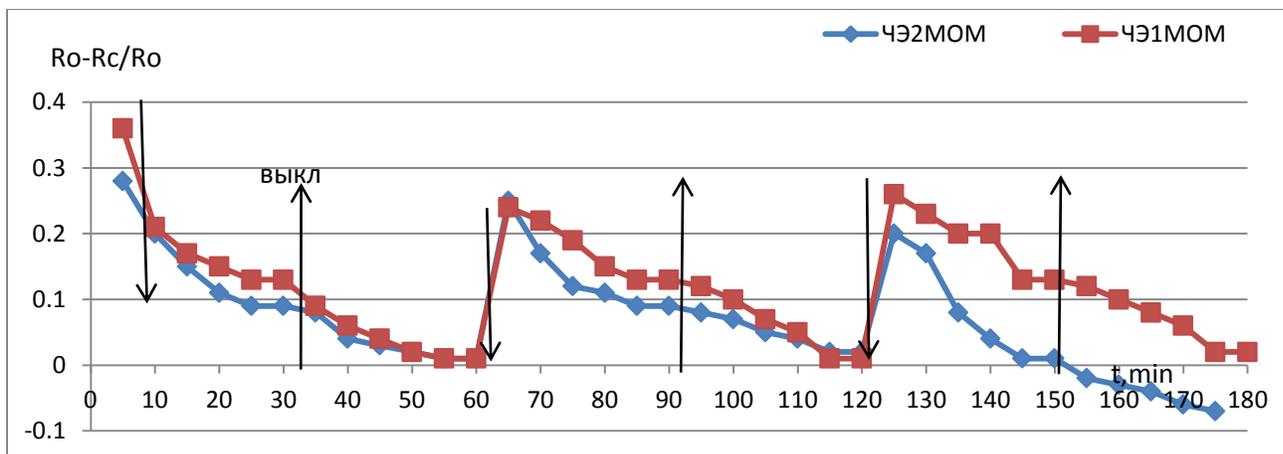


Рис. 3.14. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием синего света. Расстояние от светодиода (2 мм)

На рис. 3.15 и 3.16 показано изменение сопротивления сенсора под действием синего светодиода, расположенного на расстоянии 4 мм от поверхности датчика.

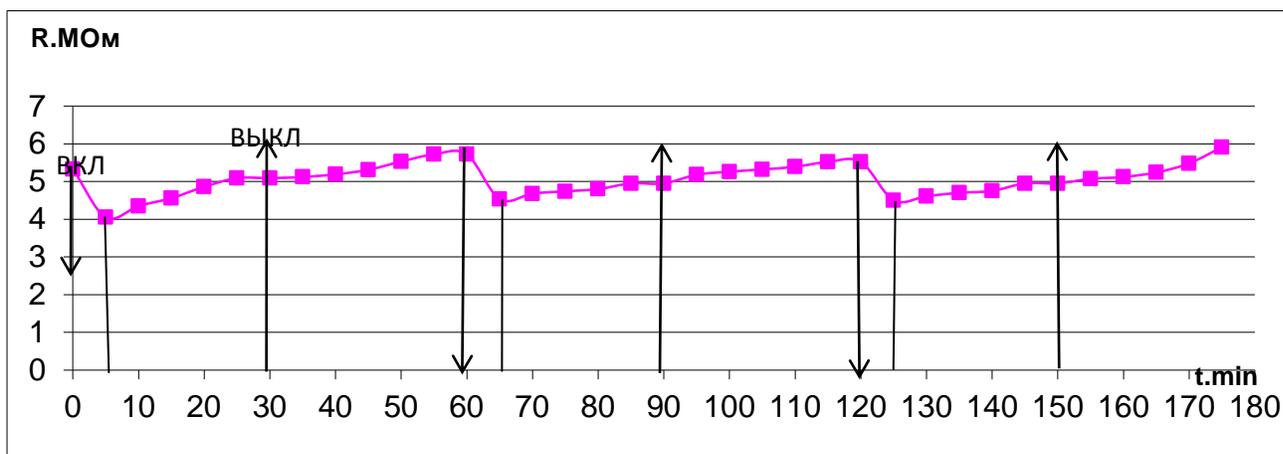


Рис. 3.15. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием синего света. Расстояние от светодиода до поверхности 4 мм. Исходное значение $R_{чэ1} = 5.33$ МОм

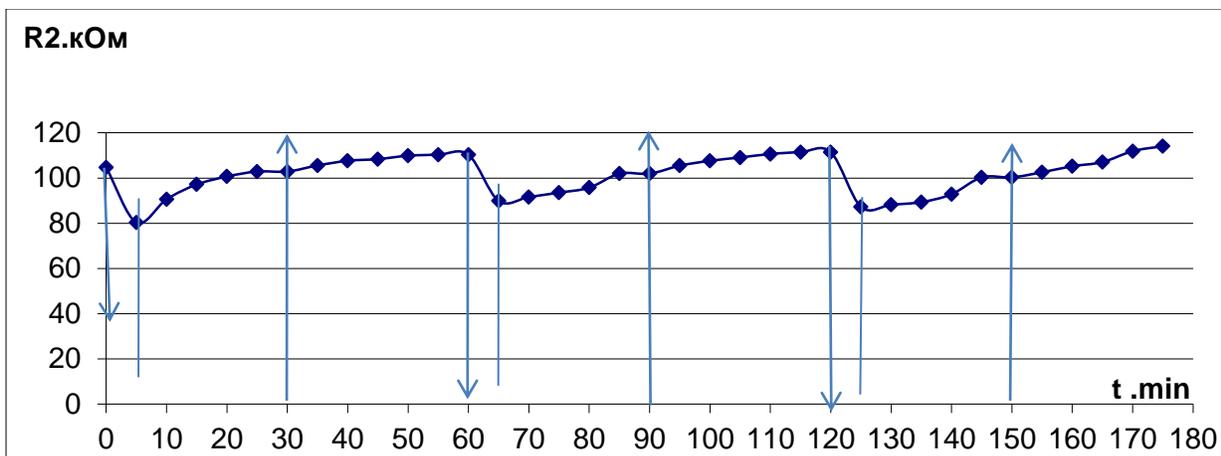


Рис. 3.16. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием синего света. Светодиод расположен на расстоянии 4 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}}=104.62$ кОм

На рис. 3.17 приведены относительные изменения сопротивлений пленок SnO_2 в процессе включения и выключения света. На расстоянии 4 мм от сенсора наибольшие изменения сопротивлений сенсора составляют $(21 \pm 4) \%$.

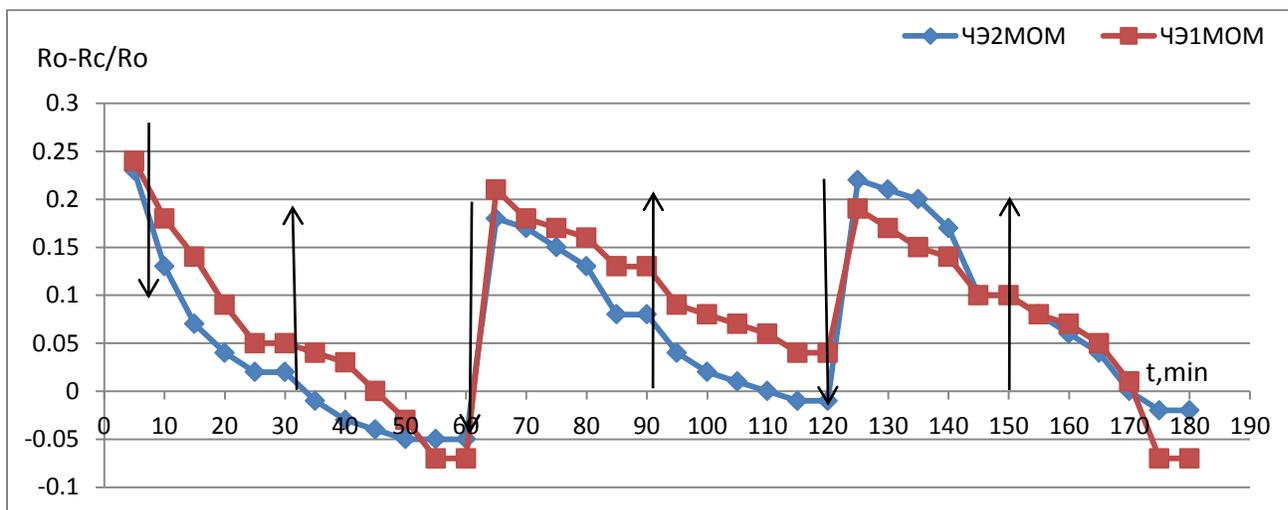


Рис. 3.17. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием синего света. Светодиод расположен на расстоянии 4 мм от сенсора.

На рис. 3.18 и 3.19 показано изменение сопротивления сенсора под действием синего светодиода, расположенного на расстоянии 6 мм от поверхности датчика.

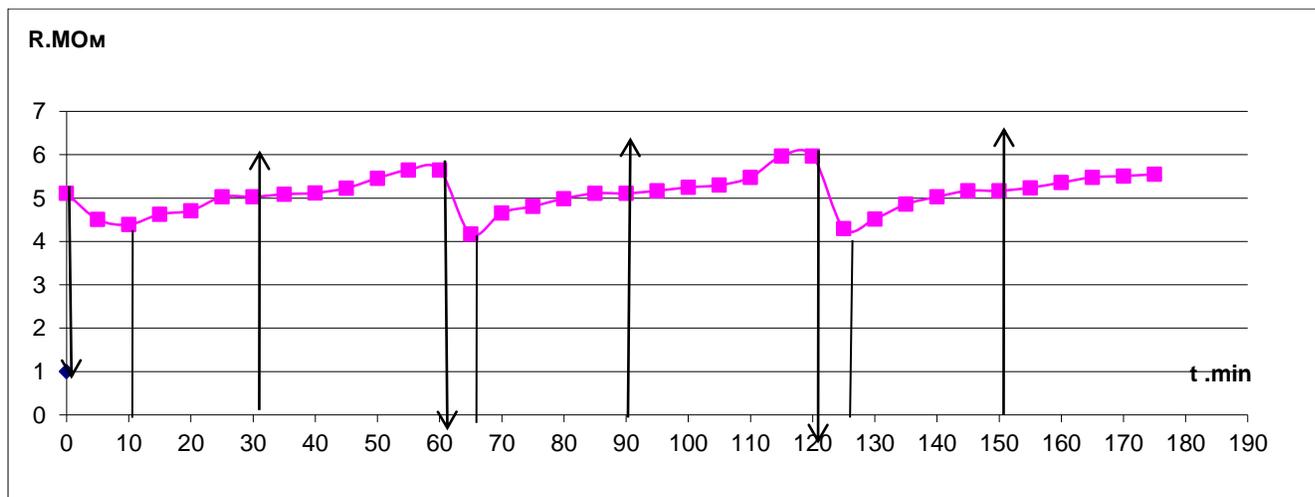


Рис. 3.18. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием синего света. Светодиод находится на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ1}} = 5.11$ МОм

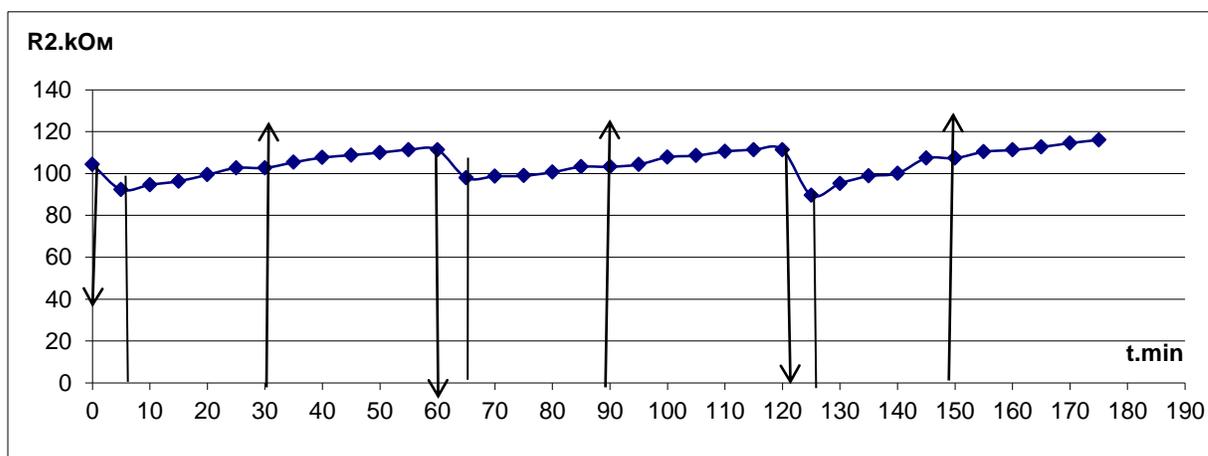


Рис. 3.19. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием синего света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}} = 104.34$ кОм

На рис. 3.20 приведены относительные изменения сопротивлений пленок SnO₂ в процессе включения и выключения света. На расстоянии 6 мм от сенсора наибольшие изменения сопротивлений сенсора составляют (15 ± 5) %.

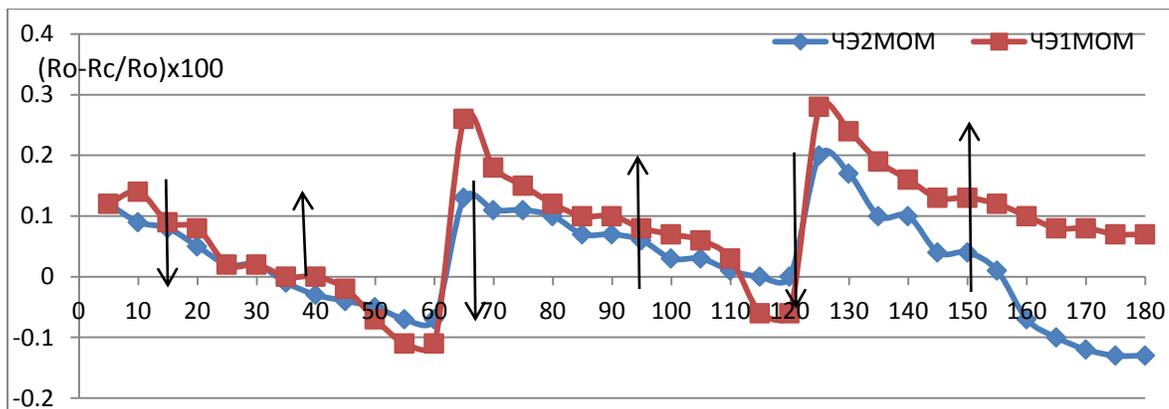


Рис. 3.20. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием синего света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм

На рис. 3.21. приведена усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров в зависимости от расстояний от светодиода до поверхности пленки SnO₂ сенсоров под действием синего света.

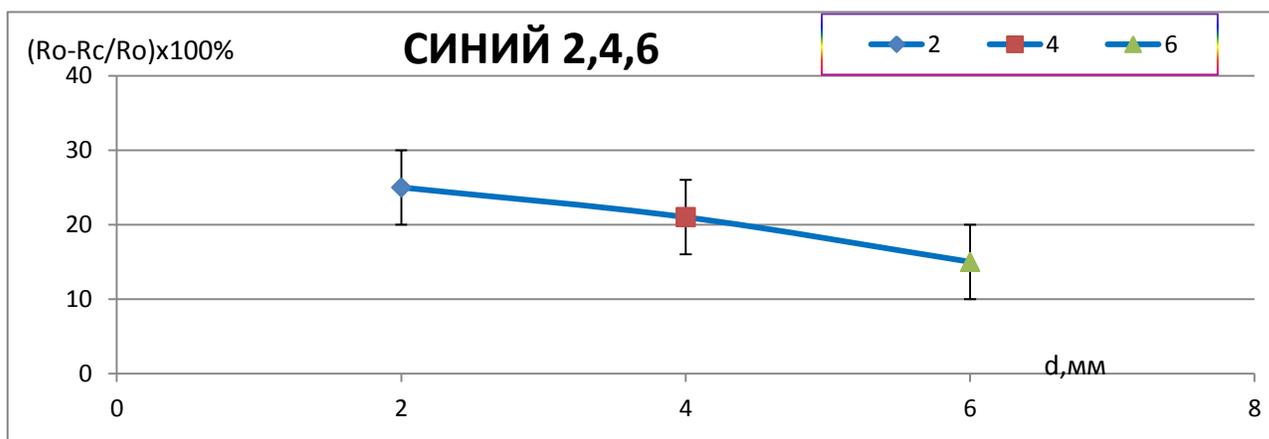


Рис. 3.21. Усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров под действием синего света от расстояний от светодиода

Влияние света синего светодиода на величину сопротивления сенсорного элемента своими характерными особенностями аналогично влиянию фиолетового света на датчики газов. Под действием синего света сопротивление сенсора вначале достигает своего минимального значения в течении 5 минут, а затем медленно возрастает. Этот процесс нарастания сопротивления не прекращается и после выключения света. На образцах, освещенных синим светом также сохраняется «эффект памяти». Все особенности изменений сопротивления под действием синего света, как и в случае фиолетового света, характерны для собственной фотопроводимости в образцах с поверхностной рекомбинацией неравновесных носителей зарядов. Средняя величина изменений относительных величин сопротивлений сенсора под действием синего света составляет $(20 \pm 5) \%$ и позволяет рекомендовать использование синих светодиодов для оптического стимулирования работы датчиков газа.

Результаты аналогичных экспериментов по влиянию зеленого светодиода на сопротивление сенсора приведены на рис. 3.22 - 3.31. На рис. 3.22 и 3.23 показано изменение сопротивления сенсора под действием зеленого светодиода, расположенного на расстоянии 2 мм от поверхности датчика.

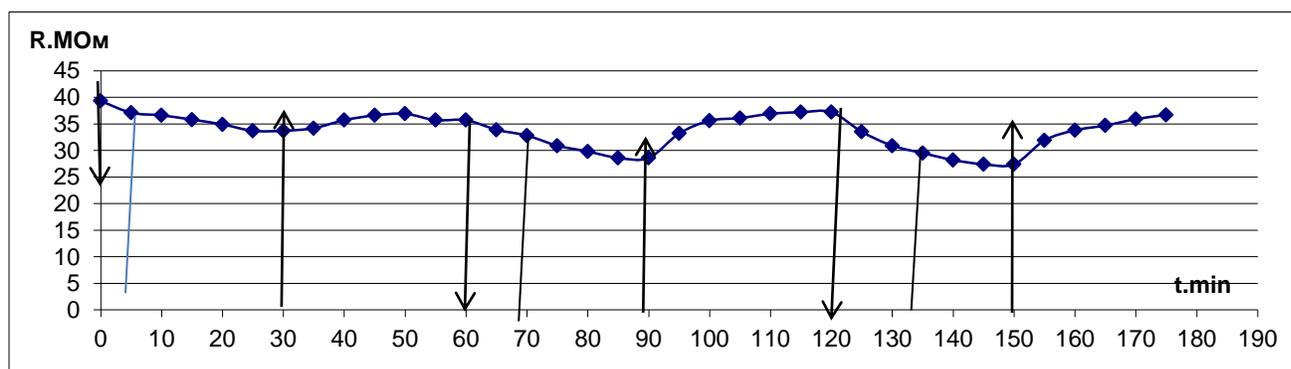


Рис. 3.22. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием зеленого света. Светодиод расположен на расстоянии 2 мм. Исходное значение $R_{\text{чЭ1}}=39.3$ МОм

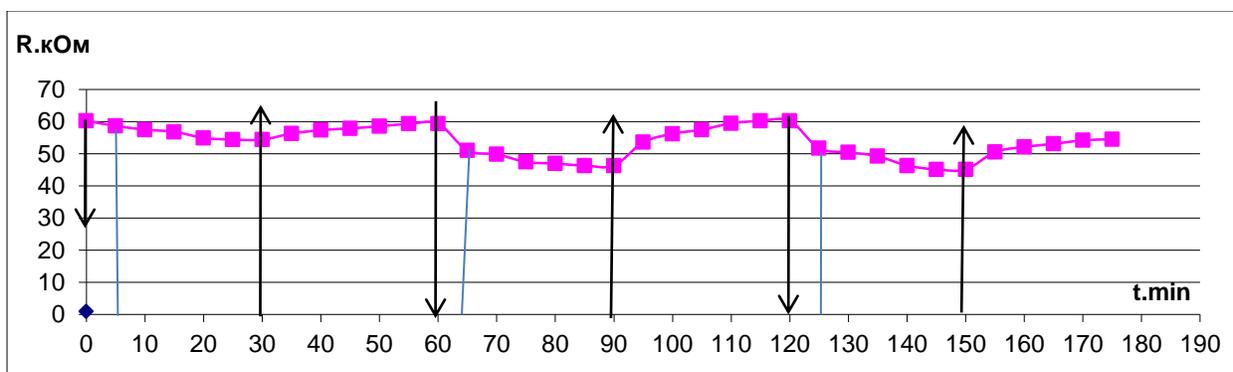


Рис. 3.23. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием зеленого света. Расстоянии до светодиода 2 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ2}} = 60.23 \text{ кОм}$

Характер изменений сопротивлений под действием зеленого света отличается от эффектов воздействия фиолетового и синего светодиодов: после включения света сопротивление сенсора непрерывно уменьшается вплоть до выключения света. Возможно, это является следствием монополярной генерации неравновесных носителей зарядов.

На рис. 3.24 приведены относительные изменения сопротивлений пленок SnO_2 в процессе включения и выключения света. На расстоянии 2 мм от сенсора наибольшие изменения сопротивления сенсора составляют $(20 \pm 5) \%$.

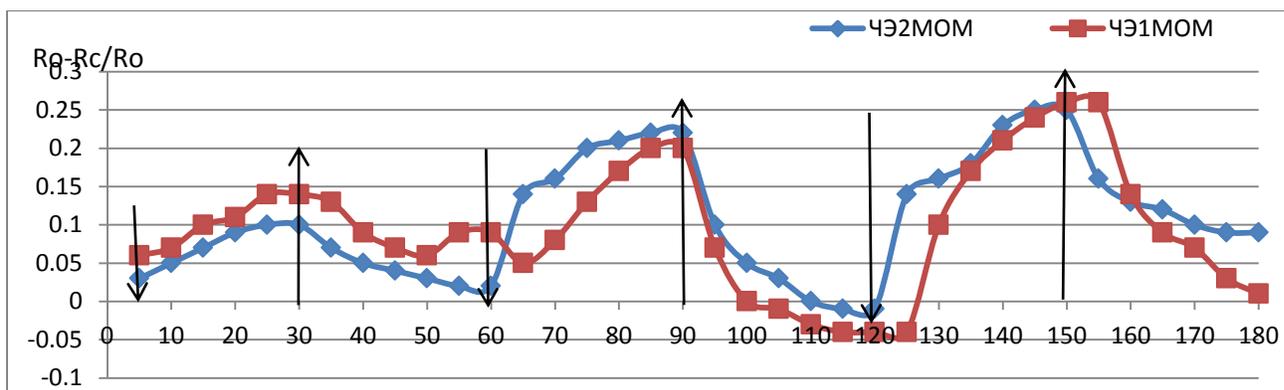


Рис. 3.24. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием зеленого света. Расстояние от светодиода 2 м

На рис. 3.25 и 3.26 показано изменение сопротивления сенсора под действием зеленого светодиода, расположенного на расстоянии 4 мм от поверхности датчика.

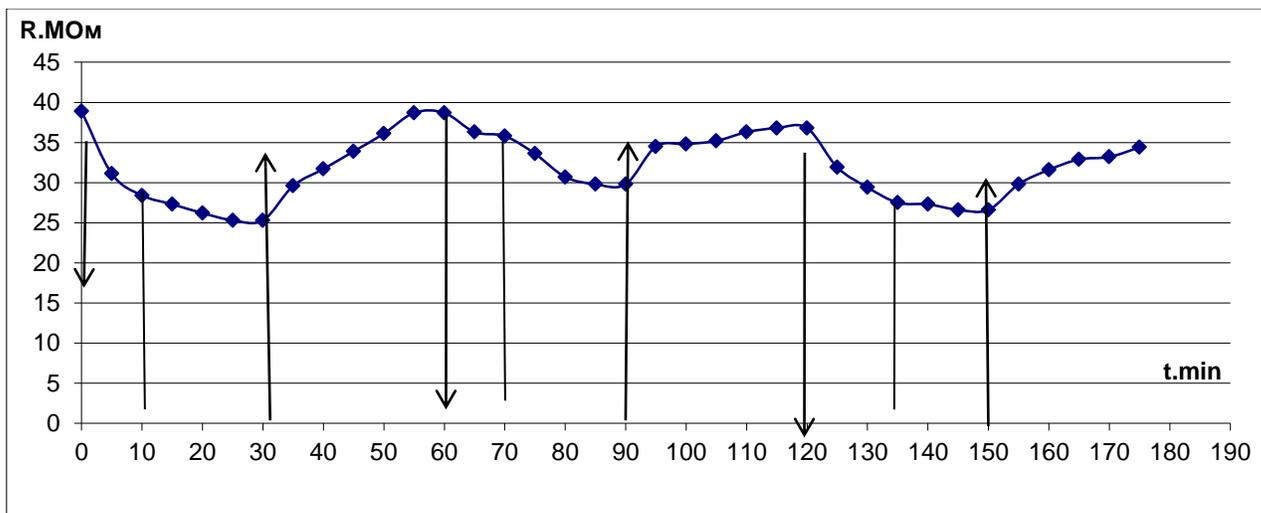


Рис. 3.25. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием зеленого света. Светодиод находится на расстоянии 4 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ1}} = 38.9$ МОм

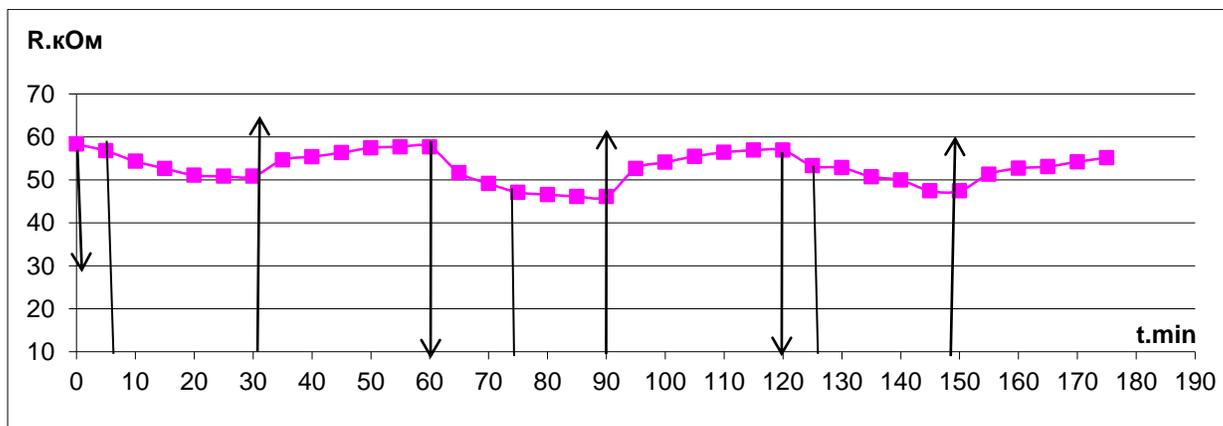


Рис. 3.26. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием зеленого света. Светодиод расположен на расстоянии 4 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}} = 58.33$ кОм

На рис. 3.27. показано относительное изменение сопротивления сенсора

$(\Delta R / R_0)$ под действием зеленого света. Видно, что наибольшие изменения при расположении светодиода на расстоянии 4 мм происходят через 30 мин после включения света и составляют величину $(20 \pm 5) \%$.

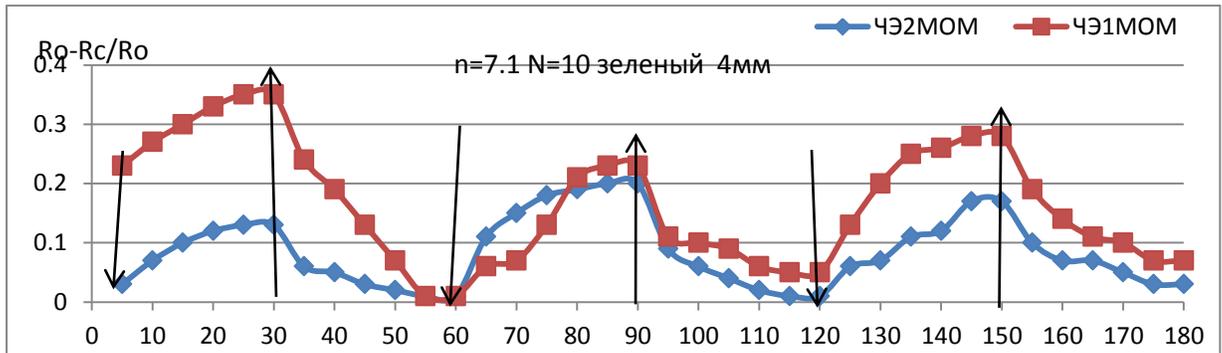


Рис. 3.27. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием зеленого света. Светодиод расположен на расстоянии (4 мм)

На рис. 3.28 и 3.29 показано изменение сопротивления сенсора под действием зеленого светодиода, расположенного на расстоянии 6 мм от поверхности датчика.

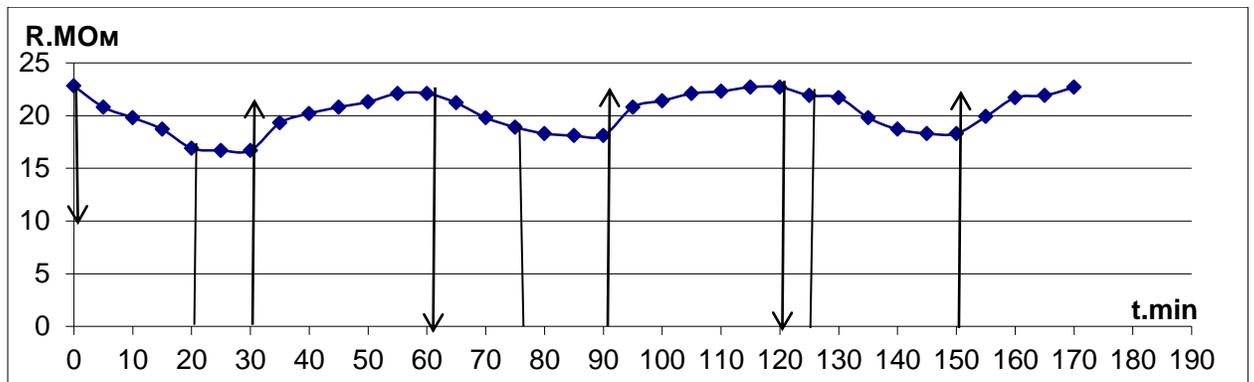


Рис. 3.28. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием зеленого света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ1}} = 22.8$ МОм

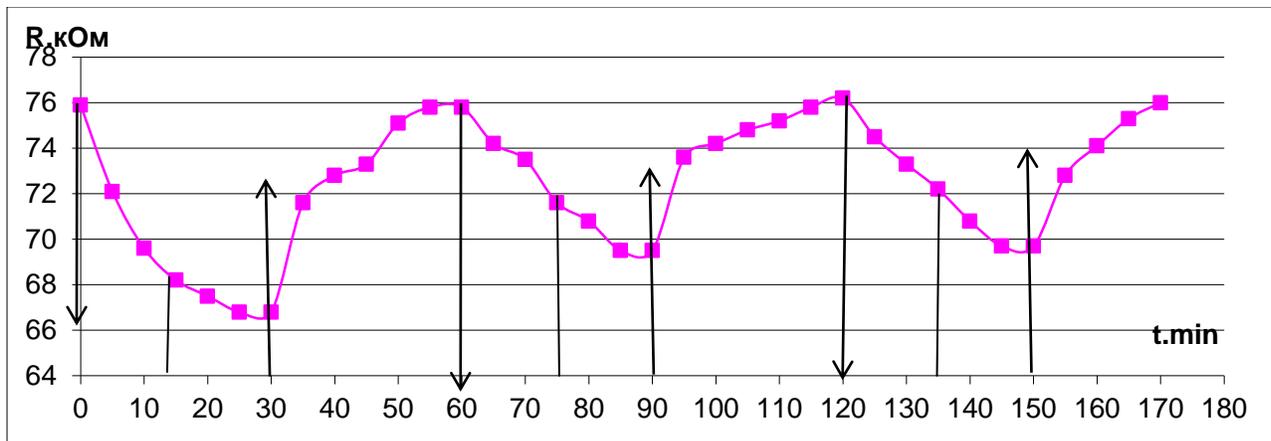


Рис. 3.29. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием зеленого света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ2}} = 75.9$ кОм

На рис. 3.30. показано относительное изменение сопротивления сенсора ($\Delta R / R_0$) под действием зеленого света. Видно, что наибольшие изменения при расположении светодиода на расстоянии 6 мм происходят через 30 мин после включения света и составляют величину $(12 \pm 5) \%$.

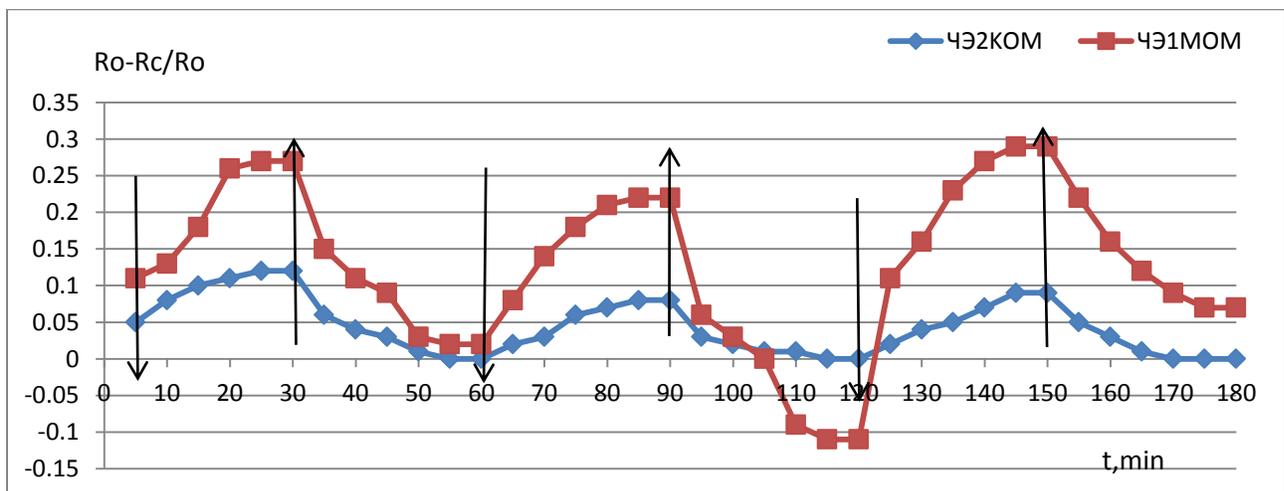


Рис. 3.30. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием зеленого света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм

На рис. 3.31 приведена усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров под действием зеленого света в зависимости от расстояний от светодиода до поверхности пленки SnO₂.

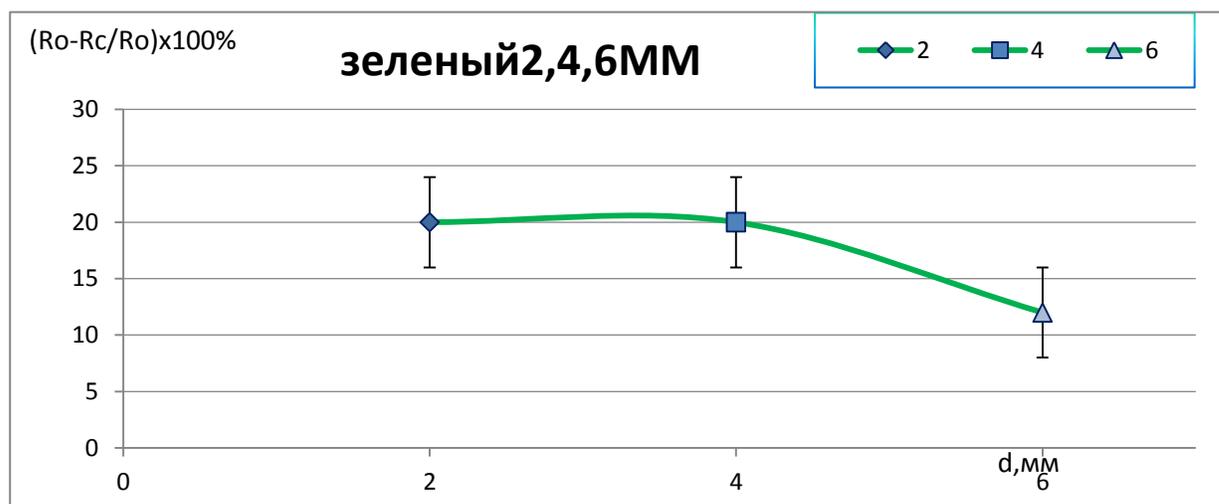


Рис. 3.31. Усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров под действием зеленого света от расстояний до светодиода

Энергия световых квантов зеленого светодиода недостаточна для возбуждения переходов электронов зона-зона, поэтому зеленый или красный свет могут привести к примесной фотопроводимости в SnO₂, в которой могут участвовать примесные состояния в запрещенной зоне например, вакансии кислорода и состояния поверхностных дефектов. Это проявляется в особенностях изменения сопротивления сенсора при освещении зеленым и красным светом, как на стадии включения света, так и на стадии его выключения. На примесный характер фотопроводимости указывает также меньшая величина фотоэффекта и заметная зависимость его от интенсивности (расстояние до сенсорной пленки) света. На расстояниях 4 - 6 мм фотоэффект составляет $(15 \div 10) \%$, что значительно меньше, чем для синего и фиолетового света.

Следует отметить, что характер изменений сопротивлений под воздействием синего и зеленого светодиодов различается. При включении зеленого света происходит непрерывный спад сопротивлений вплоть до момента выключения света. В тоже время под действием синего света сопротивление спадает до минимума за 5 мин, затем начинает медленно расти. Это может указывать на различие механизмов воздействия зеленого и синего света на пленку SnO₂. Участок наиболее быстрого изменения сопротивления под действием зеленого света, как и при воздействии синего, занимает около 5 мин. Однако, на графиках $R = f(t)$ отсутствуют особенности, характерные для проявлений собственной фотопроводимости с участием поверхностной рекомбинации неравновесных носителей зарядов.

На рис. 3.32 - 3.41 приведены результаты влияния излучения красного светодиода, расположенного на расстояниях 2 – 6 мм от поверхности, на сопротивление сенсора.

На рис. 3.32 и 3.33 показано изменение сопротивления сенсора под действием излучения красного светодиода, расположенного на расстоянии 2 мм от поверхности датчика.

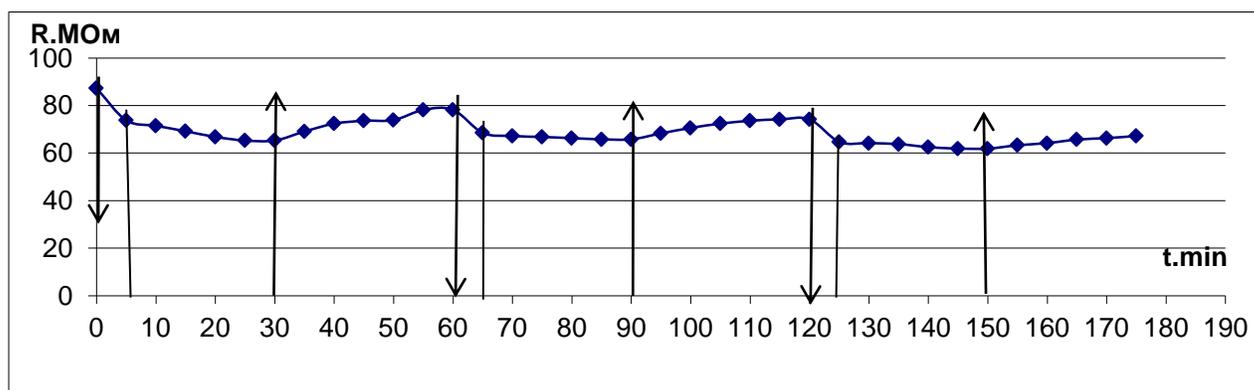


Рис. 3.32. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием красного света. Расстоянии до светодиода 2 мм. Исходное значение $R_{чэ1} = 87.3$ МОм

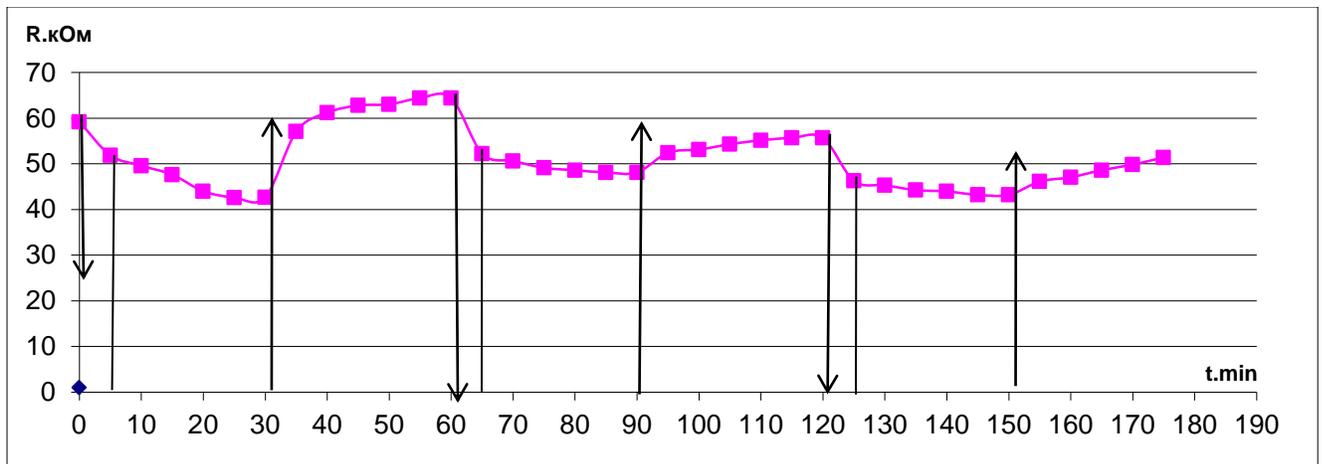


Рис. 3.33. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 2 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}} = 59.21$ кОм

На рис. 3.34. показано относительное изменение сопротивления сенсора ($\Delta R / R_0$) под действием красного света. Видно, что наибольшие изменения на расстоянии 2 мм от светодиода происходят через 30 мин после включения света и составляют величину $(20 \pm 5) \%$.

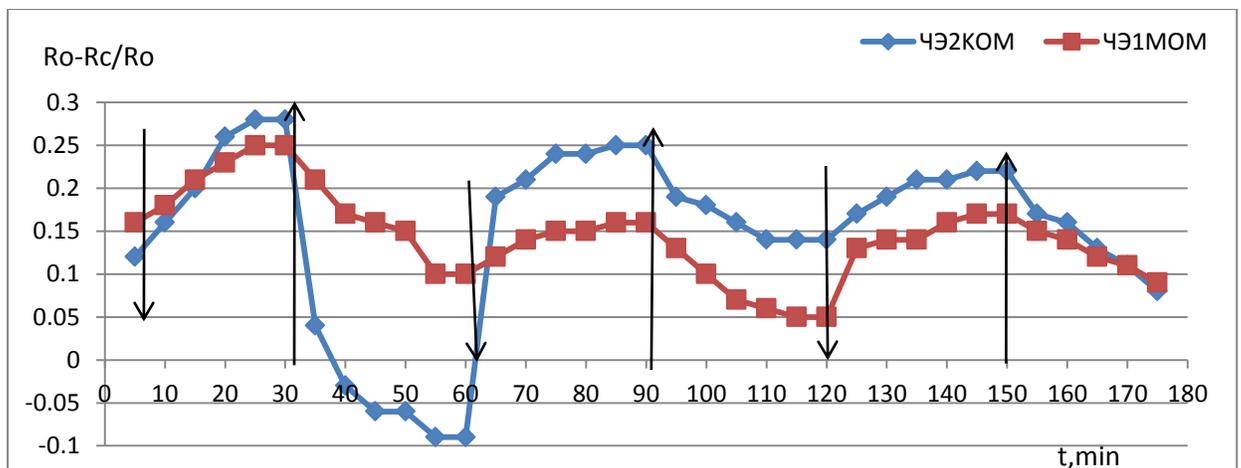


Рис. 3.34. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 2 мм

На рис. 3.35 и 3.36 показано изменение сопротивления сенсора под действием красного светодиода, расположенного на расстоянии 4 мм от поверхности датчика.

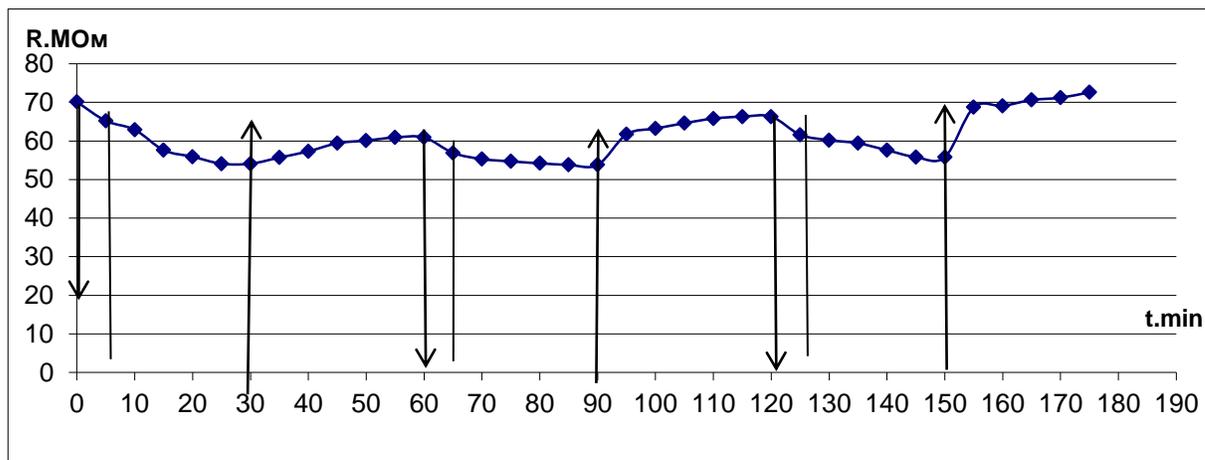


Рис. 3.35. Изменение сопротивление сенсора (ЧЭ1) под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 4 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ1}} = 70.1$ МОм

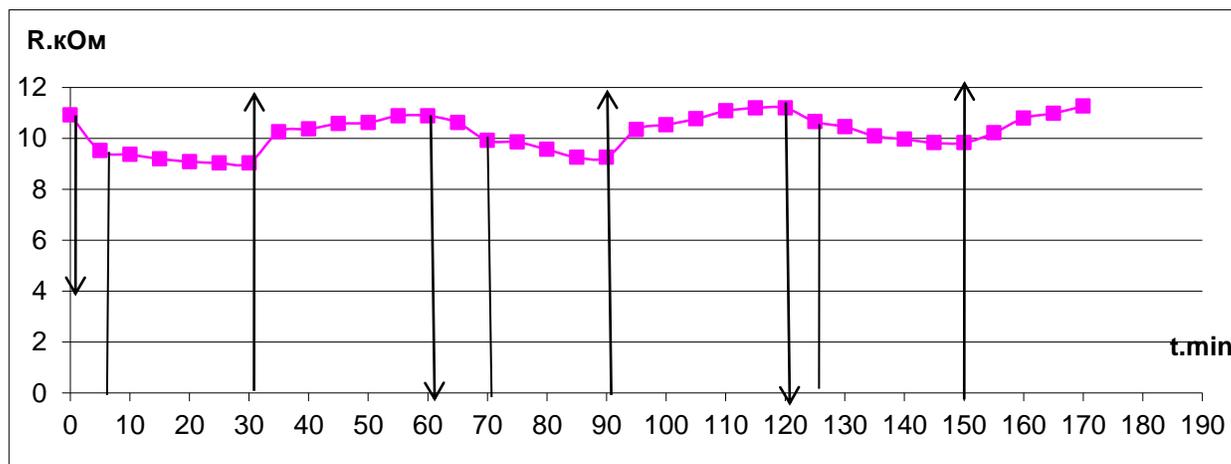


Рис. 3.36. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 4 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}} = 10.91$ кОм

На рис. 3.37. показано относительное изменение сопротивления сенсора ($\Delta R / R_0$) под действием красного света. Видно, что наибольшие изменения на расстоянии 4 мм происходят при включении света и составляют величину (13 ± 2) %.

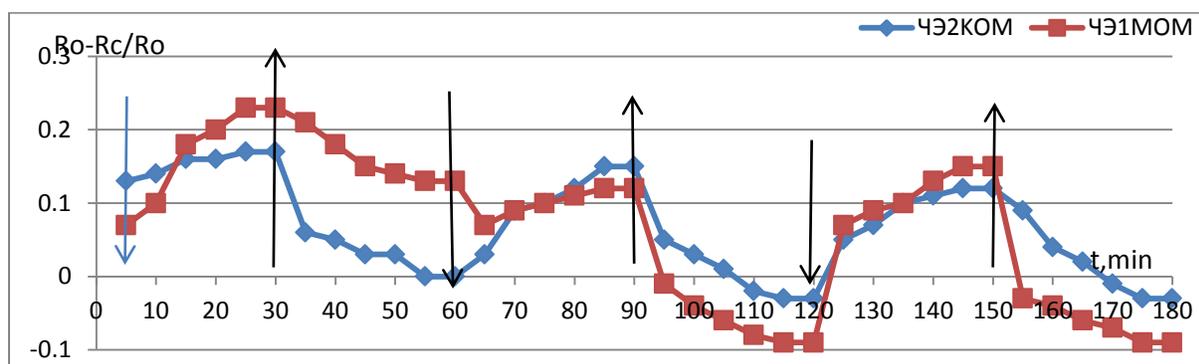


Рис. 3.37. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 4 мм

На рис. 3.38 и 3.39 показано изменение сопротивления сенсора под действием красного светодиода, расположенного на расстоянии 6 мм от поверхности датчика.

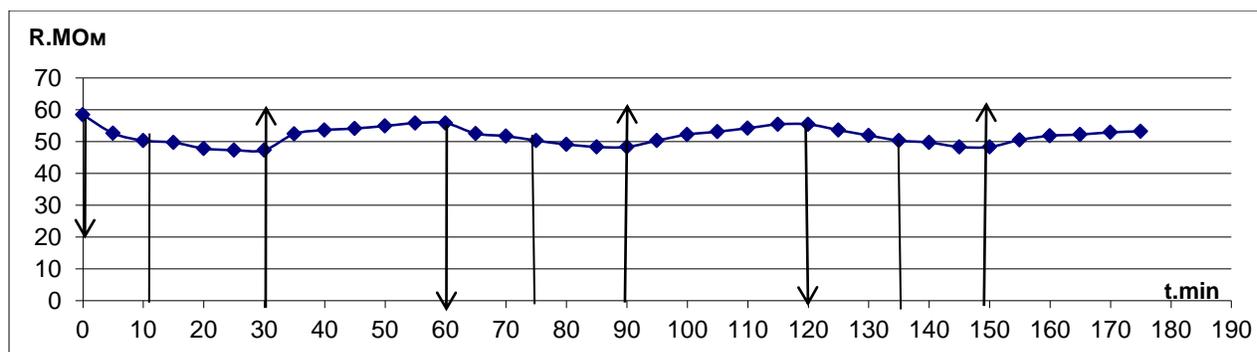


Рис. 3.38. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ1) под действием красного светодиода, расположенного на расстоянии 6 мм от поверхности датчика. Исходное значение $R_{\text{ЧЭ1}} = 58.4 \text{ МОм}$

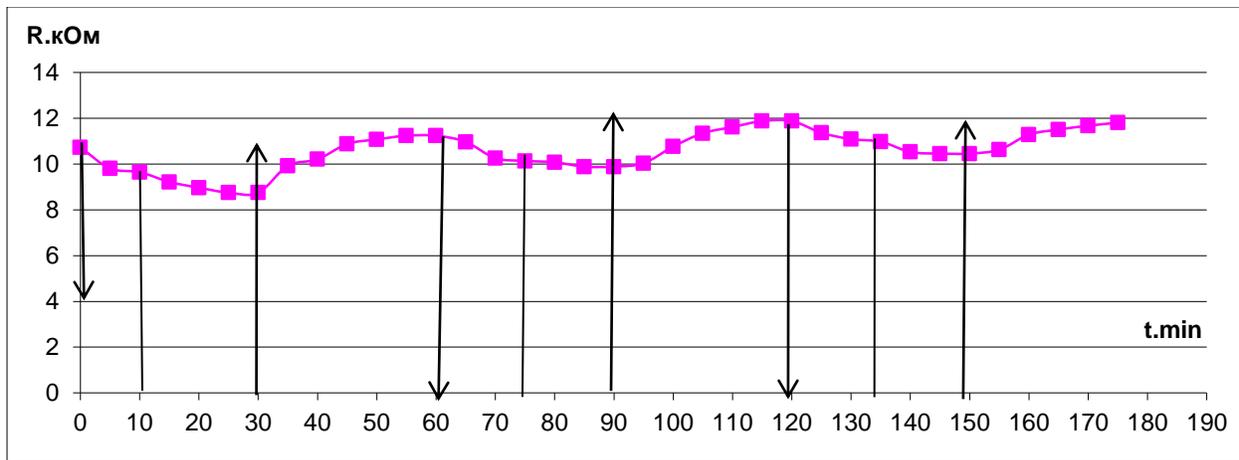


Рис. 3.39. Изменение сопротивления сенсора (ЧЭ2) под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм. Исходное значение $R_{\text{чэ2}} = 10.73$ кОм

На рис. 3.40. показано относительное изменение сопротивления сенсора ($\Delta R / R_0$) под действием красного света. Видно, что наибольшие изменения на расстоянии 6 мм происходят при включении света и составляют величину (12 ± 1) %.

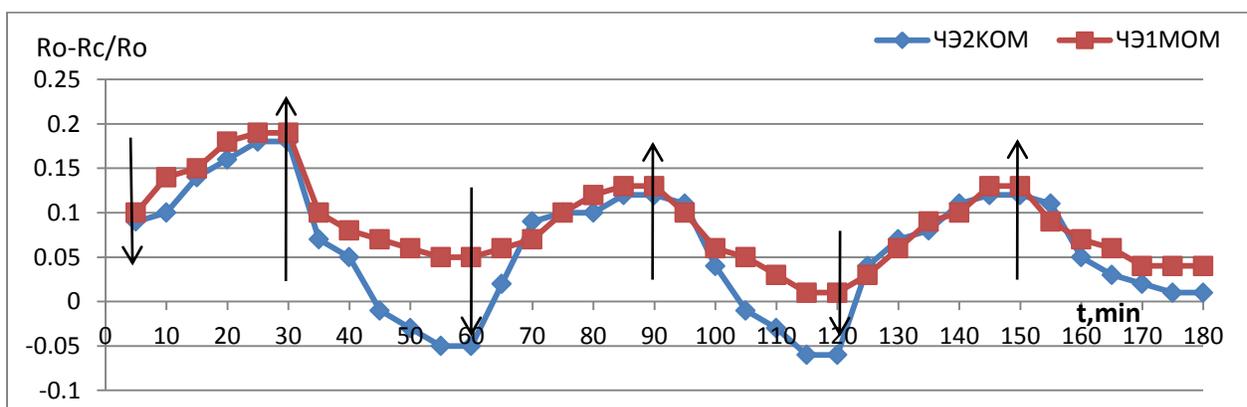


Рис. 3. 40. Относительные изменения сопротивлений сенсоров под действием красного света. Светодиод расположен на расстоянии 6 мм

На рис. 3.41. приведена усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров в зависимости от расстояний от светодиода до поверхности пленки SnO₂ сенсоров под действием красного света.

Характер изменения сопротивления под воздействием красного света такой же как и при воздействии зеленого света. Наибольшая величина относительного изменения сопротивления составляет порядка (20) %, и с увеличением расстояния от светодиода от 4 мм и 6 мм становится еще меньше.

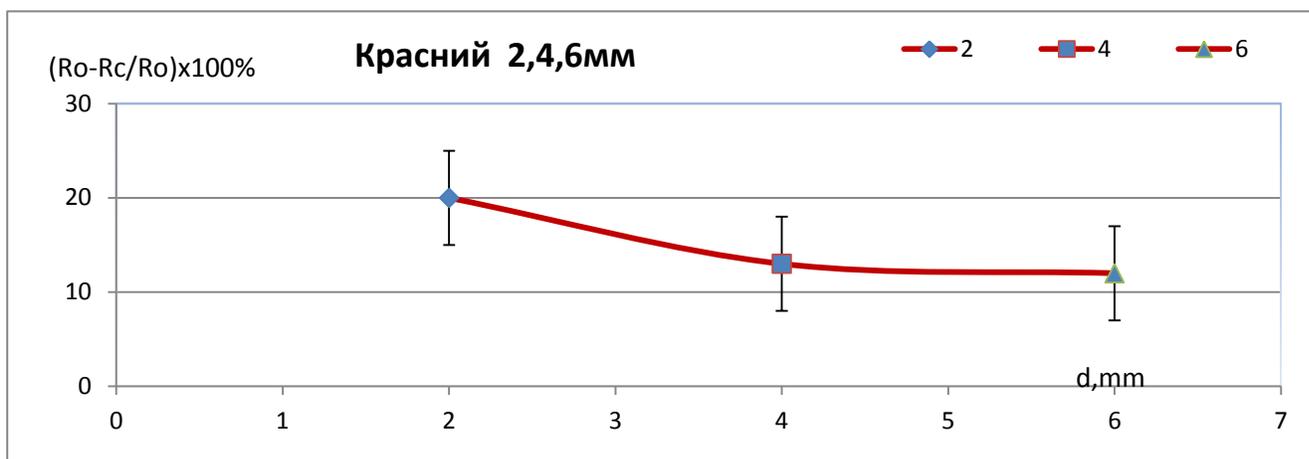


Рис. 3.41. Усредненная зависимость относительных изменений сопротивлений сенсоров под действием красного света от расстояний от светодиода до поверхности сенсора

В дальнейших исследованиях в основном использовалось воздействие фиолетового или синего света на расстоянии от сенсора 2 мм, так как фиолетовый и синий светодиоды оказывают наиболее сильное влияние на сопротивление пленки SnO₂.

В табл. 3.2. приведены длительности эффективных времен релаксации сопротивлений сенсоров при воздействии светодиодов различных длин волн. На

длительность эффективных времена релаксации сопротивления сенсоров влияние света не обнаружено.

Таблица 3.2

Эффективные времена релаксации сопротивлений сенсоров под действием светодиодов разного цвета на расстоянии 2 мм

Свет	$\tau_{1эф}$	$\tau_{2эф}$	$\tau_{3эф}$
Фиолетовый свет 407 нм 3,05 эВ	5 мин	25 мин	30 мин
Синий свет 458 нм 2,71 эВ	5 мин	25 мин	30 мин
Зеленый свет 526 нм 2,36 эВ	5мин	25 мин	30 мин
Красный свет 631 нм 1,97 эВ	5мин	25 мин	30 мин

Полученные экспериментальные результаты по изменению электросопротивлений датчиков газов под воздействием фиолетового, синего, зеленого и красного светодиодов не противоречат экспериментальным данным работы [68]. Анализ особенностей изменений сопротивлений при длительном воздействии света указывает на то, что освещение пленки SnO₂ фиолетовым и синим светодиодами приводит к сходным параметрам изменений сопротивлений. Также наблюдаются похожие воздействия зеленого и красного света на изменения сопротивлений датчика газов. Можно предположить, что фиолетовый и синий свет генерируют неравновесные носители путем переходов зона-зона и создают два типа неравновесных носителей – электроны и дырки. В то же время энергия зеленого и красного света не достаточна для возбуждения межзонных переходов и, вероятнее всего, их воздействие возбуждает переходы электронов в зону проводимости из системы поверхностных состояний и примесных уровней

вакансий кислорода, лежащих в запрещенной зоне полупроводника. Поэтому при примерно одинаковой мощности светодиодов эффект воздействия фиолетового и синего цветов заметно превосходит эффект воздействия зеленого и красного цветов. Так как наибольший эффект воздействия наблюдался на расстоянии 2 мм от светодиода до пленки SnO_2 , в дальнейшем все эксперименты выполнялись на расстояниях 2 мм.

Зонная структура сенсорной пленки SnO_2 и схема возможных оптических переходов приведены на рис. 3.42.

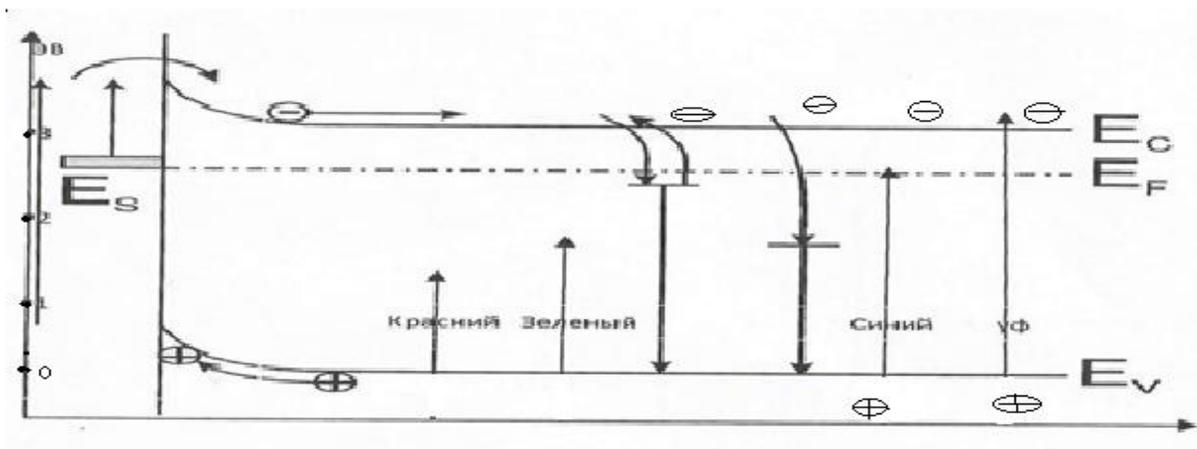


Рис. 3.42. Схема оптических переходов в пленке SnO_2 при взаимодействии с излучением светодиодов

Так как датчик газов изготавливался по микроэлектронной технологии с использованием метода реактивного магнетронного напыления газочувствительной пленки SnO_2 , её структура может иметь отклонения от стехиометрии, содержать высокую концентрацию вакансий кислорода и других дефектов и характеризоваться шириной запрещенной зоны не более 3эВ [8, 9]. Поэтому собственные оптические переходы могут стимулироваться не только фиолетовым светом $E = 3,05$ эВ, но и синим $E = 2,71$ эВ, что косвенно подтверждается сходным

поведением сопротивлений сенсоров под воздействием фиолетового и синего светодиодов. Оптическое возбуждение собственных переходов электронов не исключает возможностей примесной монополярной световой генерации диодами фиолетового и синего света.

Энергия квантов зеленого ($E = 2,36$ эВ) и красного ($E = 1,97$ эВ) светодиодов не достаточна для возбуждения переходов зона-зона. Однако, известно [11], что вакансии кислорода в пленке SnO_2 создают не менее двух донорных уровней, соответствующих их разным зарядовым состояниям. Один из них находится на расстоянии $0,15 - 0,2$ эВ, а другой на глубине около $0,5$ эВ от дна зоны проводимости. Концентрация их довольно велика (порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и они могут служить источниками неравновесных носителей при оптическом возбуждении зеленым и красным светодиодами.

3.2. Влияние паров газов-восстановителей при комнатной температуре на электросопротивление чувствительного элемента датчика газов на основе пленок SnO_2

Как известно [1], при помещении датчика газов в воздушную среду, содержащую примеси газа – восстановителя (этиловый спирт, ацетон, аммиак и др.), электросопротивление чувствительного элемента, состоящего из пленки SnO_2 , уменьшается. Уменьшение сопротивления происходит пропорционально величине концентрации газа – восстановителя и этот факт служит основанием для измерения газовой чувствительности сенсорных элементов.

В данном разделе приведены результаты исследований при комнатной температуре газовой чувствительности датчиков. Методика определения газового отклика $S = \frac{R_B}{R_G}$ описана в главе 2. Перед началом измерений датчики отжигались

на воздухе при температуре порядка 450 °С для десорбции газов и стабилизации сопротивления чувствительного элемента. Методика составления газовых смесей с воздухом также описана в главе 2.

Исследовалось влияние паров различных веществ на электросопротивление чувствительных элементов датчиков газов, изготовленных по микроэлектронной технологии, содержащих один нагреватель и два чувствительных элемента на основе пленки SnO₂. Кремниевая подложка в данной конструкции имеет размеры 1,0 × 1,0 × 0,12 мм. Толщина газочувствительной пленки 250 нм [72].

Газовая чувствительность S_g определялась, как отношение сопротивления пленки на воздухе (R_B) к сопротивлению пленки при напуске в измерительную камеру объемом 10 литров известной концентрации исследуемого газа (R_G): $S_g = R_B / R_G$ [89]. Сопротивление пленок измерялось мультиметрами фирмы Mastech серии MY64. Концентрация газообразного вещества, определялась методом контролируемого разбавления. В основу его положено уравнение Менделеева-Клапейрона, а именно пересчет концентрации вещества из жидкого состояния в газообразное [78].

Исследовалось влияние паров аммиака, воды, этилового спирта, ацетона с концентрациями 500 - 10000 ppm в воздухе на электросопротивление чувствительных элементов датчиков газов при комнатной температуре. Газовый отклик на пары этилового спирта и ацетона при комнатной температуре при указанных концентрациях не был обнаружен.

Процесс взаимодействия паров воды при температуре 21 °С с поверхностью пленки SnO₂ занимает несколько минут, в течение которых сопротивление чувствительного элемента уменьшается, достигая минимального значения. Отношение величины исходного сопротивления к минимальному сопротивлению образцов будет характеризовать газовый отклик сенсора при данной концентрации паров воды. После каждого эксперимента образцы

отжигались при температуре 450°C для удаления молекул воды с поверхности пленки SnO₂. Измерение газового отклика выполнялись в интервале концентраций (1000 - 10000) ppm H₂O в воздухе, что соответствует значениям относительной влажности с точностью ± 1 % : 56 % - 1000 ppm, 74 % - 3000 ppm, 82 % - 5000 ppm, 94 % - 10000 ppm.

Предварительные исследования показали, что при концентрациях паров воды менее 3000 ppm устойчивый отклик датчика газов при комнатной температуре отсутствует, т.е. влажность воздуха менее 75 % на электросопротивление пленок SnO₂ при комнатной температуре не влияет.

На рис. 3.43 показано изменение сопротивления чувствительного элемента в парах воды (3000 ppm) при комнатной температуре в зависимости от времени. Стрелками отмечено время закрытия (↓) и открытия (↑) измерительной камеры. Время уменьшения электросопротивления до минимального значения под влиянием паров воды занимает около 5 минут, а затем сопротивление постепенно релаксирует к исходному значению (около 10 минут). Релаксация сопротивления может быть обусловлена насыщением поверхностных состояний и частичной десорбцией молекул воды. Величина газового отклика $S = R_B / R_{\Gamma} = 1.72$ отн.ед.

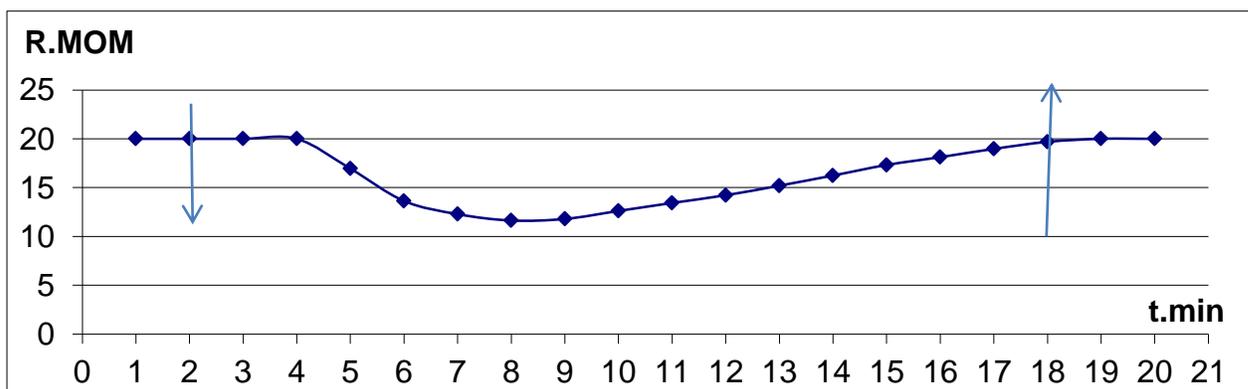


Рис. 3.43. Изменение сопротивления чувствительного элемента в парах воды 3000 ppm (относительная влажность 74 %) при комнатной температуре

При увеличении концентрации паров воды до 5000 ppm (относительная влажность 82 %) характер изменения сопротивления датчика меняется (рис. 3.44). Время уменьшения сопротивления до минимального значения составляет около 2 минуты, затем достигается насыщение сопротивления, и его релаксация к исходному значению происходит только после снятия герметичного колпака.

При концентрации паров воды в воздухе 5000 ppm (относительная влажность 82 %) сенсор проявляет чувствительность, равную $S_1 = 20/7,43 = 2,69$ отн.ед. После 23 минут эксперимента поверхность полупроводника насыщается водой, и сопротивление начинает расти.

Аналогичные явления наблюдаются и в парах воды с концентрацией 10000 ppm, (относительная влажность 94 %). При концентрации паров воды в воздухе 10000 ppm сенсор проявляет чувствительность равную $S_1 = 20/3,29 = 6,07$ отн.ед. После 37 минут эксперимента поверхность полупроводника насыщена водой. и сопротивление начинает расти. Весь процесс взаимодействия занимает примерно 132 минуты. Длительность достижения наименьшего значения сопротивления $\tau_{1эф}$ составляет порядка 20 минут, медленной релаксации $\tau_{2эф} = 30$ мин и релаксации до возвращения к исходным значениям $\tau_{3эф} = 80$ мин.

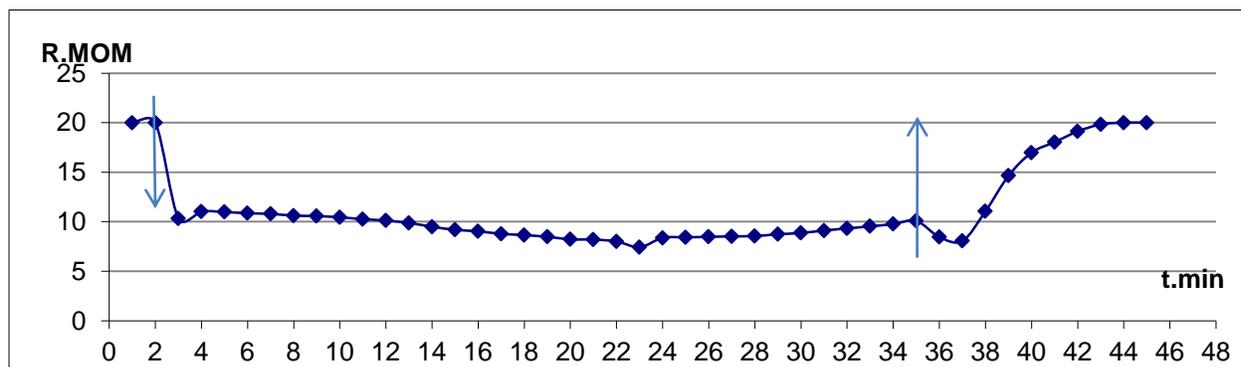


Рис. 3.44. Изменение сопротивления чувствительного элемента в парах воды 5000 ppm (относительная влажность 82 %) при комнатной температуре.

Зависимость отклика датчика от концентрации паров воды в воздухе при комнатной температуре показана на рис. 3.45. Максимальное значение отклика составляет $S = 6$ отн.ед. при концентрации паров воды 10000 ppm, (относительная влажность 94 %), что соответствует 1 % объемного содержания воды в воздухе.

Таким образом, исследованные датчики могут использоваться для определения влажности воздуха более 75 % при комнатной температуре.

Характер изменения сопротивления пленок SnO_2 под воздействием паров 10 % водного раствора аммиака при комнатной температуре сходен с воздействием паров воды, однако проявляется гораздо сильнее.

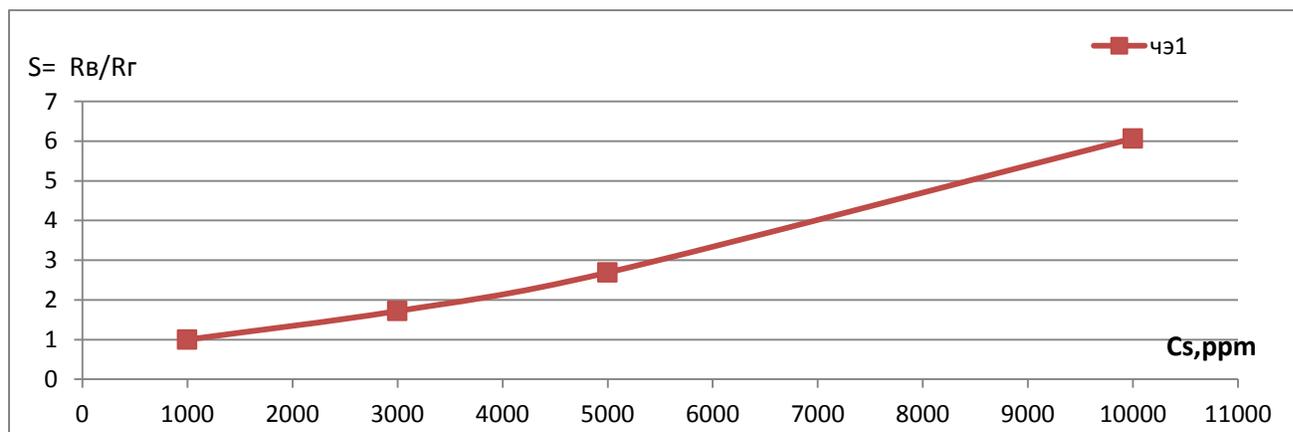


Рис. 3.45. Зависимость отклика датчика от концентрации паров воды в воздухе при комнатной температуре

Исследовалось влияние паров аммиака с концентрацией 500 - 10000 ppm на сопротивление сенсоров датчиков газов. Сопротивление сенсора начинает изменяться при концентрации паров аммиака в воздухе 1000 ppm, рис. 3.46.

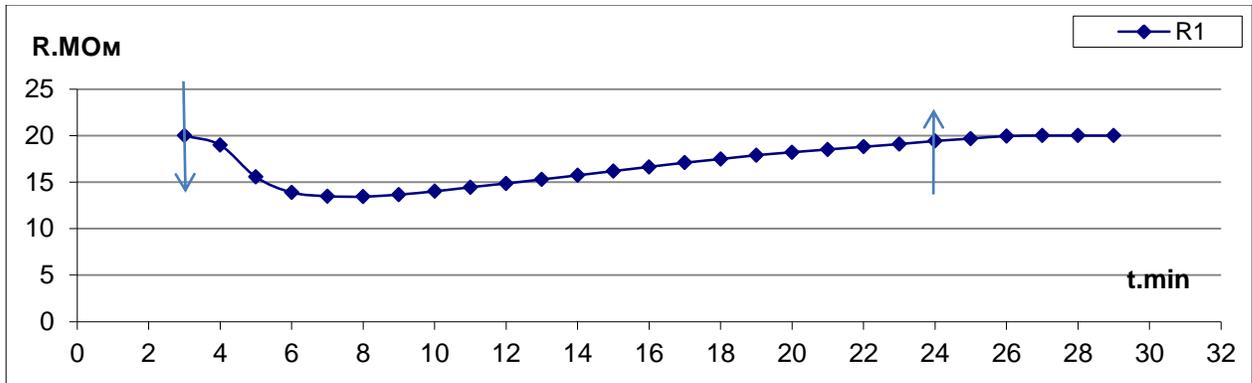


Рис. 3.46. Изменение сопротивления чувствительного элемента в парах аммиака 1000 ppm при комнатной температуре.

При этом проявляется чувствительность, равная $S_1=20/13,44=1,48$ отн.ед. после 7 минут эксперимента поверхность полупроводника насыщена аммиаком и сопротивление начинает расти. Процесс взаимодействия занимает примерно 30 минут. Длительность достижения наименьшего значения сопротивления $\tau_{1эф}$ составляет порядка 5 минут, медленной релаксации $\tau_{2эф} = 10$ мин и релаксации до возвращения к исходным значениям $\tau_{3эф} = 15$ мин.

На рис. 3.47 показано изменение сопротивления чувствительного элемента в парах аммиака 3000 ppm при комнатной температуре.

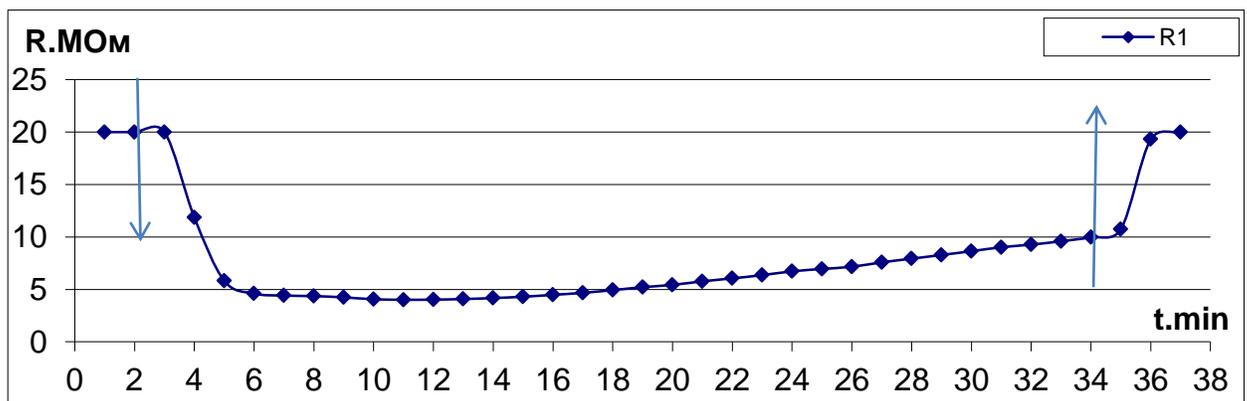


Рис. 3.47. Изменение сопротивления чувствительного элемента в парах аммиака 3000 ppm при комнатной температуре.

При концентраций паров аммиака в воздухе 3000 ppm чувствительность равна $S_1=20/4,01=4,98$ отн.ед. После 11 минут эксперимента поверхность полупроводника насыщается аммиаком и сопротивление начинает расти. Процесс взаимодействия занимает примерно 38 минут. Длительность достижения наименьшего значения сопротивления $\tau_{1эф}$ составляет порядка 5 минут, медленной релаксации $\tau_{2эф} = 10$ мин и релаксации до возвращения к исходным значениям $\tau_{3эф} = 20$ мин.

Изменение сопротивления чувствительного элемента в парах аммиака 5000 ppm при комнатной температуре приведено на рис. 3.48.

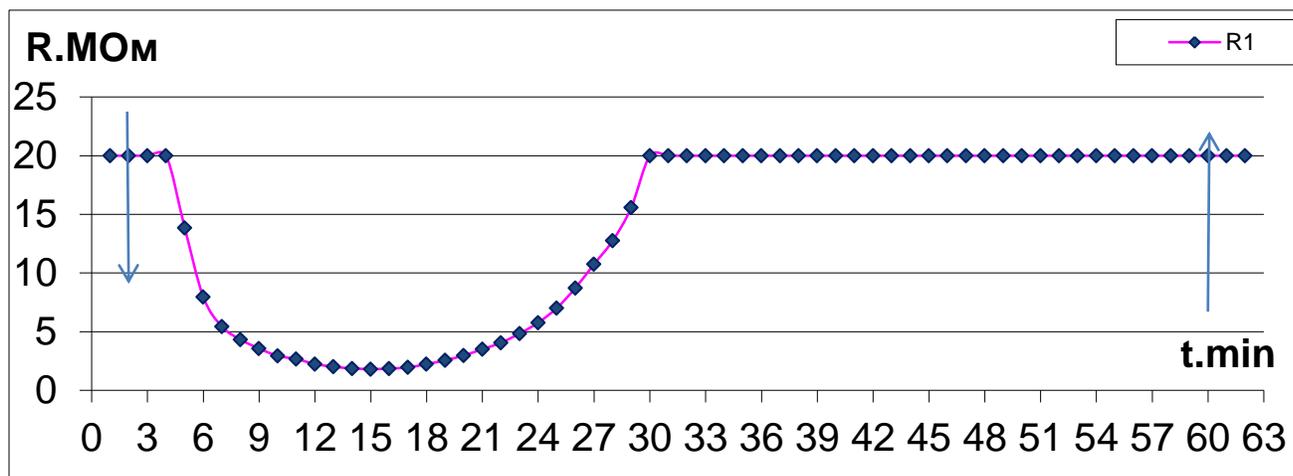


Рис. 3.48. Изменение сопротивления чувствительного элемента в парах аммиака 5000 ppm при комнатной температуре.

При концентраций паров аммиака в воздухе 5000 ppm датчик имеет чувствительность, равную $S_1=20/1,81=11,04$ отн.ед. После 15 минут эксперимента поверхность полупроводника насыщается аммиаком и сопротивление начинает расти и достигает исходного значения через 30 минут. Длительность достижения наименьшего значения сопротивления $\tau_{1эф}$ составляет порядка 10 минут, медленной

релаксации $\tau_{2эф} = 20$ мин и релаксации до возвращения к исходным значениям $\tau_{3эф} = 35$ мин.

На рис. 3.49 показана зависимость отклика датчика от концентрации аммиака 500 - 5000 ppm при комнатной температуре. Наибольшая величина газового отклика составляет 11 единиц и достигается при 5000 ppm аммиака в воздухе при комнатной температуре.

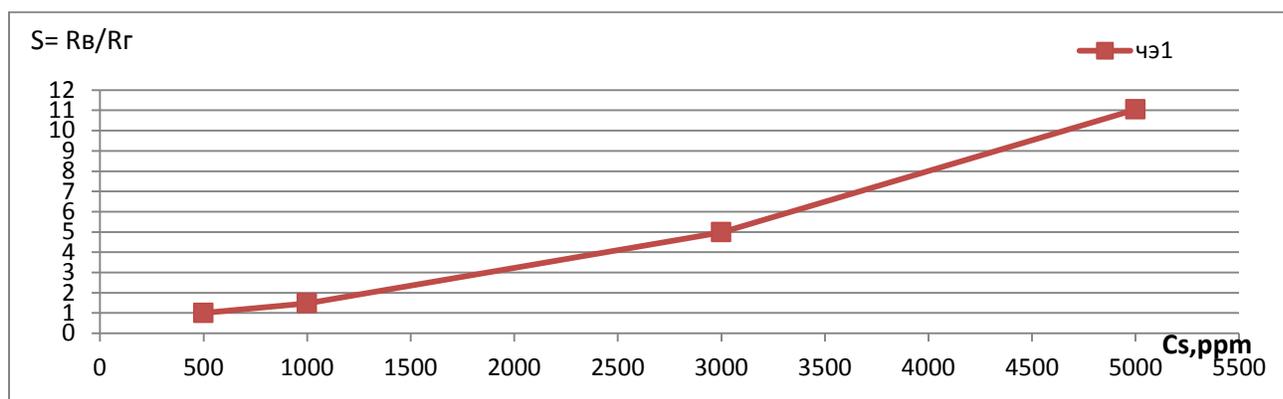


Рис. 3.49. Зависимость отклика датчика от концентраций паров аммиака в воздухе при комнатной температуре.

В наших исследованиях использовался 10 % водный раствор аммиака, поэтому наряду с парами аммиака проявлялось действие паров воды на датчик газов. На рис. 3.50 приведены зависимости газового отклика датчика при комнатной температуре на пары воды и водного раствора аммиака, а также разность этих откликов, иллюстрирующая воздействие на датчик только паров аммиака. Как следует из рис. 3.50, уверенное обнаружение паров аммиака при комнатной температуре можно осуществлять от концентраций 2000 - 3000 ppm в воздухе.

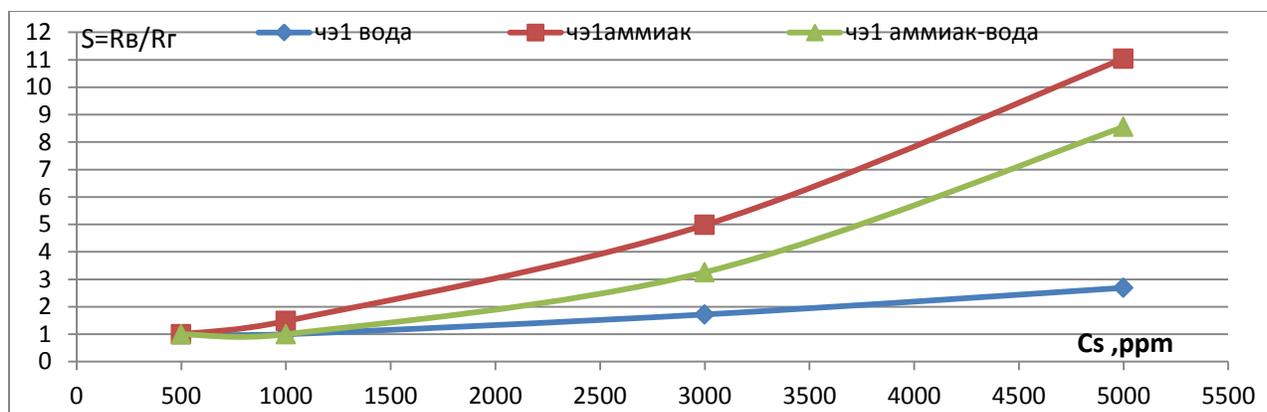


Рис. 3.50. Зависимость отклика датчика от концентрации паров аммиака в воздухе при комнатной температуре с учетом вклада паров воды.

Такие концентрации (0.2 - 0.3 % об.) аммиака в воздухе могут достигаться в зонах производства, транспортировки и хранения аммиака, где могут быть установлены индикаторы утечек газа, работающие при комнатной температуре.

В табл. 3.3. приведены значения газового отклика сенсора SnO_2 при комнатной температуре к парам аммиака с учетом влияния воды.

Таблица 3.3

Газовая чувствительность сенсора при комнатной температуре к парам водного раствора аммиака, воды и аммиака.

Концентрация аммиака C_s, ppm	Водный раствор аммиака		
	Вода $S_{\text{чэ}_1}$	Аммиак $S_{\text{чэ}_1}$	Аммиак-вода $S_{\text{чэ}_1}$
1000ppm	1	0.48	1.48
3000ppm	1.72	3.26	4.98
5000ppm	2.69	8.55	11.04

Выводы к главе 3.

В результате исследований воздействия света и газов на величину электросопротивления сенсоров SnO₂ при комнатной температуре можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что в результате воздействия света маломощных светодиодов с энергиями от 1,97 эВ (красный) до 3,05 эВ (фиолетовый) электросопротивление сенсорного элемента на основе SnO₂ уменьшается за счет оптической генерации неравновесных носителей зарядов. Наибольшие значения изменений сопротивлений составляют 20 - 25 %, при расстоянии 2 мм от светодиода до сенсорного слоя.

2. При воздействии фиолетового и синего света особенности изменения сопротивления сенсора имеют сходный характер, обусловленный, по-видимому, межзонными собственными оптическими переходами электронов и биполярной световой генерацией неравновесных носителей зарядов. Изменения сопротивлений под воздействием зеленого и красного светодиодов также имеют похожие закономерности обусловленные, вероятно, монополярной примесной световой генерацией носителей зарядов с примесных уровней в объеме кристаллов и с поверхностных состояний. Различия в динамике изменений сопротивлений в случаях фиолетового и зеленого света обусловлены разными механизмами оптической генерации неравновесных носителей зарядов. Величина эффекта воздействия зеленого и красного света на пленку SnO₂ значительно меньше, чем в результате воздействия фиолетового и синего светодиодов.

3. Эффективные времена релаксации, характеризующие три стадии временных зависимостей сопротивления сенсоров при освещении их светодиодами, при всех видах воздействий имеют сходные значения $\tau_{эф} = 5$ мин (быстрый процесс), $\tau_{2эф} = 25$ мин (медленный процесс), $\tau_{3эф} = 30$ мин (после выключения света). Однако характер изменения сопротивлений при воздействии

фиолетового и синего светодиодов отличается от особенностей релаксационных кривых при воздействии зеленого и красного светодиодов. Из-за разных механизмов генерации неравновесных носителей. Рассмотрена схема возможных оптических переходов в пленке SnO_2 под действием излучения светодиодов.

4. При воздействии паров воды на электросопротивление сенсорного слоя SnO_2 при комнатной температуре происходит заметное уменьшение сопротивления сенсора при концентрациях превышающих 3000 ppm, что соответствует относительной влажности 74 %. При дальнейшем увеличении концентрации паров воды (до 10000 ppm или 94 % влажности) наблюдается практически линейное увеличение газового отклика пленки SnO_2 .

5. При комнатной температуре наблюдается газовая чувствительность пленок SnO_2 к парам водного раствора аммиака (NH_4OH), которая заметно проявляется при концентрации аммиака 1000 ppm ($S = 1,48$) и выше. При 5000 ppm чувствительность сенсора к парам аммиака составляет $S = 11,04$ отн.ед.

6. В связи с тем, что при исследовании газовой чувствительности к аммиаку использовался его водный раствор, была рассчитана газовая чувствительность сенсоров SnO_2 с учетом вклада паров воды. При этом порог измерения газовой чувствительности сенсоров SnO_2 к аммиаку при комнатной температуре повышается от 1000 ppm до 1500 ppm. Сенсоры на основе SnO_2 , работающие при комнатной температуре, могут использоваться для контроля утечек аммиака в зонах его производства, транспортировки и хранения, где концентрация аммиака в воздухе может превышать порог чувствительности датчика 1500 ppm (0,15 % объемных).

Глава 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СЕНСОРА КАТАЛИЗАТОРАМИ И СВЕТОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ГАЗОВОГО ОТКЛИКА.

Активное влияние света из области фундаментального поглощения на электросопротивление сенсорных элементов, а также ранее выполненные эксперименты [61, 62, 63, 64, 65] позволяют ожидать увеличение газового отклика датчиков при их освещении фиолетовым светом. В этой главе приводятся результаты исследований влияния света маломощного фиолетового светодиода на величину газового отклика пленок SnO_2 при воздействии газов-восстановителей ацетона, этилового спирта и изопропилового спирта.

В данной главе также приведены экспериментальные результаты влияния поверхностной модификации пленки SnO_2 растворами солей Ag и Pd, которые известны как примеси-катализаторы, на газовый отклик сенсоров. Методики приготовления растворов солей с разной молярной концентрацией Ag и Pd приведены в главе 2. Ранее было установлено [84], что наибольшее влияние на газовый отклик пленок SnO_2 оказывают водные растворы солей Ag и Pd, содержащие 6 миллимолей примесей. Поэтому для поверхностной модификации SnO_2 в основном использовались 6 миллимолярные растворы солей серебра и палладия.

Также изучалось одновременное влияние на газовый отклик поверхностной модификации сенсоров примесами-катализаторами и воздействия света различных длин волн, чтобы установить механизмы взаимодействия молекул газов с поверхностными состояниями полупроводника SnO_2 при их возбуждении светом с различной энергией.

4.1. Исследование влияния фиолетового света на газовую чувствительность сенсоров на основе SnO₂

Воздействие фиолетового света на сопротивление чувствительного элемента [79] приводит к уменьшению электросопротивления почти на 25 % за счет генерации неравновесных носителей зарядов (рис. 4.1). Длительность достижения наименьшего значения сопротивления ($\tau_{1\text{эф}}$) составляет порядка 5 минут, медленной релаксации $\tau_{2\text{эф}} = 25$ мин и релаксации после выключения света $\tau_{3\text{эф}} = 30$ мин. Следует отметить, что после выключения света сопротивление не возвращается к исходным значениям.

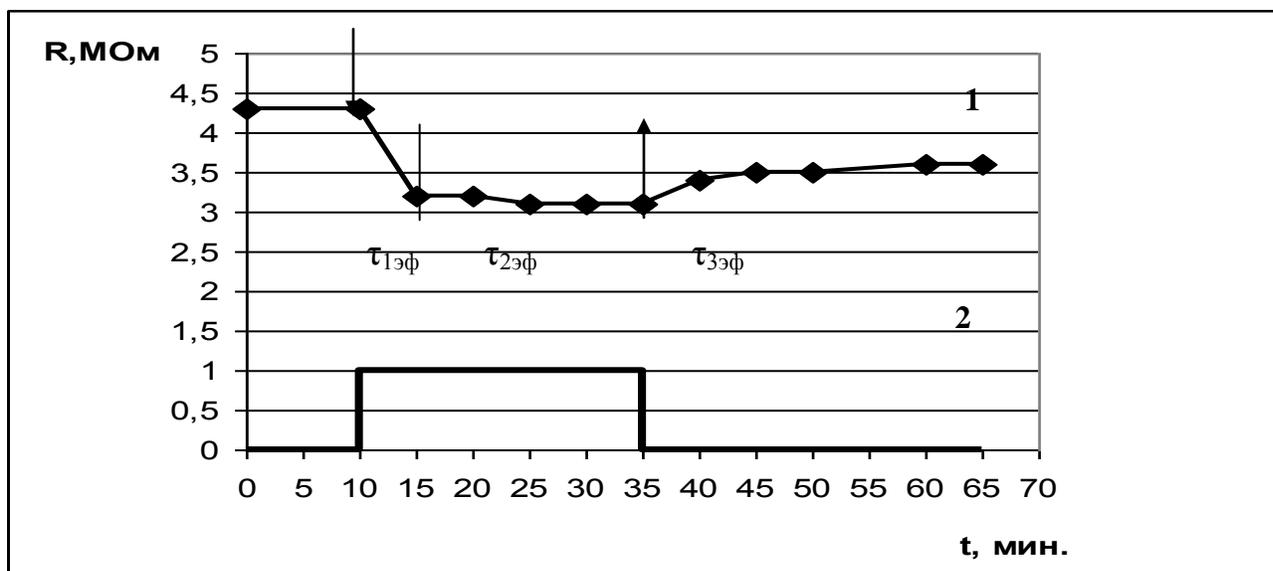


Рис. 4.1. Характер изменения сопротивления чувствительного элемента (1) под действием импульсов света фиолетового светодиода (2)

При одновременном взаимодействии с газом и светом может происходить перезарядка поверхностных состояний пленки SnO₂ под действием света, что

может привести к изменению величины газовой чувствительности. Поэтому было исследовано изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков газов при взаимодействии с парами различных веществ в воздухе под действием фиолетового излучения. Светодиод марки ALR2-513UVC, с длиной волны 407 нм и мощностью излучения 76 мВт располагался на расстоянии 2 мм от поверхности сенсорного элемента. Исследовалась газовая чувствительность тестовых структур датчиков газов к парам этилового, изопропилового спирта и ацетона в воздухе при температурах 20 - 400 °С. Для изменения температуры датчиков на нагреватель подавалось напряжение от 1 до 5 В. Температура датчика контролировалась по величине сопротивления нагревательного элемента. Типичная температурная зависимость сопротивления нагревателя от температуры приведена на рис. 4.2. Сопротивление нагревателя при комнатной температуре составляет $R_n = 22,3 \text{ Ом}$.

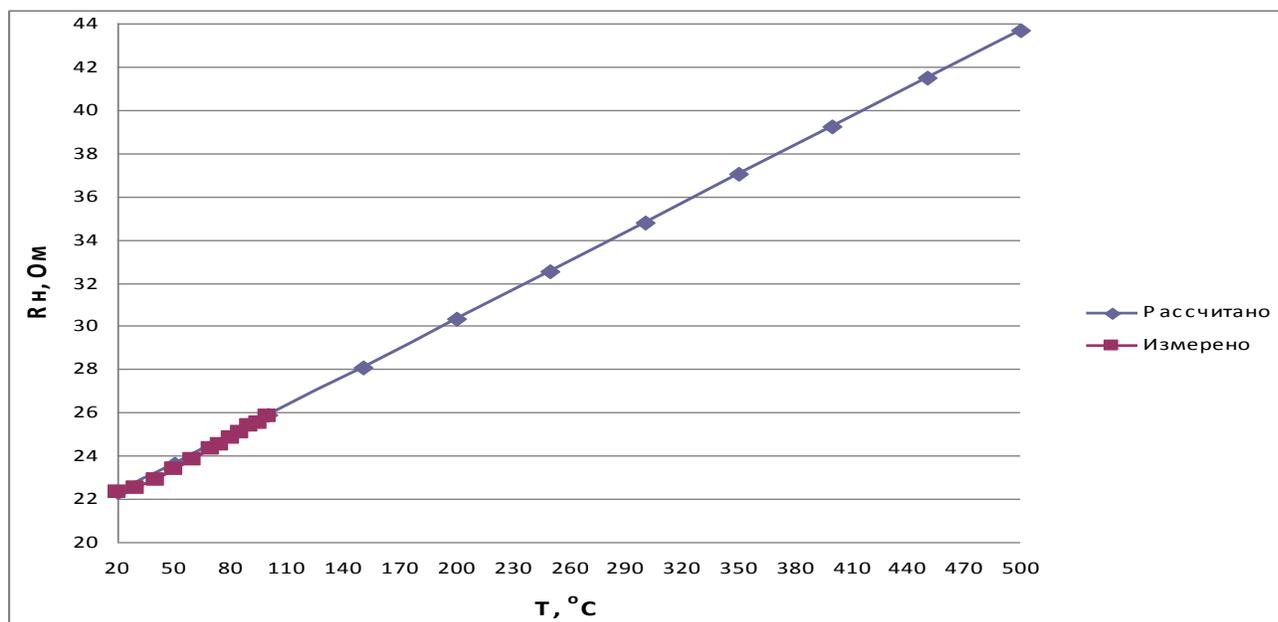


Рис. 4.2. Зависимость сопротивления нагревателя от температуры для тестовых структур датчиков газов [74].

Результаты экспериментальных измерений и расчетных значений приведены в табл. 4.1

Таблица. 4.1

Температурная зависимость сопротивления нагревателя при разных значениях внешнего напряжения.

$U_H, В$	$I_H, мА$	$R_H, Ом$	$T, °C$
0	0	22,3	20
1	26,7	23,638	50
1,5	39,1	25,868	100
2	49,6	28,098	150
2,5	59,7	30,328	200
3	68,8	32,558	250
3,5	75,8	34,788	300
4	81,9	37,018	350
4,5	88,5	39,248	400
5	93,4	41,478	450
5,5	104,3	43,708	500

Из линейной зависимости $R = f(T)$ рассчитывалось значение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) по формуле

$$R(T) = R_0(1 + \alpha\Delta T),$$

где R_0 – сопротивление нагревателя при комнатной температуре T_0 ;

$R(T)$ - сопротивление при повышенной T температуре;

$\Delta T = T - T_0$ – изменение температуры.

Значение ТКС составило $\alpha = 0,002$ 1/К.

Температурные зависимости газовой чувствительности сенсорного элемента датчика газов к парам этилового спирта в воздухе, а также при оптическом воздействии в присутствии этилового спирта представлены на рис. 4.3.[90]. Установлено, что максимальная газовая чувствительность к парам этилового спирта в воздухе (1700 ppm) без воздействия света наблюдается при температуре 330 °С и составляет 1,8 отн.ед. При облучении тестовой структуры фиолетовым светом температура максимальной газовой чувствительности снижается до 290 °С. При этом величина газовой чувствительности составляет 6 отн.ед., а также появляется пик дополнительной чувствительности при температуре 130 °С величиной 4,8 отн.ед. Таким образом, воздействие фиолетового света увеличивает газовую чувствительность основного пика в 3 раза и уменьшает температуру максимальной газовой чувствительности на 40 °С. Пик дополнительной чувствительности к этанолу при 130 °С может быть использован для низкотемпературного измерения содержания этанола в воздухе при световом воздействии.

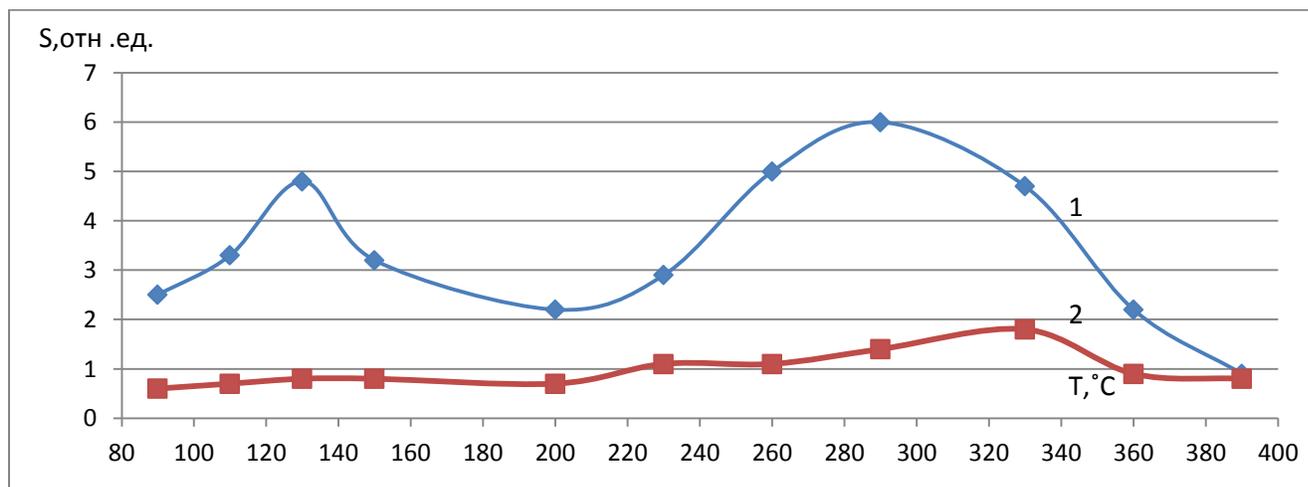


Рис. 4.3. Температурная зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента к парам этилового спирта (1700 ppm) в воздухе при облучении фиолетовым светом (1) и без освещения (2).

Температурная зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента датчика газов к парам изопропилового спирта в воздухе, а также при оптическом воздействии в присутствии изопропилового спирта представлены на рис. 4.4.

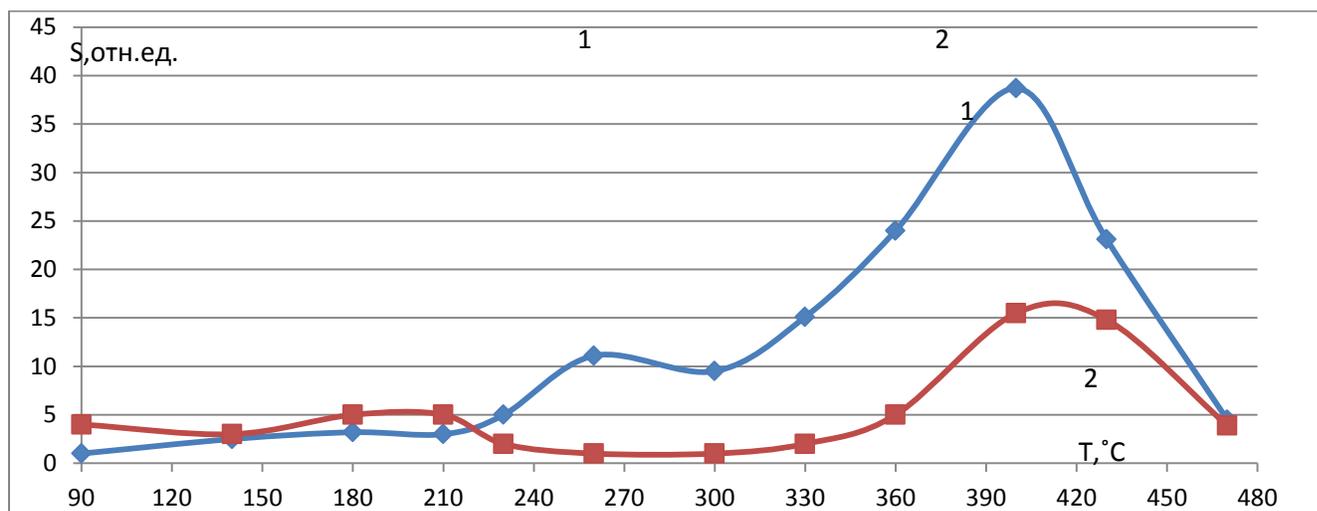


Рис. 4.4. Температурная зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента датчика газов к парам изопропилового спирта (1300 ppm) в воздухе при облучении фиолетовым светом (1) и без освещения (2)

Максимальная газовая чувствительность сенсорного элемента датчика газов к парам изопропилового спирта (1300 ppm) в воздухе без воздействия света наблюдается при температуре 400 °C и составляет 15,5 отн. ед. При облучении тестовой структуры фиолетовым светом температура максимальной газовой чувствительности уменьшается на 10 °C, а величина газовой чувствительности увеличивается до 38,7 отн. ед., а также появляется пик дополнительной чувствительности при температуре 260 °C величиной 11,1 отн. ед. В данном случае величина газовой чувствительности основного пика при освещении увеличивается более чем в 2 раза. Добавочный пик при 260 °C также может быть использован для

определения содержания пропанола в воздухе при воздействии света на датчик газа.

Температурная зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента датчика газов к парам ацетона в воздухе, а также при оптическом воздействии при присутствии ацетона представлены на рис. 4.5. Максимальная газовая чувствительность к парам ацетона (1700 ppm) в воздухе без воздействия света наблюдается при температуре 360 °С и составляет 7,4 отн. ед. При облучении тестовой структуры светодионом температура максимальной газовой чувствительности практически не изменяется, величина газовой чувствительности равна 10,1 отн.ед., а также появляется пик дополнительной чувствительности при температуре 136 °С, величиной 8,6 отн.ед.

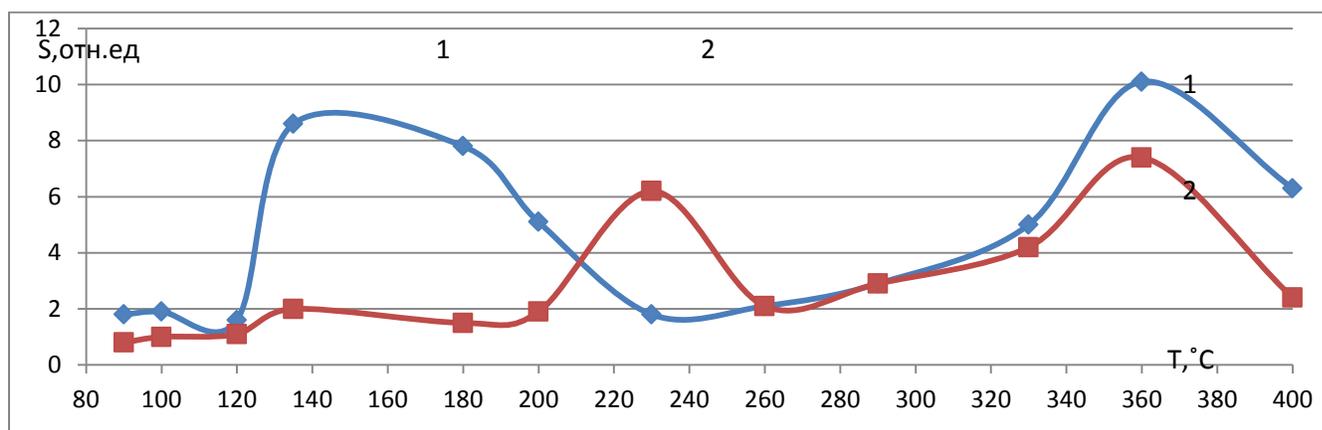


Рис. 4.5. Температурная зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента датчика газов к парам ацетона (1700 ppm) в воздухе при облучении фиолетовым светом (1) и без освещения (2)

Таким образом, во всех выполненных экспериментах воздействие света увеличивает газовую чувствительность к парам этилового, изопропилового спирта и ацетона в основном пике в 1,5 – 3 раза. Температура максимальной газовой

чувствительности снижается на 10 – 40 °С, либо не изменяется (ацетон). Кроме того, в области более низких температур 130 – 260 °С появляется дополнительный пик газовой чувствительности по величине сравнимый или превосходящий чувствительность датчика к соответствующему газу без освещения. Появление низкотемпературного пика газовой чувствительности указывает на то, что световые фотоны активируют новые механизмы газовой чувствительности, отсутствующие в неосвещенных образцах. К таким механизмам может быть отнесено взаимодействие света непосредственно с заряженными поверхностными состояниями, например, вакансии кислорода и их активация, а также низкотемпературные световые взаимодействия с молекулами контролируемых газов. Для дополнительных пиков температура максимальной чувствительности датчика газов к этиловому и изопропиловому спиртам и ацетону оказывается в 2 – 3 раза ниже температуры максимальной чувствительности к тем же газам, но при отсутствии светового воздействия на поверхность датчика. Эти дополнительные пики также могут быть использованы для мониторинга воздушной среды при более низких температурах, что приводит к снижению потребляемой мощности датчиков газов.

4.2. Исследование влияния поверхностной модификации сенсорных слоев SnO₂ примесями Ag и Pd на газовый отклик датчиков газов

Для поверхностной модификации образцов были подготовлены водные растворы AgNO₃ разной степени разбавления от 25 мг до 100 мг в 50 мг воды (0.003M, 0.006M, 0.009M и 0.012M соответственно) и помещены в специальный сосуд, не допускающий проникновения дневного света, учитывая повышенную фотоинчувствительность ионов серебра. Перед нанесением примеси, датчики газов предварительно отжигались при температуре 450°C для удаления с поверхности

полупроводника адсорбированных из воздуха молекул. Поверхностная модификация раствором азотнокислого серебра осуществлялась по специальной технологии, контролируемой под микроскопом МБС-1 с 56-ти кратным увеличением, путем нанесения микрокапли раствора на чувствительный элемент датчика газов с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. Размер капли соответствовал размеру сенсорного элемента (200 x 200 мкм²). Ранее [84] было установлено, что на газовый отклик пленок SnO₂ наибольшее влияние оказывает водный раствор азотно – кислого серебра, содержащий 6 мМ серебра. Были произведены исследования температурной зависимости газовой чувствительности к парам изопропилового спирта 3000 ppm в воздухе для чувствительного элемента, модифицированного 6 мМ раствором серебра (рис. 4.6).

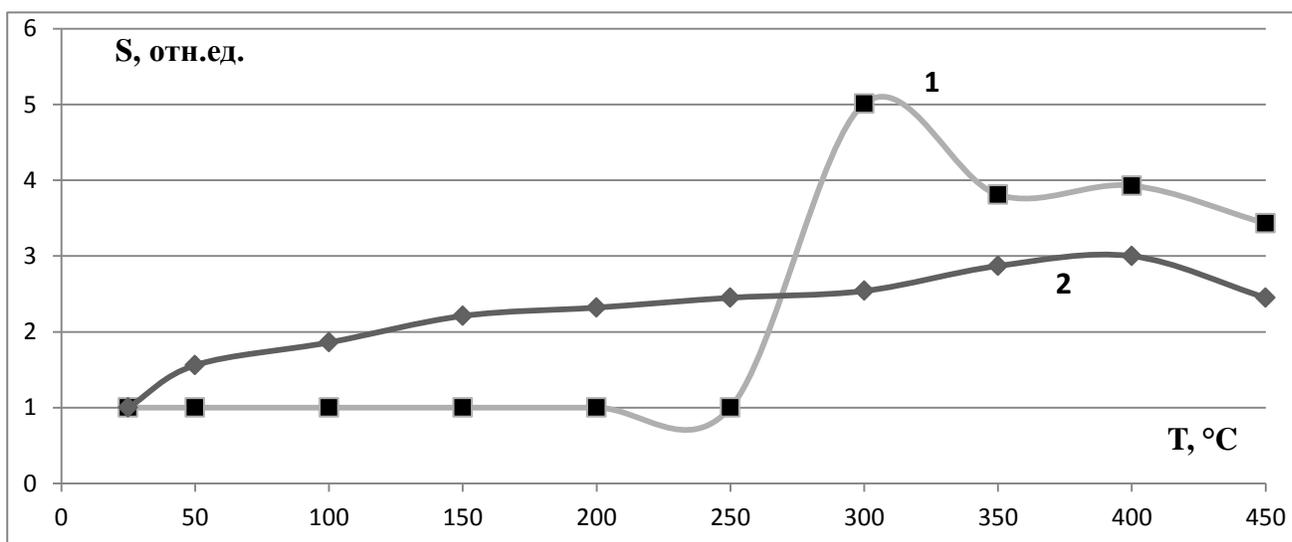


Рис. 4.6. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам изопропилового спирта 3000 ppm в воздухе для чувствительного элемента, модифицированного 6 мМ раствором серебра (1) по сравнению с нелегированным образцом (2)

Как видно из графика, максимальная газовая чувствительность модифицированных солями серебра образцов проявляется к парам изопропилового спирта при температуре кристалла датчика 300 °С и составляет примерно 5 отн.ед.

Величина газовой чувствительности контрольного образца достигла 3 отн.ед. при температуре 400 °С, что на 100 °С больше, чем для чувствительного элемента, легированного 6 мМ раствором серебра. Таким образом, модификация поверхности сенсора серебром снижает температуру максимальной чувствительности датчика на 100 °С и увеличивает чувствительность датчика в 1.5 раза.

Исследовались температурные зависимости газовой чувствительности легированного 12 мМ раствором серебра и нелегированного ЧЭ в парах этилового спирта 2000 ppm в воздухе (рис. 4.7).

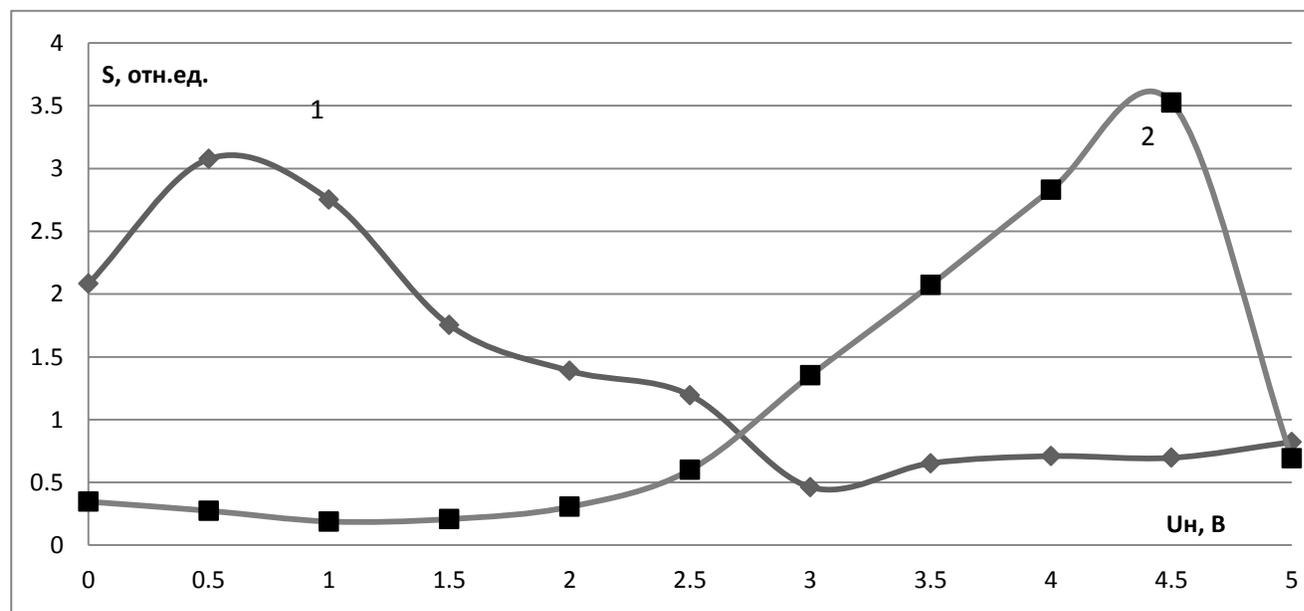


Рис. 4.7. Зависимость газовой чувствительности чувствительного элемента, легированного 12 мМ раствором серебра (1) и контрольного (2), от напряжения в парах этилового спирта 2000 ppm в воздухе

Из графиков на рис. 4.7 определено, что максимальная газовая чувствительность к парам C_2H_5OH на нелегированном чувствительном элементе проявляется при 4,0 В, на легированном ЧЭ – при 0,8 В, что соответствует температурам около 350 °С и 50 °С. Величина газовой чувствительности для легированного и нелегированного ЧЭ практически одинакова 3 – 3,5 отн.ед., а температура максимальной чувствительности у легированного чувствительного элемента в 7 раз ниже.

На рис. 4.8 изображена температурная зависимость газовой чувствительности от к парам аммиака 3000 ppm в воздухе для датчика газов, поверхность которого модифицирована 12 mM раствором серебра.

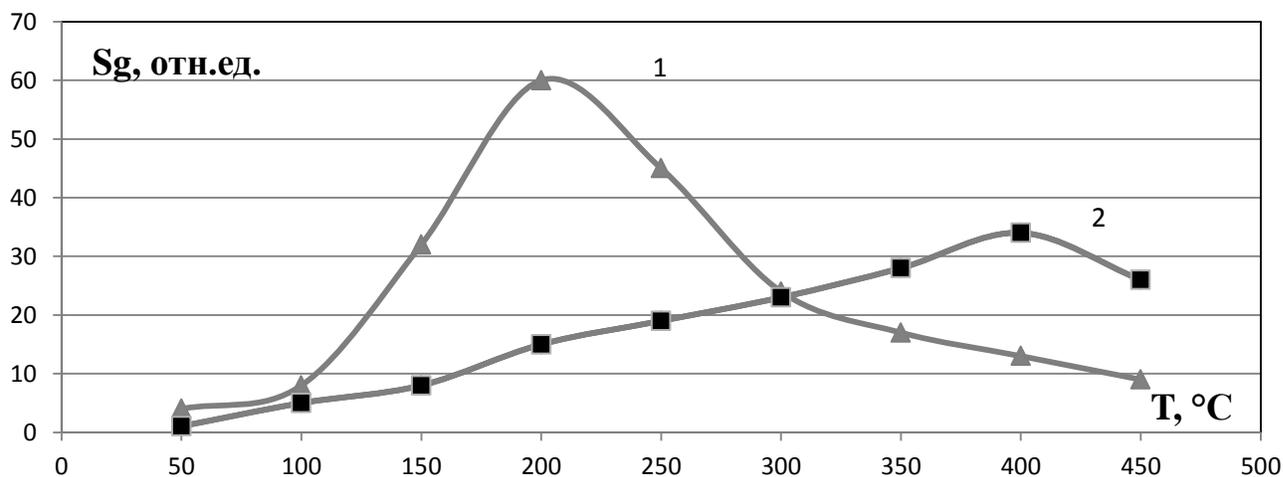


Рис. 4.8. Зависимость газовой чувствительности от температуры в парах аммиака 3000 ppm в воздухе: 1 – для ЧЭ датчика, легированного 12 mM раствором серебра, 2 – для нелегированного ЧЭ

Установлено, что температура максимальной газовой чувствительности к парам аммиака контрольного сенсора составляет 400 °С, что соответствует 4 В на источнике питания, тогда как для легированного серебром сенсора 200 °С, что

соответствует 2,5 В. При этом величина газовой чувствительности у легированного сенсора намного выше (60 отн. ед.), чем у нелегированного сенсера (34 отн. ед.).

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что сенсорные элементы, поверхностно модифицированные серебром понижают температуру максимальной газовой чувствительности к этиловому спирту и изопропиловому спирту и аммиаку на 100 и 300 и 200°С, соответственно, при этом величина газовой чувствительности изменяется незначительно [85]. Однако в парах аммиака не только снижается температура максимальной чувствительности сенсора, но и почти в 2 раза увеличивается чувствительность датчика.

Так как модификация поверхности SnO₂ серебром позволила понизить рабочую температуру максимальной газовой чувствительности, было решено провести исследования при комнатной температуре [86]. Влияние поверхностной модификации 6 мМ раствором солей серебра на чувствительность сенсорного слоя SnO₂ в сравнении с немодифицированным слоем исследовалось при комнатной температуре и концентрации аммиака C_s=3000 ppm в воздухе. На рис. 4.9 показаны результаты изменения газовой чувствительности S в зависимости от времени взаимодействия датчика с парами аммиака, где R_{ч3}1 – нелегированный чувствительный элемент образца (контрольный), а R_{ч3}2 - чувствительный элемент образца с модифицированной серебром поверхностью.

Из рис. 4.9 следует, что нелегированная пленка SnO₂ при комнатной температуре не имеет выраженного пика чувствительности к аммиаку. При комнатной температуре процессы взаимодействия аммиака с поверхностью модифицированной серебром пленки SnO₂ представляют собой длительный процесс с задержкой во времени, которое составляет порядка 10 - 12 минут, а время насыщения процесса составило 16 минут при величине максимальной чувствительности к аммиаки 35 отн.ед. Пик у модифицированного серебром сенсора, при достижении максимального значения чувствительности, и

последующий спад может быть объяснен ограниченным количеством центров адсорбции аммиака на поверхности полупроводника и их насыщением при комнатной температуре.

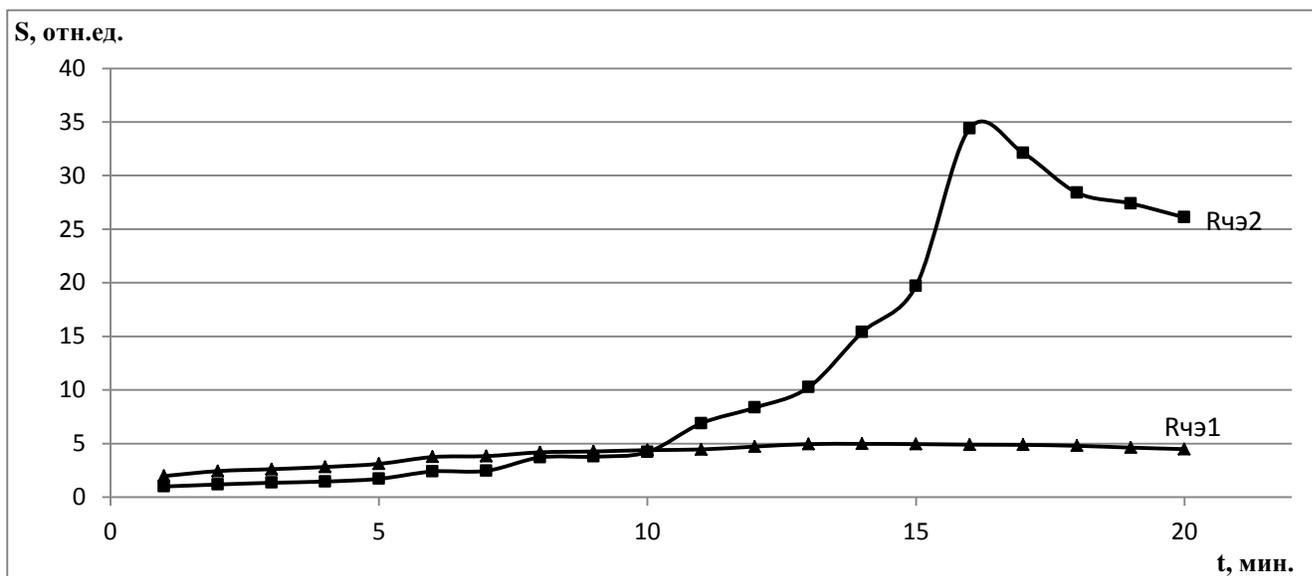


Рис. 4.9. Зависимость газовой чувствительности нелегированного (контрольного) (Rчэ1) и модифицированного (Rчэ2) 0.006М раствором серебра сенсоров датчика газов к парам аммиака $C_s = 3000\text{ppm}$ при комнатной температуре от времени взаимодействия.

Для определения возможного диапазона контролируемых концентраций газа необходимо исследовать зависимость газовой чувствительности модифицированных сенсоров от концентрации токсичного газа. На рис 4.10 изображены зависимости величин чувствительности (S) сенсора, модифицированного 6 мМ раствором серебра (Rчэ2) и нелегированного контрольного (Rчэ1) сенсорных элементов от концентрации аммиака в пределах от 500 до 5000 ppm. Из измерений следует (рис. 4.10), что величина чувствительности

легированного элемента составляет $S_2 = 1,29$ отн. ед. при концентрации аммиака в воздухе 500 ppm, тогда как контрольный элемент не проявляет чувствительности в данном диапазоне. При больших концентрациях аммиака (более 1000 ppm в воздухе) наблюдается разница в несколько раз при сравнении величин чувствительности двух элементов. Полученные результаты дают возможность разработки нового класса датчиков с поверхностно – модифицированными сенсорными слоями, функционирующих при комнатной температуре, для контроля утечек аммиака в зонах его производства и хранения.

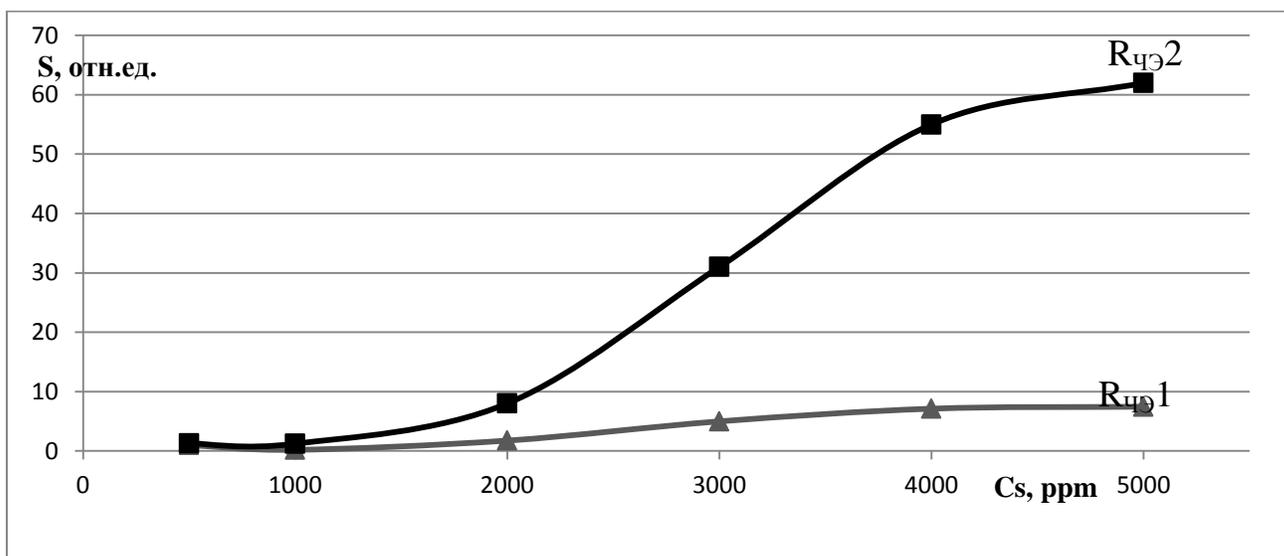


Рис. 4.10. Зависимость газовой чувствительности (S) от концентрации паров аммиака в воздухе при комнатной температуре: нелегированный (контрольный) сенсор RчЭ1; сенсор модифицированный 6 мМ раствором нитрата серебра RчЭ2.

Для поверхностного модифицирования образцов палладием были также подготовлены 3 мМ, 6 мМ, 9 мМ и 12 мМ растворы $PdCl_2 + H_2O$. После приготовления растворы помещены в специальный сосуд, не допускающий проникновения дневного света во избежание фоторазложения раствора. Раствор 3

мМ получен при растворении 25 мг хлорида палладия в 50 мл дистиллированной воды. Расчет необходимой концентрации производился по формуле

$$N = \frac{\vartheta}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (4.1)$$

где m – масса соли; M – молярная масса; V – объем H_2O .

Для начала рассчитаем молярную массу для вещества $PdCl_2$.

$$M = M(Pd) + 2M(Cl) = 106,4 + 71 \text{ [Г/моль]} \approx 177 \text{ [Г/моль]} \quad (4.2)$$

Подставив исходные данные в формулу (4.1), получим

$$N = \frac{25 \text{ [мг]}}{177 \left[\frac{\text{Г}}{\text{моль}} \right] \cdot 0,05 \text{ [л]}} = 3 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] = 3 \text{ мМ} \quad (4.3)$$

Перед нанесением примеси на поверхность SnO_2 проводился предварительный отжиг датчиков - на нагреватель датчика газов подавалось определенное напряжение для нагрева кристалла до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ от блока питания DC Power Supply NY3005. Для создания благоприятных условий растворения $PdCl_2$ в воде сосуд с раствором разогревали на водяной бане до температуры $\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Локальное нанесение раствора хлорида палладия на поверхность сенсорного элемента SnO_2 осуществлялось под микроскопом МБС-1 с 56-ти кратным увеличением. Затем производилась сушка на воздухе при комнатной температуре в течение 30 минут и последующее вжигание примеси в течение 1 часа при температуре $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ($U_{\text{нагр}} = 4\text{В}$). Второй чувствительный элемент оставляли нелегированным (контрольным) и использовали для сравнительной характеристики газовой чувствительности. Сопротивления легированных пленок измерялось при

помощи мультиметров Mastech серии MY64. После вжигания примеси при контроле внешнего вида образца под микроскопом было установлено, что поверхность чувствительных элементов потемнела и покрыта пленкой соли палладия. В соответствии с внешним видом оксида палладия PdO предполагаемый состав на поверхности сенсора:



Таким образом, была разработана методика микролегирования сенсорных элементов датчиков газов примесями Ag и Pd с концентрациями 3 мМ - 12 мМ.

Влияние легирования 3 - 12 мМ раствором Pd на сенсорный слой SnO₂ в сравнении с нелегированным слоем исследовалось в интервале температур 25 - 450 °С в парах этилового спирта с концентрацией C_s= 3000 ppm. На рис. 4.11 показаны результаты измерений газовой чувствительности к этиловому спирту сенсорных слоев SnO₂, поверхностно модифицированных 0,006 мМ Pd. Как видно из графика (рис. 4.11) образцы, модифицированные 6 мМ соли Pd имеют чувствительность к парам спирта S = 100 отн. ед. при T = 150 °С. Концентрация Pd, равная 6 мМ, как и в случае с серебром, является оптимальной при поверхностном модифицировании пленок SnO₂. Чувствительность модифицированных Pd образцов к спирту возросла, что видно на графике и, кроме этого, рабочая температура сенсоров снизилась. Нелегированный ЧЭ проявлял максимальную чувствительность S = 3,53 отн. ед. к спирту при 300 °С, тогда как легированный 6 мМ, S = 100 отн. ед. при 150 °С и S = 8 отн. ед. при 300 °С. Следует отметить то, что датчик с модифицированным ЧЭ начинает реагировать на пары спирта уже при 100 °С, а контрольный при 200 °С. Ниже приведена таблица максимальных значений чувствительности с соответствующей рабочей температурой для

датчиков газов, для контрольных образцов и модифицированных примесью палладия 6 мМ раствора (табл. 4.2).

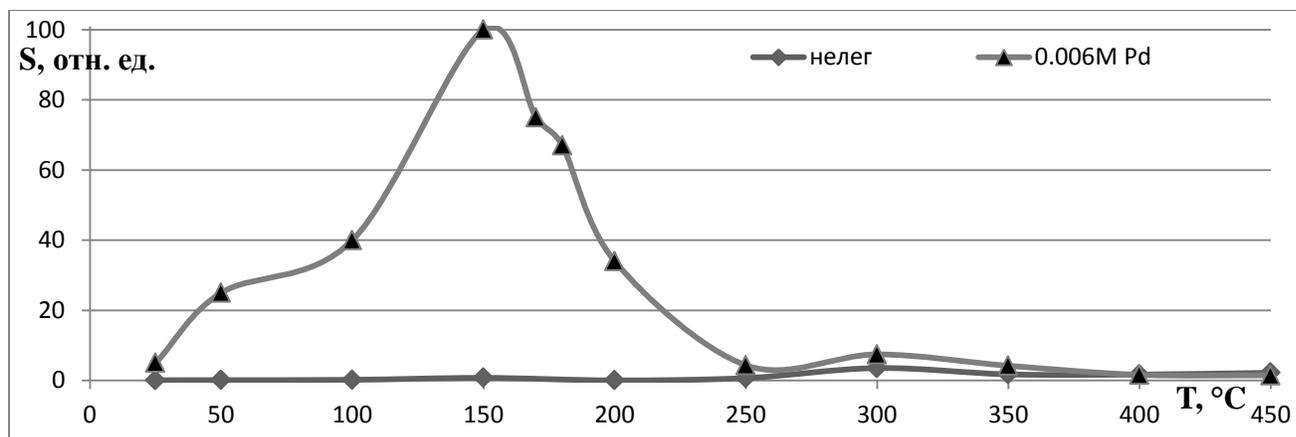


Рис. 4.11. Температурная зависимость чувствительности датчика газа, с ЧЭ поверхностно - модифицированным 6 мМ паллади и контрольного образца к парам этилового спирта $C_s=3000$ ppm в воздухе

Таблица 4.2

Влияние поверхностной модифициции SnO_2 на величину газовой чувствительности (S) и рабочей температуры (T_{max}) к парам спирта (3000 ppm) в воздухе.

	Контрольный	6 мМ Pd
S, отн. ед	3,53	100 / 8
T, °C	300	150 / 300

Из таблицы 4.2 видно, что образцы, модифицированные 6 мМ Pd обладают более высокой газовой чувствительностью S_g , чем контрольный (нелегированный) образец. Установлено, что примесь палладия оказывает существенное влияние на

повышение чувствительности (в 30 раз) датчика при использовании 6 мМ концентрации раствора солей палладия для поверхностной модифициции SnO₂.

Для определения диапазона контролируемых концентраций газа необходимо исследовать зависимость газовой чувствительности датчика от концентрации спирта в воздухе. На рисунке 4.12 изображены зависимости газовой чувствительности (S) от концентрации C₂H₅OH в воздухе в пределах от 500 до 5000 ppm. Исследовался образец с поверхностной модификацией сенсорного слоя SnO₂ 6 мМ раствором солей палладия. Установлено, что величина чувствительности поверхностно модифицированного сенсорного элемента составляет S = 34 отн. ед. при концентрации спирта в воздухе равной 500 ppm.

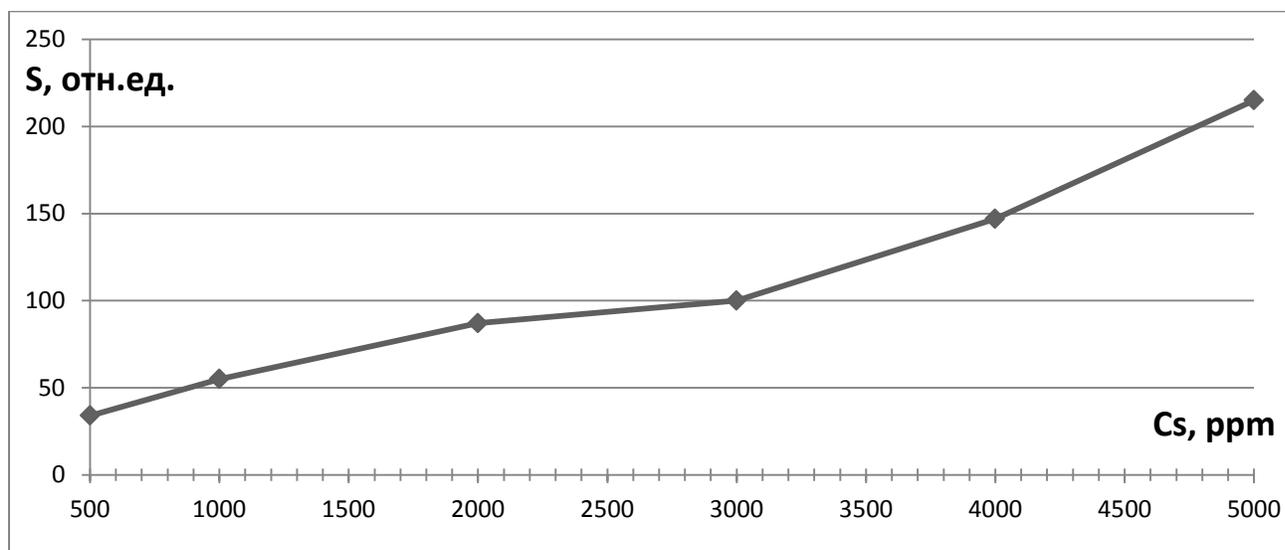


Рис. 4.12. Зависимость газовой чувствительности ЧЭ, поверхностно модифицированного 6 мМ раствором палладия, от концентрации паров этилового спирта в воздухе при T=150 °C

Аппроксимируя график рис. 4.12 в область низких концентраций паров спирта в воздухе, можно сделать вывод, что порог чувствительности сенсора

SnO_2 , поверхностно модифицированного палладием составляет несколько единиц ppm концентраций спирта в воздухе.

Была также исследована газовая чувствительность датчика газов, модифицированного палладием, к парам изопропилового спирта концентрацией 3000 ppm в воздухе. Результаты исследования температурной зависимости чувствительности пленки SnO_2 , поверхностно модифицированной примесью палладия в концентраций 6 mM к парам изопропилового спирта представлены на рисунке 4.13. Как видно из рисунка максимальная газовая чувствительность контрольного (нелегированного) чувствительного элемента составляет 3 отн. ед. при температуре 400°C, а поверхностно модифицированного – 55 отн. ед. при 250°C. Таким образом, 6 mM раствор примеси палладия на поверхности SnO_2 снижает температуру S максимальной газовой чувствительности более чем на 100°C и увеличивает чувствительность модифицированной пленки SnO_2 по сравнению с контрольным образцом почти в 20 раз (от 3 отн.ед. до 55 отн. ед.)

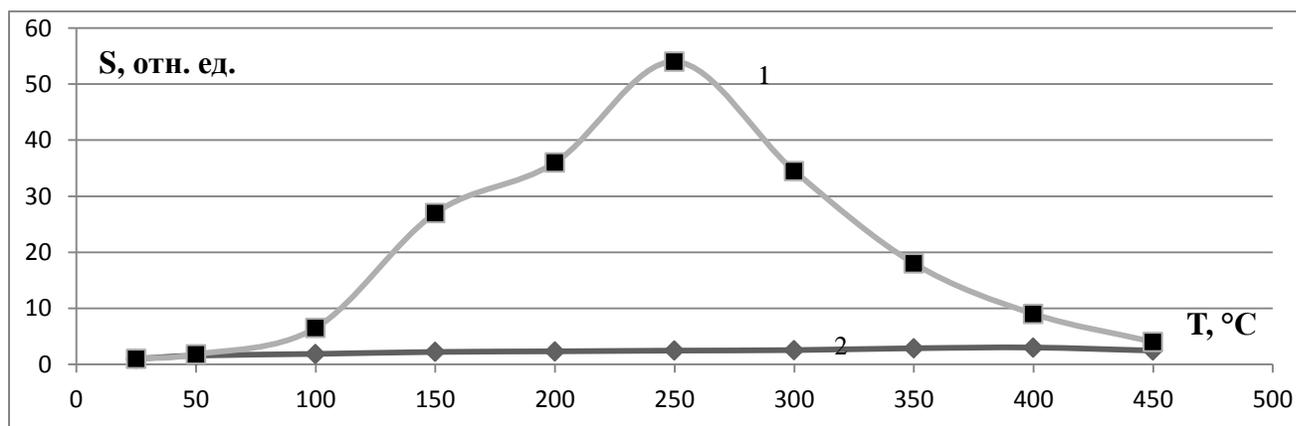


Рис. 4.13. Температурная зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 , к парам изопропилового спирта 3000 ppm в воздухе: 1 - SnO_2 , поверхностно модифицированная примесью палладия с концентрацией 6 mM; 2 – нелегированная пленка SnO_2

Исследовалась газовая чувствительность датчика газов, поверхностно модифицированного 6 мМ раствором соли палладия, к парам ацетона концентрацией 3000 ppm в воздухе. На рис. 4.14 приведена температурная зависимость газовой чувствительности датчика газов к парам ацетона в воздухе.

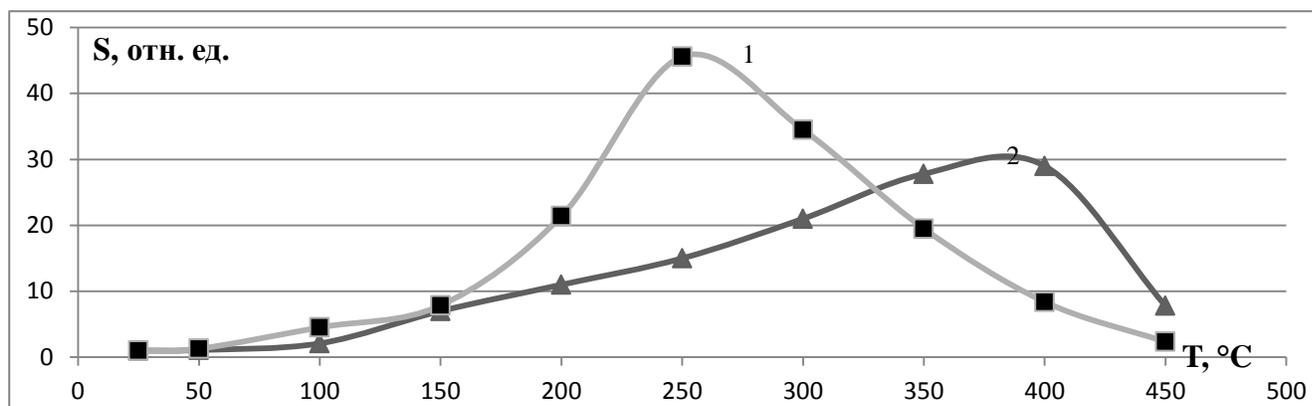


Рис. 4.14. Температурная зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 к парам ацетона $C_s = 3000$ ppm в воздухе: 1 – пленка SnO_2 , поверхностно модифицированная примесью палладия с концентрацией 6 мМ; 2-нелегированная пленка SnO_2 (контрольный образец).

Оказалось, что величина максимальной чувствительности поверхностно-модифицированного элемента (1) составляет $S = 46$ отн. ед. при концентрации ацетона в воздухе равной 3000 ppm и температуре 250 °C. Для нелегированного (контрольного) чувствительного элемента (2) чувствительность имеет величину почти в 2 раза меньше: $S = 28$ отн. ед. при температуре 400 °C, что на 150 °C больше, чем в случае модифицированного палладием образца SnO_2 .

Экспериментальным путем была определена зависимость величины газовой чувствительности от температуры к парам аммиака 3000 ppm в воздухе для датчика газов с контрольным и модифицированным 6 мМ раствором соли

палладия чувствительным элементом. Результаты исследования приведены на рис. 4.15. При этом величина максимальной газовой чувствительности для контрольного чувствительного элемента (2) наблюдается при температуре 400 °С и составляет 34 отн. ед. Величина чувствительности поверхностно модифицированного элемента (1) составляет - 45 отн. ед. при 250 °С.

Таким образом, поверхностная модификация пленок SnO₂ раствором солей палладия с концентрацией 6 мМ, приводит к снижению температуры максимальной газовой чувствительности и к увеличению значения газового отклика к парам аммиака в воздухе.

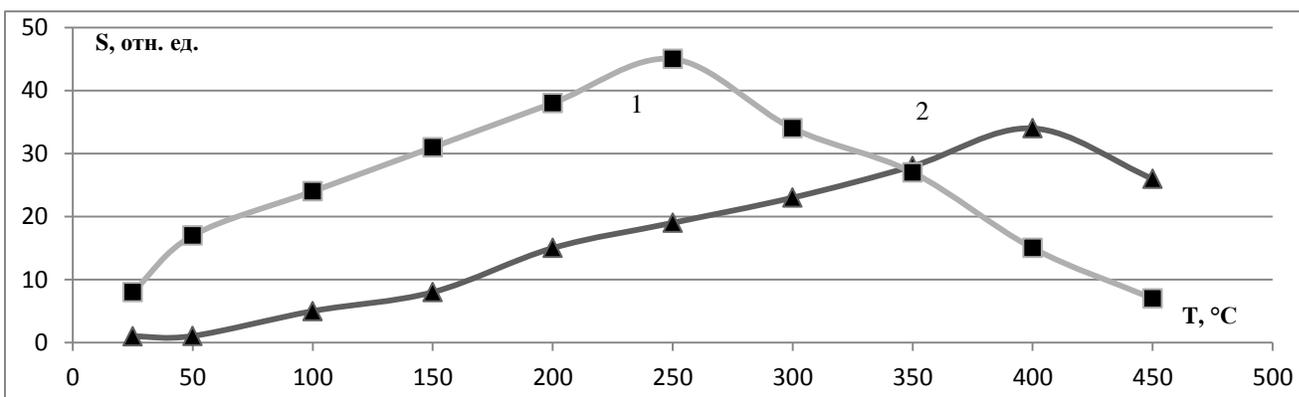


Рис. 4.15. Температурная зависимость газовой чувствительности пленки SnO₂ к парам аммиака C_s = 3000 ppm в воздухе: 1 - SnO₂, поверхностно модифицированная примесью палладия с концентрацией 6 мМ; 2 - нелегированная (контрольная) пленка SnO₂

В результате исследований была определена температурная зависимость газовой чувствительности сенсорных слоев SnO₂ микроэлектронного датчика газов, поверхностно модифицированного раствором 6 мМ палладия, к парам токсичных газов: этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон и аммиак в воздухе.

Установлено, что легирование водным раствором PdCl_2 позволило снизить рабочую температуру на 100 - 150 °С и улучшить чувствительность к парам токсичных газов примерно в 2 раза. Ниже приведена сводная таблица чувствительности к парам различных газов контрольного и модифицированного палладием образцов.

Таблица 4.3

Зависимость максимальной газовой чувствительности нелегированного и поверхностно - модифицированного водным раствором Pd (6мМ) чувствительных элементов датчиков газов от температуры

Газ	S, отн. ед. ($S_{\text{нелег}}/S_{\text{лег}}$)	T _{max.раб} , °С (нелегированный/легированный)
Этиловый спирт	3,5 / 100	350 / 150
Изопропиловый. спирт	3 / 54	400 / 250
Ацетон	29 / 45	400 / 250
Аммиак	34 / 45	400 / 250

В верхней части дробей указаны величины чувствительности (S) и температур максимальной чувствительности (T_{max}) контрольных образцов, а в нижней части дробей указаны аналогичные параметры поверхностно модифицированных пленок SnO₂.

4.3. Влияние светового воздействия на газовый отклик поверхностно-модифицированных серебром и палладием пленок SnO₂

Электросопротивление чувствительных элементов, поверхностно модифицированных серебром, при освещении светодиодом не изменяется, что

может быть следствием экранирования полупроводникового слоя SnO_2 пленкой соли AgNO_3 . Подтверждением этого механизма могут служить результаты работы [76], в которой показано, что нанесение водного раствора AgNO_3 на поверхность SnO_2 снижает электросопротивление чувствительных элементов, а соль серебра покрывает поверхность сенсора сплошным слоем.

При взаимодействии с газом может происходить перезарядка поверхностных состояний, такой же эффект может иметь место с разными энергетическими уровнями. Поэтому было исследовано изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков газов при взаимодействии с парами аммиака (500 – 4000 ppm) в воздухе при комнатной температуре под действием четырех видов излучения – фиолетового, синего, зеленого и красного обладающих разными энергиями световых квантов. По результатам исследований был отобран светодиод с фиолетовым излучением как вносящий наиболее значимый вклад в изменение величины газовой чувствительности (рис. 4.16).

На графике рис. 4.16 и в табл. 4.4. приведены зависимости изменения газовой чувствительности сопротивления контрольного (S1) чувствительного элемента от концентрации аммиака в воздухе без воздействия (1) и под действием фиолетового (2) и синего (3) излучения при комнатной температуре.

Таблица 4.4

Влияние энергии световых квантов оптического излучения светодиодов разного цвета на газовый отклик нелегированных пленок SnO_2 .

Cs , ppm	S ₁ ,отн.ед		
	Без света	УФ светодиод	Синий светодиод
500	1	1.2	1
1000	1.2	1.3	1
2000	2	12	2.8
3000	6	35	3.01

4000	7.4	38	5.01
------	-----	----	------

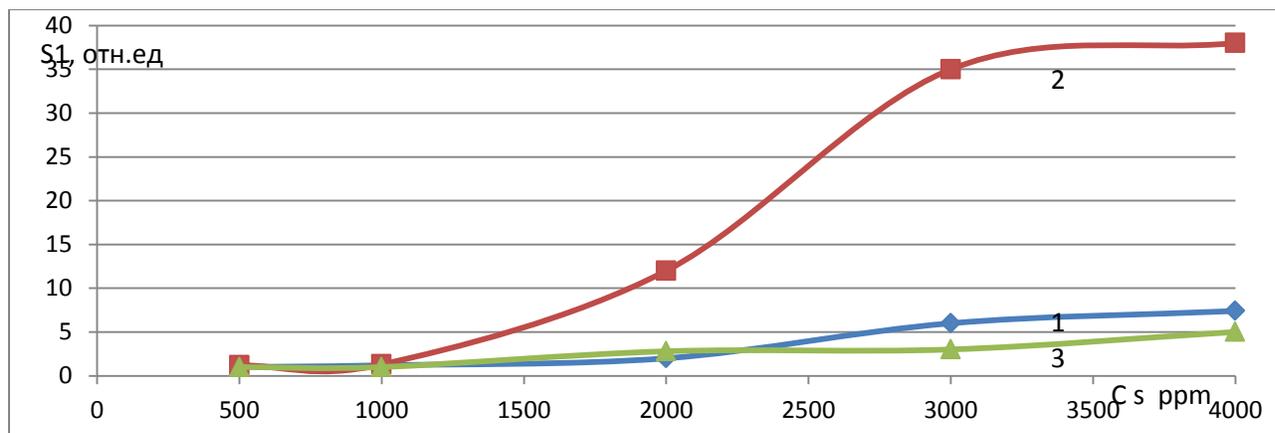


Рис. 4.16. Зависимость газового отклика контрольного (S_1) сенсорного элемента к различным концентрациям паров аммиака при комнатной температуре без освещения (1) и при освещении фиолетовым (2) и синим (3) светом.

Воздействие фиолетового светодиода на газовый отклик контрольных образцов становится заметным при концентрациях аммиака, превышающих 2000 ppm в воздухе. При этом газовая чувствительность освещаемых образцов почти в 4 раза превосходит чувствительность контрольного сенсорного элемента SnO_2 без освещения. При концентрациях аммиака в воздухе 3000 ppm и 4000 ppm газовый отклик при освещении сенсорного элемента фиолетовым светом возрастает в 5-6 раз. Этот результат говорит об эффективности увеличения газовой чувствительности к парам аммиака пленок SnO_2 при их освещении фиолетовым светодиодом, энергия световых квантов которого сравнима с шириной запрещенной зоны газосенсорной пленки SnO_2 (около 3 эВ). Энергия световых квантов других использованных светодиодов (зеленого и красного) не превышает

ширину запрещенной зоны исследованной пленки SnO_2 и их воздействие на поверхностно - модифицированные сенсоры заметного влияния не оказывает.

Из рис. 4.16 также следует, что влияние света синего светодиода на газовый отклик сенсора лежит в пределах точности измерений величины газового отклика ($\pm 10\%$). Влияние света зеленого и красного светодиодов на сенсорные образцы не было обнаружено.

На графике рис. 4.17 и в табл. 4.5. приведены зависимости изменения газовой чувствительности поверхностно - модифицированного серебром (S_2) чувствительного элемента (3) от разных концентраций аммиака в воздухе без воздействия света для контрольного образца (1) и под действием фиолетового света (2) при комнатной температуре.

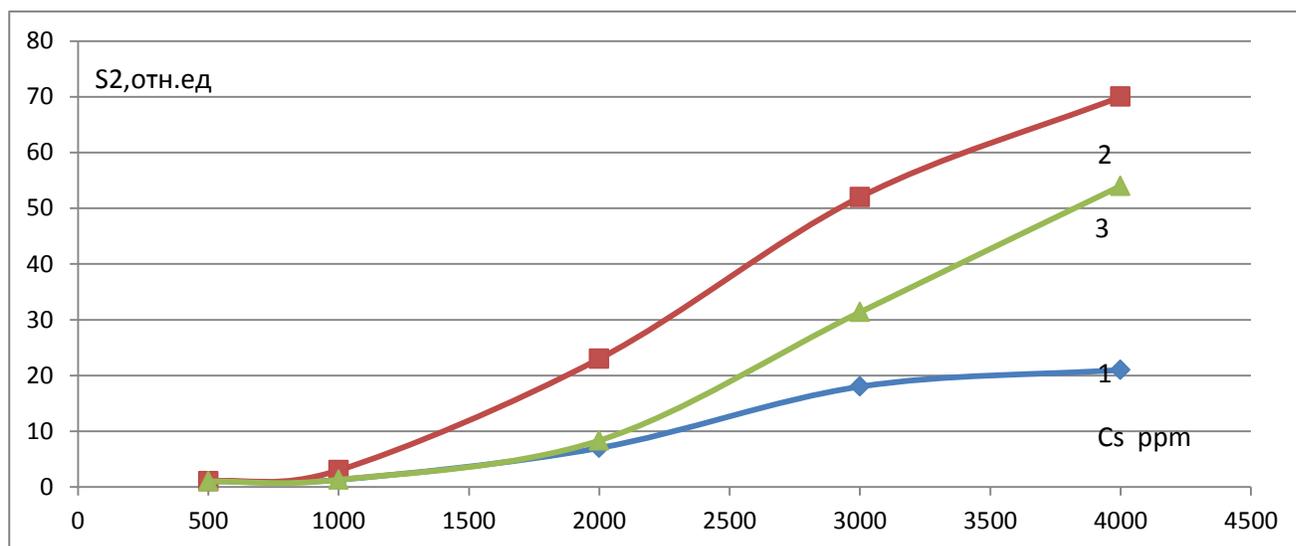


Рис. 4.17. Зависимость газовой чувствительности сенсорного элемента от концентрации паров аммиака в воздухе при температуре $21\text{ }^\circ\text{C}$: (1) - без освещения, контрольный образец; 2- под действием фиолетового (2) излучения светодиода, поверхностно-модифицированный серебром (6 Мм); 3- поверхностно модифицированного серебром (6 Мм)

Таблица 4.5

Влияние энергии световых квантов оптического излучения светодиодов разного цвета на газовый отклик пленок SnO_2 , поверхностно-модифицированных раствором 6мМ AgNO_3 .

Cs, ppm	S_2 , отн.ед		
	контрольный	Лег. + УФ	Лег. без свет
1000	1,3	3	1,3
2000	7	23	8.3
3000	18	52	31.4
4000	21	70	54

Изменение сопротивления сенсорного элемента, поверхностно модифицированного серебром ($S_{\text{лег}}$), в парах аммиака в воздухе (500 ppm) составило 20 %, тогда как сопротивления нелегированного контрольного чувствительного элемента ($S_{\text{контр}}$) не изменяется. При рассмотрении кривых (1), (3) видна разница в чувствительности между легированным и контрольным образцом в интервале концентраций паров аммиака от 1000 до 4000 ppm. Для сравнения, показания чувствительности контрольного образца в этом диапазоне $S_{\text{контр}} = 1,2$ (1000 ppm) - 7,4 (4000 ppm) отн.ед, тогда как для образца, легированного Ag, $S_{\text{лег}} = 1,3$ (1000 ppm) - 41,2 (4000 ppm) отн.ед, что указывает на заметный вклад модификации поверхностей оксидов металлов благородными металлами при больших концентрациях газов.

При сравнении кривых (2), (1) заметно явное увеличение чувствительности сенсорного элемента под воздействием света фиолетового светодиода. Так, величина чувствительности контрольного (нелегированного) образца в диапазоне концентраций аммиака 1000 - 4000 ppm при облучении фиолетовым

светодиодом изменяется в пределах $S_{\text{контр}} = 1,3 - 21$ отн.ед. (рис. 4.16), тогда как для образца, легированного серебром при облучении фиолетовым светодиодом, $S_{\text{лег}} = 3 - 70$ отн.ед. (рис. 4.17).

Это может быть следствием оптической активации поверхностных состояний под действием фиолетового света при их взаимодействии с газом, а синий свет практически не изменяет величину газового отклика легированной и нелегированной пленки SnO_2 датчиков газов.

Таким образом, значительные отличия значений величины газовой чувствительности в зависимости от условий и объектов измерения наблюдаются в интервале концентраций от 1000 до 4000 ppm. В данном случае свет может воздействовать не только на поверхностные состояния пленки SnO_2 непосредственно, но и на адсорбированные на них атомы и кластеры серебра, а также на молекулы взаимодействующего с ними аммиака. Поэтому можно заключить, что воздействие света фиолетового светодиода повышает газовую чувствительность пленочных структур сенсоров SnO_2 , поверхностно - модифицированных серебром к аммиаку при комнатной температуре, а также стимулирует чувствительность нелегированных пленок SnO_2 .

В разделе 3.2. установлено, что пленки, поверхностно – модифицированные Ag при комнатной температуре и без освещения при концентрации паров воды в воздухе 1000 ppm дают газовый отклик $S = 1.6$ отн.ед., а при 10000 ppm $S = 6$ отн.ед. Поэтому представляло интерес исследование влияния света фиолетового светодиода на газовый отклик к парам воды поверхностно - модифицированных серебром пленок SnO_2 .

Результаты влияния света фиолетового светодиода, находящегося на расстоянии 2 мм, от датчика на газовый отклик поверхностно – модифицированных солями AgNO_3 пленок SnO_2 к действию парам воды в воздухе приведены на рис. 4.18 – 4.20.

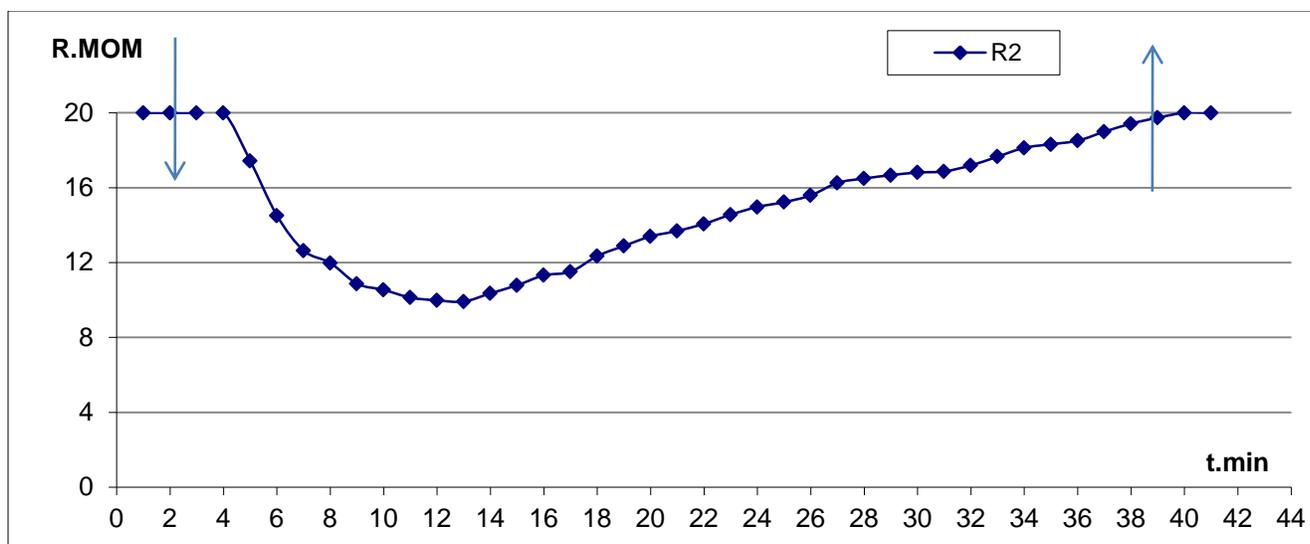


Рис. 4.18. Газовый отклик поверхно - модифицированных серебром (12 нМ) пленок SnO₂ к парам воды (3000 ppm) при освещении фиолетовым светодиодом, находящимся на расстоянии 2мм от поверхности пленки.

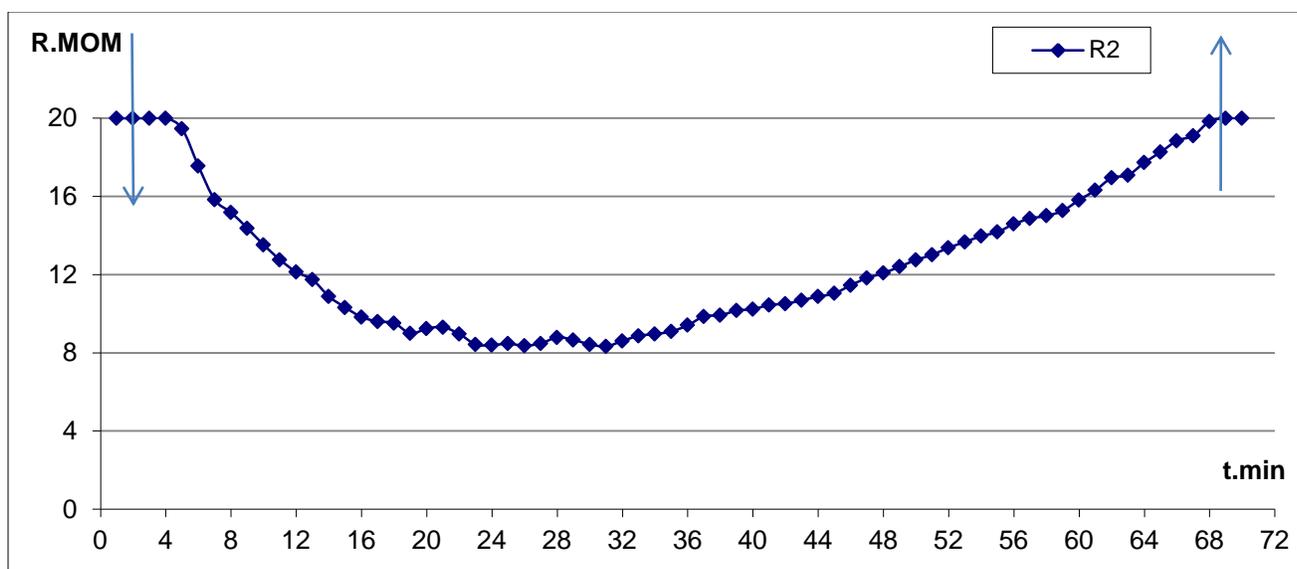


Рис. 4.19. Газовый отклик поверхно - модифицированных серебром (12 нМ) пленок SnO₂ к парам воды (5000 ppm) при освещении фиолетовым светодиодом, находящимся на расстоянии 2мм от поверхности пленки.

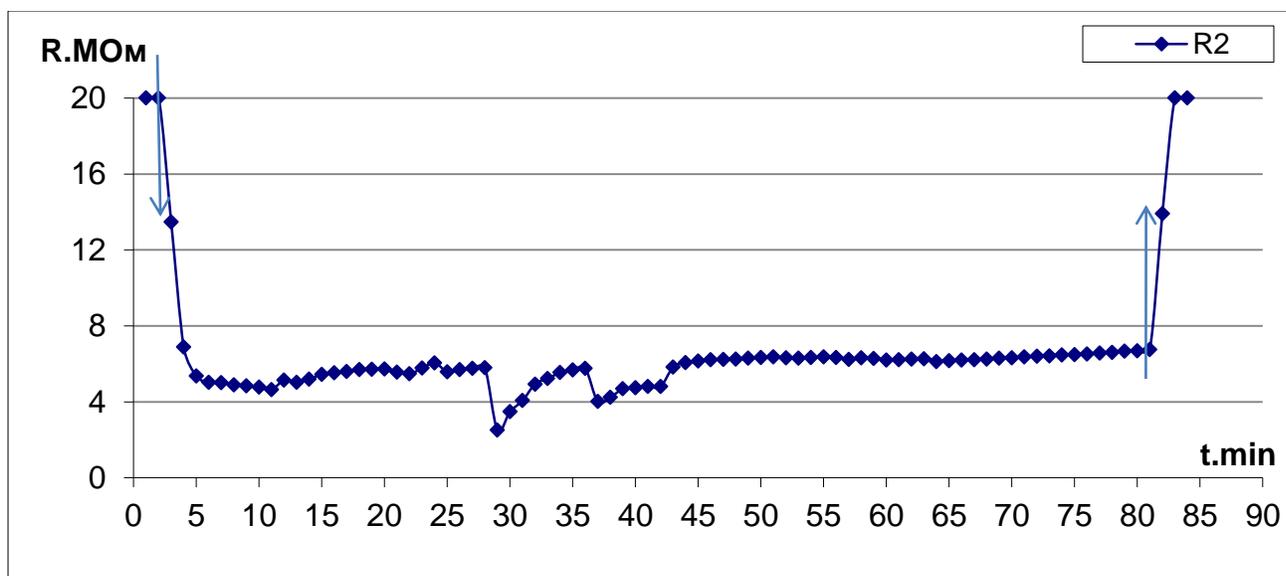


Рис. 4.20. Газовый отклик поверхно - модифицированных серебром (12 мМ) пленок SnO₂ к парам воды (10000 ppm) при освещении фиолетовым светодиодом находящимся на расстоянии 2мм.

Таблица 4.6

Газовый отклик поврехностно модифицированных серебром пленок SnO₂ к парам воды при комнатной температуре и освещении фиолетовым светодиодом

Cs = ppm	AgNO ₃ + УФ	AgNO ₃	Без света – контрольный
3000	2.0	1.7	1.7
5000	2.4	2.1	2.7

Результаты экспериментов показывают (табл. 4.6), что газовой отклик у модифицированных серебром пленок SnO₂ к парам воды при комнатной температуре и освещении фиолетовым светодиодом практически не

увеличивается. Таким образом, воздействие света фиолетового светодиода не стимулирует процессы взаимодействия поверхностных состояний пленки SnO_2 с гидроксильными группами, она и не влияет на газовый отклик сенсоров.

Исследовалось одновременное влияние светового воздействия и поверхностной модификации пленок SnO_2 солями палладия. На рис. 4.21, 4.22 показано влияние солей Pd на газовую чувствительность пленок SnO_2 к парам этилового спирта. Выполненные нами исследования показали, что поверхностная модификация солями палладия пленок SnO_2 приводит к увеличению газового отклика сенсора к газам-восстановителям и к заметному снижению температуры максимальной чувствительности датчиков газов. К такому же эффекту приводит воздействие фиолетового светодиода на SnO_2 -сенсорный элемент датчика газов, не подвергнутый поверхностной модификации.

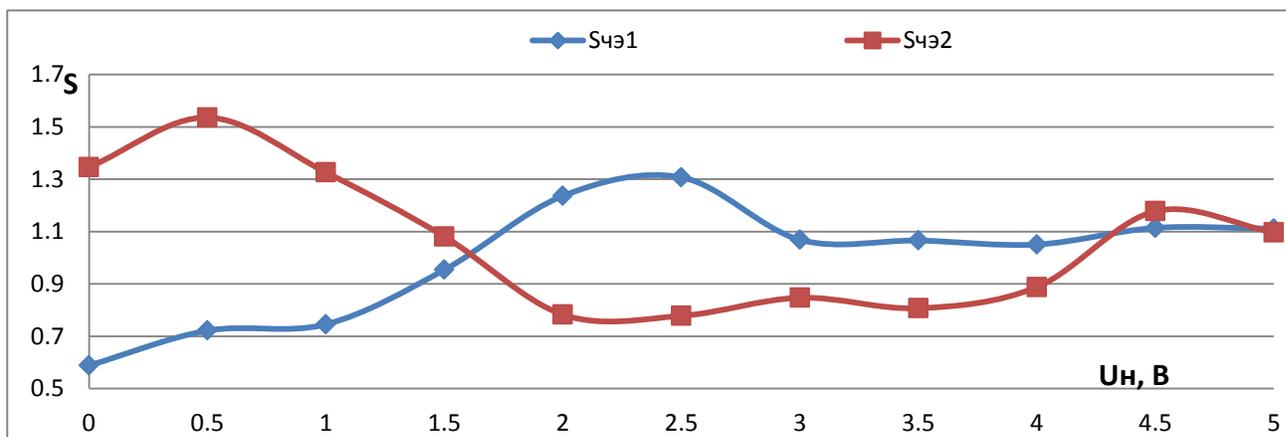


Рис. 4.21. Зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 , к парам этилового спирта (2080 ppm) в воздухе от напряжения, подаваемого на нагреватель: 1 - нелегированная SnO_2 ; 2 – SnO_2 , легированная примесью палладия 3 мМ

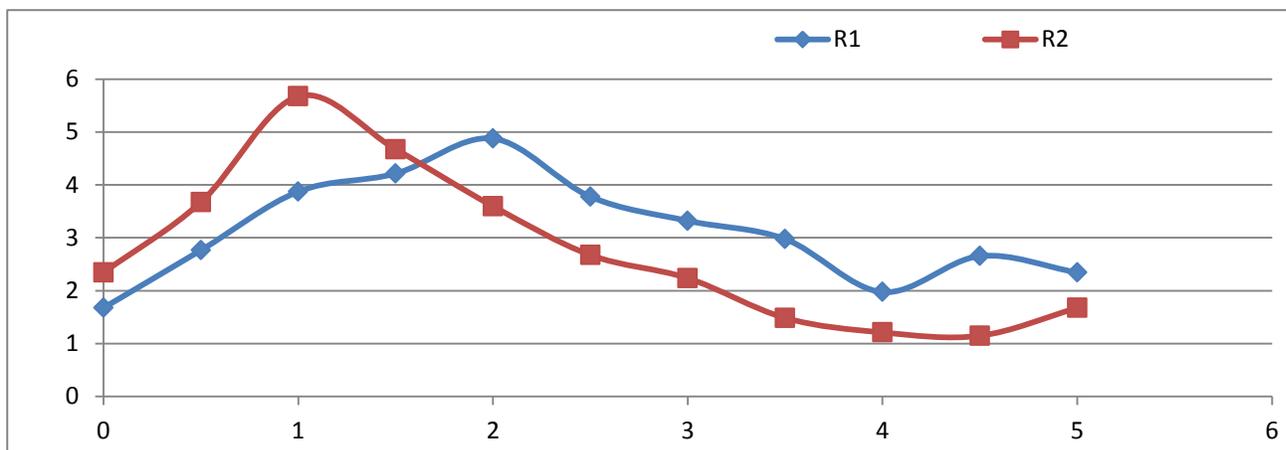


Рис. 4.22. Зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 , к парам этилового спирта (2080 ppm) в воздухе от напряжения, подаваемого на нагреватель: 1 - нелегированная SnO_2 ; 2 – SnO_2 , легированная примесью палладия 6 мМ

Исследование одновременного воздействия поверхностной модификации пленки SnO_2 солями палладия и фиолетового светодиода выполнялись в широком интервале температур (рис. 4.23, 4.24).

Как и было установлено ранее, поверхностная модификация пленки SnO_2 примесью палладия привела к увеличению газового отклика и к снижению температуры максимальной газовой чувствительности датчика до величин порядка 50 - 100°C. Эффект светового воздействия в случае примеси палладия проявился значительно меньше, чем в случае примеси серебра и действия света на контрольные образцы (2 - 6 раз) оказалось значительно сильнее, чем на поверхностно-модифицированные (1,5 - 3 раза) структуры. Причина этого может быть в более эффективном экранировании пленки SnO_2 солями палладия, чем экранирование солями серебра.

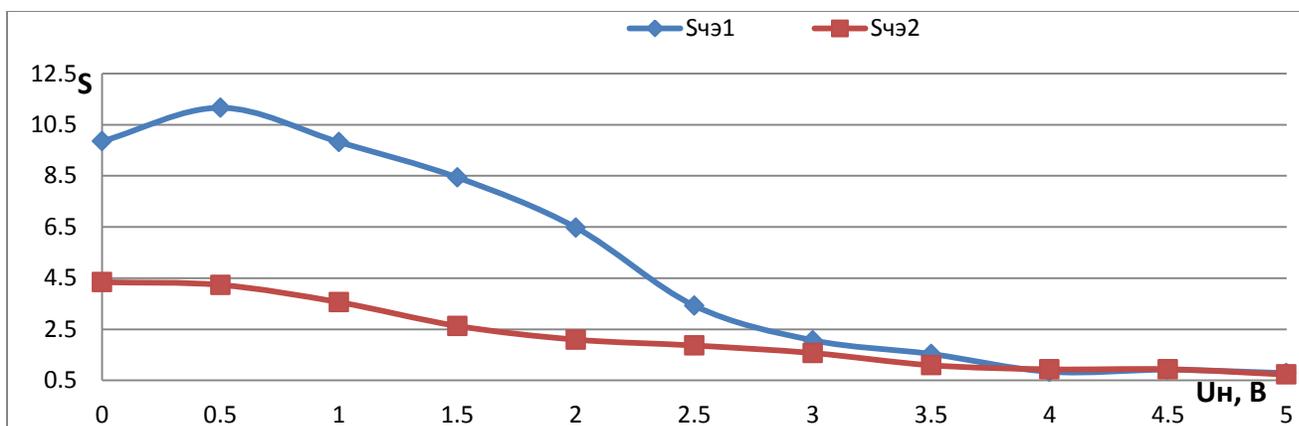


Рис. 4.23. Зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 , к парам этилового спирта (2080 ppm) в воздухе при освещении фиолетовым светодиодом от напряжения, подаваемого на нагреватель: 1 - нелегированная SnO_2 ; 2 – SnO_2 , легированная примесью палладия 3 мМ

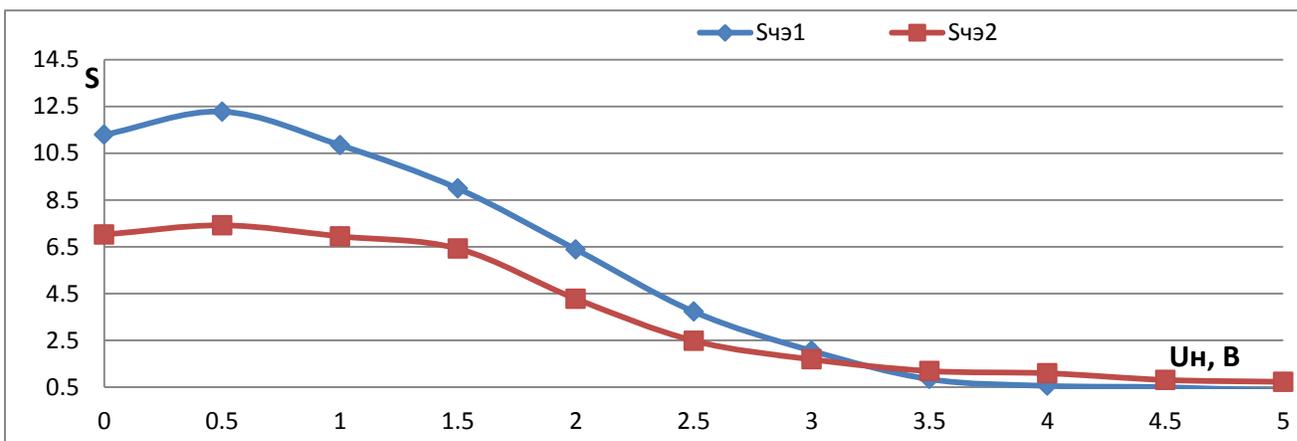


Рис.4.24. Зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 , к парам этилового спирта (2080 ppm) в воздухе при освещении фиолетовым светодиодом от напряжения, подаваемого на нагреватель: 1 - нелегированная SnO_2 ; 2 – SnO_2 , легированная примесью палладия 6 мМ

Выводы к главе 4.

1. Оптическое воздействие фиолетового светодиода на поверхность пленки SnO₂ в процессе взаимодействия с газами-восстановителями (этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон) приводит к возрастанию газового отклика вблизи основного пика газовой чувствительности или к его сдвигу для спиртов на 10 - 40 °С в область низких температур. При этом появляется второй пик газового отклика при 130 - 260 °С, который также можно использовать для контроля содержания данного газа в воздухе.

2. Поверхностная модификация пленки SnO₂ солями серебра (6 - 12 мМ) приводит к сдвигу основного пика газовой чувствительности пленки SnO₂ к спиртам в область низких температур на 100 - 300° С, а величина газового отклика либо не меняется, либо возрастает примерно в 1,5 раза. При взаимодействии с парами аммиака в воздухе газовый отклик поверхностно модифицированной солями серебра (12 мМ) пленки SnO₂ увеличивается почти в 2 раза, а температура максимальной газовой чувствительности уменьшается от 400 до 200° С.

3. Использование ионов серебра (6мМ) для поверхностной модификации пленок SnO₂ приводит к значительному (примерно в 7 раз) возрастанию газового отклика к парам аммиака при комнатной температуре и к сдвигу порога чувствительности с 2000 ppm до 500 ppm.

4. Применение ионов палладия (6 мМ) для поверхностной модификации пленки SnO₂ приводит к возрастанию газового отклика к спиртам в почти 20 раз и к снижению температуры максимальной чувствительности на 150 – 200 °С. В случае паров ацетона и аммиака величина газового отклика почти не меняется, а рабочая температура датчика снижается примерно на 150° С.

5. При комнатной температуре воздействие фиолетового света на поверхностно-модифицированные серебром (6 мМ) пленки SnO₂ приводит к

многократному возрастанию газового отклика к парам аммиака как в модифицированных, так и в контрольных образцах. Влияние оптического стимулирования на газовый отклик к парам воды замечено не было.

6. При повышенных температурах (200 - 400 °С) эффект воздействия фиолетового света на поверхностно-модифицированные пленки SnO₂ проявляется в меньшей степени, чем на поверхность контрольных образцов (чистая пленка SnO₂). Возможно, при этом проявляется эффект экранирования поверхности пленки SnO₂ слоем солей серебра или палладия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Решение целого ряда проблем, относящихся к защите окружающей среды, управлению технологическими процессами, контролю физиологического состояния человека, качества продуктов питания т.д. требует создания электронных устройств, позволяющих регистрировать и квалифицировать наличие химических веществ и их смесей в воздухе, анализировать запахи. В связи с этим, важное место в микроэлектронике и твердотельной электронике занимает в последние годы разработка технологии изготовления и исследования полупроводниковых пленок, чувствительных к составу газовой среды.

Твердотельные полупроводниковые сенсоры на основе металлооксидных полупроводников SnO_2 и ZnO реагируют на присутствие в атмосфере широкого спектра газов изменением электросопротивления. Они обладают малым временем отклика на изменение концентрации газа при температуре несколько сотен градусов Цельсия и высокой чувствительностью, позволяющей определять присутствие большинства неорганических и органических газов при концентрациях всего несколько пропромилле (ppm) в воздухе. Несмотря на многолетнюю историю исследований, и попыток выпуска сенсоров на тонких пленках SnO_2 , проблема их надежного внедрения не может считаться решенной. В основе проблемы лежат: чувствительность, стабильность и селективность, которые достаточно трудно реализуются одновременно и в большинстве случаев оптимизируются чисто эмпирически, вследствие весьма большой сложности, как процессов образования пленок, так и физики их взаимодействия с газами. Проблема избирательности и снижения рабочих температур сенсоров решается с помощью введения примесных добавок и каталитических покрытий. Еще одним способом активации адсорбционных процессов на поверхностных состояниях полупроводникового сенсора является оптическое воздействие на сенсорные элементы. Известно, что излучение оптического диапазона от мощных ультрафиолетовых источников может

значительно улучшить чувствительность металлооксидного датчика газов за счет оптической активации поверхностных состояний. Освещение металлооксидного датчика газов излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла, может снизить обычно высокую рабочую температуру датчика до комнатной температуры. Это позволяет использовать его в тех областях, где недопустимо работать при более высокой температуре, тем самым, расширяя диапазон применения и снижая потребляемую мощность. Однако, используемые в ранних работах, источники светового излучения в виде мощных стационарных ксеноновых и ртутных ламп не пригодны для практического использования совместно с портативными датчиками газов с автономным питанием. В этом случае удобно использовать светодиоды фиолетового и ультрафиолетового диапазонов длин волн.

В настоящее время нет единой точки зрения на процессы, определяющие механизмы электропроводности и газовой чувствительности поликристаллических металлооксидных полупроводников. Значительные трудности связаны с изготовлением воспроизводимых и достаточно стабильных тонких пленок металлооксидов. Полупроводниковые датчики реагируют на присутствие в атмосфере большого числа различных газов, и установить сорт воздействующего газа весьма сложно. Данные о влиянии света на газочувствительные свойства полупроводников также довольно противоречивы. Одни ученые в своих работах пишут о том, что ультрафиолетовый свет снижает температуру максимально газовой чувствительности, другие - о том, что ультрафиолетовый свет увеличивает величину максимальной газовой чувствительности, третьи - о том, что и красный, и желтый, и зеленый, и синий свет увеличивает величину максимальной газовой чувствительности. И точно можно сказать, что на сегодняшний день известно довольно мало однозначных экспериментов, по которым можно было бы судить о механизмах воздействия света на тонкие пленки металлооксидных полупроводников.

Таким образом, исследование фоточувствительных и газосенсорных свойств тонких пленок металлооксидных полупроводников, разработка технологии создания газочувствительных слоев и приборов на их основе является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в снижении рабочих температур пленок SnO₂ к газам-восстановителям активацией адсорбционных процессов на их поверхности световым воздействием и поверхностной модификацией примесями-катализаторами (Ag и Pd).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Исследовать и оценить возможность активации адсорбционных процессов на поверхности пленки SnO₂ с помощью светодиодов с разными энергиями световых квантов. Рассмотреть возможные механизмы оптической активации газового отклика.
2. Исследовать возможность активации газового отклика пленок SnO₂ поверхностной модификации сенсоров солями катализаторов серебра и палладия.
3. Исследовать возможность улучшения метрологических характеристик сенсоров одновременным воздействием света и поверхностной модификации пленок SnO₂ солями катализаторов серебра и палладия.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования выбраны кристаллы газового датчика размером 1×1×0,12 мм³, содержащие следующие элементы: нагреватель и контакты для чувствительного слоя в виде встречно-штыревой структуры из платины и два газочувствительных элемента (ЧЭ) на основе диоксида олова, один из которых легирован серебром или палладием, а второй чувствительный элемент оставлен нелегированным и использован для сравнительной характеристики. Толщина газочувствительной пленки 250 нм.

Научная новизна результатов работы:

1. Впервые показано, что при воздействии света фиолетового светодиода изменяется характер газового отклика S пленок SnO_2 к газам-восстановителям: на температурной зависимости $S = f(T)$ наблюдаются два пика газовой чувствительности – основной пик при температурах 300 – 400 °С и дополнительный пик при температурах 100 – 200 °С.

2. Установлено, что поверхностная модификация пленок SnO_2 солями серебра и палладия приводит к увеличению газового отклика и к снижению рабочей температуры вплоть до комнатной (соли серебра - к аммиаку).

Практическая значимость.

1. Результаты воздействия фиолетового светодиода на газовый отклик пленок SnO_2 могут быть использованы для повышения эффективности работы и энергосбережения датчиков газов с сенсорными пленками SnO_2 .

2. Методика поверхностной модификации пленок SnO_2 солями серебра и палладия, позволяющая увеличить газовый отклик и снизить рабочие температуры датчиков газов, может быть распространена на другие примеси-катализаторы, такие как платина и некоторые переходные элементы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные о влиянии маломощных источников света ультрафиолетового и видимого диапазона на электросопротивление пленок SnO_2 , приводящем к генерации собственных и примесных неравновесных носителей заряда.

2. Увеличение газового отклика пленок SnO_2 к газам-восстановителям в воздухе освещением сенсорных слоев фиолетовым светом.

3. Увеличение газового отклика пленок SnO_2 к газам-восстановителям в воздухе поверхностной модификацией серебром и палладием.

4. Возможность изменения газового отклика пленок SnO_2 , поверхностно-модифицированных серебром и палладием, воздействием света фиолетового светодиода.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались: на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и студентов (Воронеж, ФГБОУ ВПО ВГТУ, 2012 – 2014 г.г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций» (Воронеж, ВИ ГПС МЧС России, 2012), на Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2013); на VI международной научно-технической конференции «Микро - и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, КБГУ, 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 8 печатных работ, в том числе 2 работы в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для соискания ученой степени кандидата физико-математических наук.

В совместных работах автор принимал участие в подготовке и проведении эксперимента, в обсуждении полученных результатов и подготовке работ к печати.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 94 наименований. Работа изложена на 157 страницах, содержит 12 таблиц и 96 рисунков.

Работа выполнена по плану работ ГБ 2010.34 «Физические основы технологии и проектирования полупроводниковых приборов и интегральных схем» и ГБ 2013.34 «Проектирование и разработка технологии изготовления изделий микроэлектроники».

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Аль Тамееми Васфи Мохаммед Кадим

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОСЕНСОРНЫЕ
СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO₂**

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
заслуженный деятель науки
РФ,
доктор физ.-мат. наук,
профессор
Рембеза С.И.

Воронеж – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕХАНИЗМАХ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В НИХ.	10
1.1. Электрофизические свойства полупроводниковых пленок диоксида олова	10
1.2. Стабилизация электрофизических свойств пленок диоксида олова	19
1.3. Химические свойства SnO ₂	22
1.4. Способы изготовления пленок SnO ₂	23
1.4.1. Изготовление пленок диоксида олова методом реактивного магнетронного распыления	23
1.4.2. Вакуумное нанесение тонких пленок	25
1.5. Механизмы газовой чувствительности поликристаллических пленок SnO ₂	30
1.6. Механизмы рекомбинации неравновесных носителей в полупроводниках после световой генерации	36
1.7. Влияние освещения на газочувствительные свойства полупроводников	41
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	52
Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ГАЗОСЕНСОРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ОЛОВА	53

2.1. Конструкция и технология изготовления микроэлектронных датчиков газов	53
2.2. Методика легирования чувствительных элементов датчиков газов примесями серебра и палладия	61
2.3. Установка для измерения параметров и характеристик датчиков газов	62
2.4. Методика измерения газовой чувствительности микроэлектронных датчиков газов	66
2.5. Методика исследования свойств микроэлектронных датчиков газов при воздействии подсветки	69
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕТА И ГАЗОВ – ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛЕНОК SnO ₂ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.	72
3.1. Влияние света на электросопротивление нелегированного чувствительного элемента датчика газов на основе пленок SnO ₂	72
3.2. Влияние паров газов–восстановителей на газовый отклик чувствительного элемента датчика газов на основе пленок SnO ₂	101
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	110
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СЕНСОРА КАТАЛИЗАТОРАМИ И СВЕТОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ГАЗОВОГО ОТКЛИКА	112
4.1. Исследование влияние света фиолетового светодиода на газовую чувствительность сенсоров SnO ₂	113

4.2. Влияние поверхностной модификации сенсорных слоев SnO ₂ примесями Ag и Pd на газовый отклик датчиков газов	119
4.3. Влияние светового воздействия на газовый отклик поверхностно-модифицированных серебром и палладием пленок SnO ₂	133
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	144
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	146
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	148

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в результате воздействия света маломощных светодиодов с энергиями от 1,97 эВ (красный) до 3,05 эВ (фиолетовый) электросопротивление сенсорного элемента на основе SnO_2 уменьшается за счет оптической генерации неравновесных носителей зарядов. Наибольшие значения изменений сопротивлений составляют 20 - 25 %, при расстоянии 2 мм от светодиода до сенсорного слоя. Эффективные времена релаксации, характеризующие три стадии временных зависимостей сопротивления сенсоров при освещении их светодиодами, при всех видах воздействий имеют сходные значения $\tau_{\text{эф}} = 5$ мин (быстрый процесс), $\tau_{2\text{эф}} = 25$ мин (медленный процесс), $\tau_{3\text{эф}} = 30$ мин (после выключения света). Однако характер изменения сопротивлений при воздействии фиолетового и синего светодиодов отличается от особенностей релаксационных кривых при воздействии зеленого и красного светодиодов. Из-за разных механизмов генерации неравновесных носителей. Рассмотрена схема возможных оптических переходов в пленке SnO_2 под действием излучения светодиодов.

2. При воздействии паров воды на электросопротивление сенсорного слоя SnO_2 при комнатной температуре происходит заметное уменьшение сопротивления сенсора при концентрациях превышающих 3000 ppm, что соответствует относительной влажности 74 %. При дальнейшем увеличении концентрации паров воды (до 10000 ppm или 94 % влажности) наблюдается практически линейное увеличение газового отклика пленки SnO_2 . При комнатной температуре наблюдается газовая чувствительность пленок SnO_2 к парам водного раствора аммиака (NH_4OH), которая заметно проявляется при концентрации аммиака 1000 ppm ($S = 1,48$) и выше. При 5000 ppm чувствительность сенсора к парам аммиака составляет $S = 11,04$ отн.ед.

3. Оптическое воздействие фиолетового светодиода на поверхность пленки SnO_2 в процессе взаимодействия с газами-восстановителями (этиловый спирт,

изопропиловый спирт, ацетон) приводит к возрастанию газового отклика вблизи основного пика газовой чувствительности или к его сдвигу для спиртов на 10 - 40 °С в область низких температур. При этом появляется второй пик газового отклика при 130 - 260 °С, который также можно использовать для контроля содержания данного газа в воздухе.

4. Поверхностная модификация пленки SnO₂ солями серебра (6 - 12 мМ) приводит к сдвигу основного пика газовой чувствительности пленки SnO₂ к спиртам в область низких температур на 100 - 300° С, а величина газового отклика либо не меняется, либо возрастает примерно в 1,5 раза. При взаимодействии с парами аммиака в воздухе газовый отклик поверхностно модифицированной солями серебра (12 мМ) пленки SnO₂ увеличивается почти в 2 раза, а температура максимальной газовой чувствительности уменьшается от 400 до 200° С.

5. Применение ионов палладия (6 мМ) для поверхностной модификации пленки SnO₂ приводит к возрастанию газового отклика к спиртам в почти 20 раз и к снижению температуры максимальной чувствительности на 150 – 200 °С. В случае паров ацетона и аммиака величина газового отклика почти не меняется, а рабочая температура датчика снижается примерно на 150° С.

6. При комнатной температуре воздействие фиолетового света на поверхностно-модифицированные серебром (6 мМ) пленки SnO₂ приводит к многократному возрастанию газового отклика к парам аммиака как в модифицированных, так и в контрольных образцах. Влияние оптического стимулирования на газовый отклик к парам воды замечено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М.: Наука, 1970. – 399 с.
3. Виглеб Г. Датчики: устройство и применение / Г. Виглеб. М.: Мир, 1989. 196 с.
4. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов и др. М.:Металлургия, 1969. 456 с.
5. Хатсон А.Р. Полупроводники/.А.Р.Хатеон. М.: Иностранная литература, 1962. 497 с.
6. Rekas M., Szklarski Z. Defect chemistry of antimony doped SnO₂ thin films // Bull. Polish Academy Sci. Chem.–1996.–Vol.44.–№ 3.–P.155–177.
7. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. М.: Наука, 1983. 239 с.
8. Popova L.I., Michailov M.G., Georguiev V.K. Structure and morphology of thin SnO₂ films // Thin Solid Films.– 1990.– Vol.186.– P.107 – 112.
9. Onyiat A.I., Okeket C.B. Fabrication and characterisation of tin oxide SnO₂ thin films using simple glass spray systems // Appl. Phys.– 1989.– Vol.22.– P.1515 – 1517.
10. Гриневич В.С., Сердюк В.В., Смынтына В.А., Филевская Л.Н. Физико-химический механизм формирования параметров газовых сенсоров на основе оксидных материалов // Журнал аналитической химии.– 1990.–Т.45.–Вып.8.– С.1521 – 1525.
11. Robertson I. Defect levels of SnO₂ // Phis. Rev.– 1984.– Vol. B.–№ 30. – P. 3520 - 3522.

12. Barsan N. Conduction model in gas-sensing SnO₂ layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence // *Sensor and Actuators.*—1994.— Vol. B.- № 17.-P. 241 - 246.

13. Gutierrez J., Ares L., Robla J.I., Getino J., Horrillo M.C., Sayago I., Agapito J.A. Hall coefficient measurement for SnO₂ doped sensor, as function of temperature and atmosphere // *Sensor and Actuators.*—1993.—Vol. B.- № 15–16.—P.98 – 104

14. Панкратов Е.М. /Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова./ Е.М. Панкратов., В.П.Рюмин., Н.П. Щелкина., М.: Энергия. 1969. 56 с.

15. Таланчук П.М., Киричек Т.Ю. Выходные информативные параметры полупроводниковых чувствительных элементов // *Диэлектрики и полупроводники.*— 1989.—Вып.35.— С.93 – 100.

16. Максимович Н.П., Дышель Д.Е., Еремина Л.Э. Полупроводниковые сенсоры для контроля состава газовых сред // *Журн. аналит. химии.*— 1990.— Т.45.—№7.— С.1312–1316.

17. Gopel W., Schierbaum K.D. SnO₂ sensor: current status and future prospects // *Sensor and Actuators.* – 1995. – Vol. B,26 -27. – P.1 – 12.

18. Goyat D., Agashe C., Marathe B. et al. Effect of dopant incorporation on structural and electrical properties of sprayed SnO₂:Sb films // *J. Appl. Phys.*— 1993.— Vol.73.—№ 11. – P.7520 – 7523.

19. Beensh-Marchwicka G., Krol-Stepniewska L., Misiuk A. Influence of annealing on the phase composition, transmission and resistivity of SnO₂ thin films // *Thin Solid Films.*—1984.— Vol.113.— P.215 – 224.

20. Иващенко А.И., Хорошун И.В., Киоссе Г.А., Марончук И.Ю., Попушой В.В. Природа изменений физических свойств поликристаллических тонких пленок SnO₂, вызванных термообработкой // *Кристаллография.*—1997.— Т.42.— №5.—С.901–905.

21. Вошилова Р. М., Димитров Д.П., Долотов Н.И., Кузьмин А.Р., Махин А.В., Мошников В.А., Таиров Ю.М. Формирование структуры

газочувствительных слоев диоксида олова, полученных магнетронным распылением // Физика и техника полупроводников.–1995.–Т.29.– №11.–С.1987–1993.

22. Майссел. Л.Технология тонких пленок: Справочник: В 2 т. / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. М.: Сов. радио, 1977. – Т.1. – 390 с.

23. Zemel J.N. Theoretical description of gas - film interaction on SnO_x // Thin Solid Films. – 1988.– Vol.163.– P. 189 – 202

24. Stoev I., Khol D. An integrated gas sensor on silicon substrate with sensitive layer of SnO_x // ISPPME 6th International School on Physical Problems in Microelectronics – 1989.– P.482 – 489.

25. Астафьева Л.В., Скорняков Г.П. Установка для получения пленок двуокиси олова // ПТЭ.–1980.– №5.– С.235 – 237.

26. Кисин В.В., Ворошилов С.А., Сысоев В.В., Симаков В.В. Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова / Журнал технической физики, 1999. Т. 69.-Вып. 4. - С112-113.

27. Майссела Л. Технология тонких пленок: Справочник: D2м. / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. М.: Сов. Радио, 1977.-Т.2. 768 с.

28. Маклаков С.А., Жаботинский В.А., Ивановский Г.Ф., Кузькин В.И., Слепцов В.В. Получение пленок двуокиси кремния методом высокочастотного магнетронного распыления // Зарубежная электронная техника, 1982.-№2(321).- 100с.

29. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. / Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн.: Учебное пособие. Кн.6.-М.: «Высшая школа», 1989.-110 с.

30. Лабунов В.А., Данилович Н.И., Уксусов А.С., Минайчев В.Е. Современные магнетронные распылительные устройства. / Зарубежная электронная техника, 1982. №10 (256).– -100с.

31. Корчагин Б.В., Орлов В.И. Нанесение металлов и их соединений методами магнетронного и диодного распыления. // Обзоры по электронной технике, 1986.- Сер 7. Вып. 15(1222).– 42с.
32. Минайчев В.Е., Одинокое В.В., Тюфаева Г.П. Магнетронные распылительные устройства (магратроны). // Обзоры по электронной технике, 1979. Сер 7.- Вып 8 (659)..-56с.
33. Иванов Р.Д. Катодный метод создания пленочных элементов микросхем. Р.Д. Иванов М.: «Энергия», 1972. 112с.
34. Никоненко В.А. Математическое моделирование технологических процессов: Моделирование в среде MathCAD. Практикум / Под ред. Г.Д.Кузнецова. М: МИСиС, 2001. 48с.
35. Serrini P., Briois V., Horillo M.C., Traverse A., Manes L. Chemical composition and crystalline structure of SnO₂ thin films used as gas sensors // Thin Solid Films, 1997.-V.304- P.113-122.
36. ВолькенштейнФ.Ф / Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции // М.: Наука, 1987. – 432 с.
37. ВолькенштейнФ.Ф / Физико - химия поверхности полупроводников // М.: Наука, 1973. – 400 с.
- 38 Гутман Э.Е. Влияние адсорбции свободных атомов и радикалов на электрофизические свойства полупроводниковых окислов металлов // Журн. физ. химии, 1984. - Т. LVIII. - Вып.4. - С. 801 - 821.
39. Ihokura H. SnO₂ - based inflammable gas sensor // Ph. D. Thesis, 1983.– P.52–57.
40. Айвазов А. А. Современное состояние и перспективы производства толстопленочных датчиков / А. А. Айвазов, В. И. Тимошенко, А. С. Кузин // Зарубежная электронная техника, 1991 – № 7. – С. 36 - 47.
41. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂ - based elements // Sensor and Actuators, 1991. -Vol. B.- № 3.-P.147 - 155.

42. Ippommatsu M., Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T. Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas sensor using the Hall effect // J. Appl. Phys., 1991. – Vol. 69(12). – № 15. – P.8368 – 8374
43. Mitsudo H. Gas sensors // Ceramic., 1980.–№ 15.–P. 339 – 345.
44. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Relationship between gas sensitivity and microstructure of porous SnO₂ // J. Electrochem. Soc., 1990.– Vol.58.– № 12.– P.
45. Лашкарев В.Е. Кинетика фотопроводимости полупроводников / В.Е. Лашкарев // ЖЭТФ, 1949.- Вып. 19. С. 876.
46. Лашкарев В.Е. Некоторые особенности фотопроводимости монокристаллов CdS / В.Е. Лашкарев, Г.А. Федорус // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1952. Вып. 16. С. 81.
47. Жузе В.П. Фотопроводимость закиси меди / В.П. Жузе, С.М. Рывкин // ДАН СССР. 1949. Вып. 68. С. 673.
48. Жузе В.П. Фотопроводимость закиси меди / В.П. Жузе, С.М. Рывкин // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1952. Вып. 16. С. 93.
49. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С.М. Рывкин. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. 496 с.
50. Рывкин С.М. К вопросу о релаксации неравновесной проводимости при рекомбинации через ловушки / С.М. Рывкин, И.Б. Строкан // ДАН СССР. 1959. Вып. 124. С. 1039.
51. Калашников С.Г. Рекомбинация электронов и дырок при наличии ловушек разного типа / С.Г. Калашников // ЖТФ. 1956. Вып. 26. С. 241.
52. Адирович Э.И. Характеристические времена электронных процессов в полупроводниках / Э.И. Адирович, Г.М. Гуро // ДАН СССР. 1956. Вып. 108. С. 417.

53. Иглицин М.И. Время жизни неравновесных носителей заряда в германии при произвольных уровнях инжекции / М.И. Иглицин, Ю.А. Концевой, А.И. Сидоров // ЖТФ. 1957. Вып. 27. С. 2461.

54. Clarke D. Время жизни в полупроводниках как функция плотности рекомбинационных состояний / D. Clarke // J. Electr. a. Control. 1957. V. 3. P. 375.

55. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. М.: Мир, 1973. -456 с.

56. A. Kobayashi, S. Kawaji // Journ. Phys. Soc. 1955. Vol. 10.- P. 270.

57. R.H. Bube // Journ. Chem. Phys., 1957. Vol. 27.- P. 496

58. S.R. Morrison // Journ. Phys. Chem. ,1953.- Vol. 57.-P. 860.

59. Ф.Ф. Волькенштейн, И.В. Карпенко // Journ. Appl. Phys., 1962. -Vol. 33.- P. 460.

60. G. Brincourt, S. Martinuzzi // Compt. Rend. 1968. Vol. 266. P. 1283.

61. Shapira Y. Relationship between photodesorption and surface conductivity in ZnO / Y. Shapira, R.B. McQuistan, D. Lichtman // Physical Review B., 1977.- Vol. 15.- No. 4.- P. 2163 - 2169.

62. Camagni P. Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature / P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B Chemical., 1996.- Vol. 31.- P. 99 - 103.

63. Comini. E. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin oxide sensors / E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B Chemical., 2000. Vol. 65. - P. 260 - 263

64. Comini E. UV light activations of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperature / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B Chemical. 2001. Vol. 78. -P. 73 - 77.

65. Русских Д.В. Релаксация оптически стимулированного электросопротивления тонких пленок SnO₂/Д.В. Русских,С.И. Рембеза// Физика и техника полупроводников., 2009. -Т. 43.- Вып. 6.- С. 811 - 815.

66. Рембеза С.И. Влияние оптического возбуждения на электрические свойства пленок SnO₂ / С.И. Рембеза, С.А. Сушков, А.М. Кошелев // Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ВГТУ, 2003.- Вып. 3. - С. 47 - 52.

67. Mishra S. Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation / S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi // Sensors and Actuators, 2004. - В 91. - Р. 387 – 390.

68. Гуляев А.М. 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 // Физика и техника полупроводников., 2008. - Т. 42.- Вып. 6.- С. 742 - 746.

69. Джоветт Ч.Е. Технология тонких и толстых пленок для микроэлектроники: пер. с англ. / Ч.Е. Джоветт. М.: Металлургия, 1980. 112 с.

70. Figaro: датчики газов. М.: Издательский дом «Додэка – XXI», 2002. 64 с.

71. Подлепецкий Б. И. Интегральные полупроводниковые сенсоры: состояние и перспективы разработок // Новости о микросхемах, 1998. – № 5. – С. 38 - 45.

72. Рембеза С.И. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов / С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин, Г.А. Викин, В.А. Буслов, Д.Ю. Куликов // Сенсор. 2004. № 1(10). С. 20 - 26.

73. Рембеза С. И. Технологические схемы изготовления микроэлектронных датчиков газов / С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин, Г.А. Викин, В.А. Буслов // Электроника и информатика: материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. М.: МИЭТ, 2002. С. 342 - 343.

74. Рембеза С. И. Термостабилизация микроэлектронных датчиков газов / С.И. Рембеза, Д.В. Русских // Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: ВГТУ, 2005. Вып. 5. С. 125 - 128.

75. Русских Д. В. Высокотемпературный отжиг тестовых структур полупроводниковых датчиков газов / Д. В. Русских, С. И. Рембеза, В. А. Буслов, Д. Ю. Куликов // Актуальные проблемы физики твердого тела: сборник докладов Междунар. науч. конф. Минск, 2007. Т. 2. С. 375 - 377.

76. Багнюков К.Н., С.И. Рембеза, В.А. Буслов, А.В. Асессоров. Влияние микролегирования пленки SnO₂ серебром на чувствительность датчика газа к аммиаку при комнатной температуре. Вестник ВГТУ. 2013. № 9 (2). С. 80-83.

77. Тутов Е. А. Твердотельные сенсорные структуры на кремнии / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская. – Воронеж : ВГУ, 2010. – 231 с.

78. Свистова Т.В. Физические свойства полупроводниковых пленок диоксида олова для датчиков газов: дис. канд. техн. наук: 05.27.01 / Свистова Тамара Витальевна. Воронеж, 1999. 186 с.

79. Рембеза С.И. Влияние оптического излучения маломощных светодиодов на электрические и газочувствительные свойства пленок SnO₂/ С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, В.М. Аль-Тамееми, С.В. Овсянников, К.Н. Багнюков// УДК 538.975. Воронеж: ВГТУ, 2013. Т.9 № 6.1 С.95 -98 .

80. Моррисон С. Р. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1982. – 583 с.

81. Vaccaro P.O. Photoconductivity in stannic oxide films, prepared by spray pyrolysis / P.O. Vaccaro, J. Saura // J. Mater. Sci. Lett., 1990. – Vol. 9. – P. 389 - 390.

82. Mishra S. Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation / S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi // Sensors and Actuators, 2004. - В 91. - P. 387 – 390.

83. Шалимова К.В ((введение в физику полупроводников)), м. Энергоатомиздат, 1985, 348с.

84. Багнюков К.Н. Активация адсорбционных процессов на поверхности SnO₂ методами легирования Ag и Pd и воздействием оптического излучения дис. канд. техн. наук: 05.27.01 / Багнюков Кирилл Николаевич. Воронеж – 2013.

85. Багнюков К.Н. Повышение селективности датчика на основе SnO₂ к парам аммиака и спирта в воздухе / Багнюков К.Н., Рембеза С.И., Буслов В.А., Ассессоров А.В. // Межвузовский сборник научных трудов «Твердотельная электроника и микроэлектроника». Воронеж: ФГБОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2012. Вып. 11, С. 39.

86. Багнюков К.Н. Влияние микролегирования серебром пленки SnO₂ на чувствительность к аммиаку датчика газов / Рембеза С.И., Багнюков К.Н., Буслов В.А., Аль-Тамеми В.М., Свистова Т.В. // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск: ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 2013. Т. 3, С. 333-334.

87. Рембеза С.И. Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. Влияние примеси палладия на газочувствительные свойства пленок SnO₂ // Матер. Швсерос.конф. «Физические проблемы экологии». - Москва.- 2001.- С.247.

88. Watson J. The tin dioxide gas sensor / Watson J., Ihokura K., Colest G.S.V. // Meas. Sci. Technol., 1993. - № 4. - P.717-719.

89. Русских Е.А. Измерения вольт-амперных характеристик тестовых структур на основе тонких пленок SnO₂ + 1 % Si / Е.А. Русских, С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза // Вестник ВГТУ, 2012. - Т. 8. - № 10-1. - С. 59 – 62.

90. Рембеза С.И. Стимулированная светом газовая чувствительность пленок SnO₂ / Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамеми В.М., Багнюков К.Н. // Вестник ВГТУ. 2013. том 9, № 4, С.120-123.

91. Багнюков К.Н., Аль-Тамеми В.М., Рембеза С.И., Свистова Т.В. Изготовление и применение полупроводниковых датчиков газов на основе тонких пленок SnO₂ активированных светом высокой интенсивности // Проблемы безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций :

материалы Всероссийской научно-практической конференции. Воронеж: ВИ ГПС МЧС России, 2012. С.158 - 159.

92. Багнюков К.Н. Влияние оптического излучения на чувствительность датчика газов, легированного Pd / К. Н. Багнюков, С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, В. М. Аль-Тамееми // Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвуз. сб. науч. тр. - Воронеж: ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный технический университет”, 2013. - Вып. 12. - С. 166 - 170.

93. Рембеза С.И. Исследование механизмов протекания тока в пленках SnO₂ на основе вах тестовых структур / Кайгородова Е.К., Рембеза С.И., Свистова Т.В., Аль-Тамееми В.М. // 52 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и студентов: тез. докл. Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГТУ, 2012, С. 10.

94. Рембеза С.И. Активация газовой чувствительности пленок SnO₂ за счет легирования примесями и светового воздействия / С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, В.М. Аль-Тамееми, Р.Е. Просветов, Е.К. Кайгородова. // 54 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и студентов: тез. докл. Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГТУ, 2014, С. 9.