

## ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАЛОМОЩНЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO<sub>2</sub>

С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, В.М. Аль-Тамеми, С.В. Овсянников, К.Н. Багнюков

Исследовалось влияние оптического излучения маломощных (~70 мВт) светодиодов фиолетового спектра излучения на электросопротивление и чувствительность сенсорных слоев SnO<sub>2</sub> тестовых структур датчиков газов. Определены особенности изменений сопротивления чувствительного элемента при включении и выключении света. Установлено, что оптическая активация поверхности SnO<sub>2</sub> значительно увеличивает газовую чувствительность датчика и вызывает появление дополнительного пика газовой чувствительности в области почти вдвое более низких, чем температура максимальной газовой чувствительности датчика без освещения.

Ключевые слова: датчики газов, чувствительность, маломощный светодиод, стимулирование светом

Металлоксидные датчики газов на основе пленок SnO<sub>2</sub> и ZnO широко используются при мониторинге воздушной среды [1]. Из-за медленного и малозаметного взаимодействия газа с поверхностью металлоксида при комнатной температуре твердотельные датчики газов 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 SnO<sub>2</sub> является активация адсорбционных процессов на поверхности полупроводника ультрафиолетовым светом и проявление газосенсорных свойств к CO и NO<sub>2</sub> при комнатной температуре [2 - 4]. Теоретическая модель механизмов взаимодействия ультрафиолетового света с поверхностью металлоксидного полупроводника, предложенная в [5] 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 фиолетового и ультрафиолетового диапазонов длин волн.

В данной работе излагаются результаты исследований влияния излучения коротковолновых

маломощных светодиодов на электросопротивления сенсорных слоев SnO<sub>2</sub> тестовых структур датчиков газов и их газовую чувствительность к различным газам.

В качестве экспериментальных образцов использовались тестовые структуры датчиков газов, изготовленные по микроэлектронной технологии с сенсорными пленками на основе SnO<sub>2</sub> [6]. Кристалл имеет размеры 1 × 1 мм<sup>2</sup>, а электрические тонкопленочные платиновые контакты к сенсорным слоям расположены на расстоянии 10 мкм. Тонкопленочный платиновый нагреватель датчика позволяет увеличивать температуры сенсора до 450 - 500 °С и осуществлять десорбцию поверхности сенсора после его длительного хранения на воздухе. Кристалл датчика монтируют в стандартный металлокерамический корпус интегральной схемы, что облегчает изготовление электрической схемы измерений сопротивлений сенсоров и подачи напряжений при нагревании датчика. Электрическая схема измерений приведена ранее [7].

Для измерения сопротивлений сенсорной пленки использовались мультиметры фирмы Mastech серии MY64 с пределом значений контролируемых сопротивлений до 200 МОм. Нагрев датчика осуществлялся с помощью источника постоянного стабилизированного напряжения НУ3010Е 0–30 В / 0-10 А

Для облучения использовали фиолетовый светодиод ARL2-5213 UVC с длиной волны 400 нм и мощностью 76 мВт, который располагался на расстоянии 2 мм от газочувствительной пленки. При исследовании влияния светового воздействия на параметры тестовой структуры измерения проводились в герметичной измерительной ячейке объемом 10 л со светонепроницаемой оболочкой.

Исследовалось влияние фиолетового света на сопротивление чувствительного элемента датчика газов. 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

---

Рембеза Станислав Иванович, ВГТУ, д-р физ.-мат. наук, профессор, тел. (473)243-76-95

Свистова Тамара Витальевна, ВГТУ, к.т.н., доцент, тел. (473)243-76-95 e-mail: svistamara@yandex.ru

Аль-Тамеми Васфи Мохаммед, ВГТУ, аспирант, University of Diyala, Iraq, тел. (473)243-76-95

Овсянников Сергей Викторович, ВГТУ, аспирант, тел. (473)243-76-95;

Багнюков Кирилл Николаевич, ВГТУ, аспирант, тел. (473)243-76-95;

длительность быстрого изменения сопротивления при включении света  $\tau_{1\text{эф}}$ , длительность последующей медленной релаксации  $\tau_{2\text{эф}}$  и релаксацию  $\tau_{3\text{эф}}$  после выключения света. Каждое из эффективных времен релаксации описывается несколькими экспоненциальными зависимостями [8].

Воздействие фиолетового света на сопротивление чувствительного элемента приводит к уменьшению электросопротивления почти на 28 % за счет генерации неравновесных носителей зарядов (рис. 1). Длительность достижения наименьшего значения сопротивления ( $\tau_{1\text{эф}}$ ) составляет порядка 5 минут, медленной релаксации  $\tau_{2\text{эф}} = 10$  мин и релаксации после выключения света  $\tau_{3\text{эф}} = 20$  мин. Следует отметить, что после выключения света сопротивление не возвращается к исходным значениям.

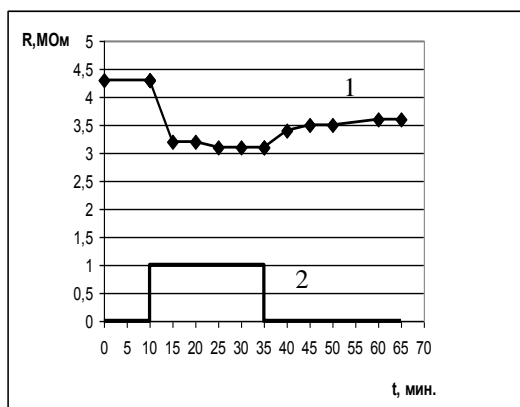


Рис. 1. Изменение сопротивления чувствительного элемента (1) под действием импульсов света фиолетового светодиода (2)

При взаимодействии с газом может происходить перезарядка поверхностных состояний под действием света, что приводит 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.

Исследовалась газовая чувствительность тестовых структур к парам этилового, изопропилового спирта и ацетона в воздухе.

Температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта в воздухе, а также при оптическом воздействии при присутствии этилового спирта представлены на рис. 2.

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 светодиодом температура максимальной газовой чувствительности – 290 °С. При этом величина газовой чувствительности - 6 отн.ед., а также

появляется пик дополнительной чувствительности при температуре 130 °С величиной 4,8 отн.ед.

Температурная зависимость газовой чувствительности к парам изопропилового спирта в воздухе, а также при оптическом воздействии при присутствии изопропилового спирта представлены на рис. 3.

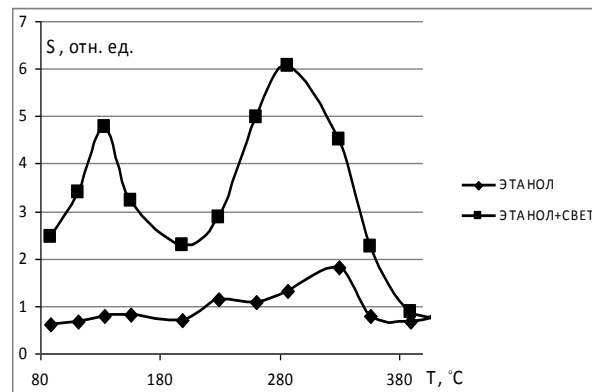


Рис. 2. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (1700 ppm) при облучении светодиодом и без него

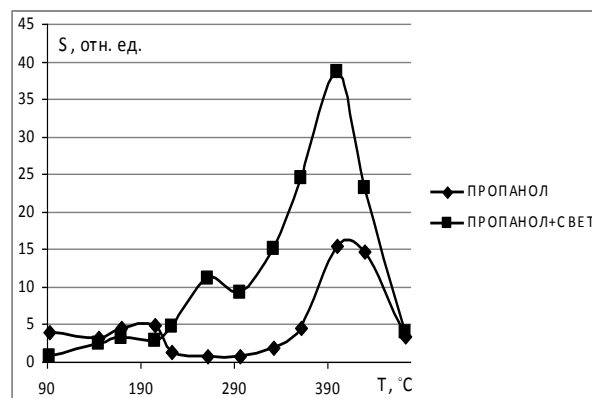


Рис. 3. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам изопропилового спирта (1300 ppm) при облучении светодиодом и без него

Максимальная газовая чувствительность к парам изопропилового спирта (1300 ppm) в воздухе без воздействия света наблюдается при температуре 400 °С и составляет 15,5 отн.ед. При облучении тестовой структуры светодиодом температура максимальной газовой чувствительности практически не изменяется, величина газовой чувствительности - 38,7 отн.ед., а также появляется пик дополнительной чувствительности при температуре 260 °С величиной 11,1 отн.ед.

Температурная зависимость газовой чувствительности к парам ацетона в воздухе, а также при оптическом воздействии при присутствии ацетона представлены на рис. 4.

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 светодиоидом температура максимальной газовой чувствительности практически не изменяется, величина газовой чувствительности равно 10,1 отн.ед., а также появляется пик дополнительной чувствительности при температуре 136 °С, величиной 8,6 отн.ед.

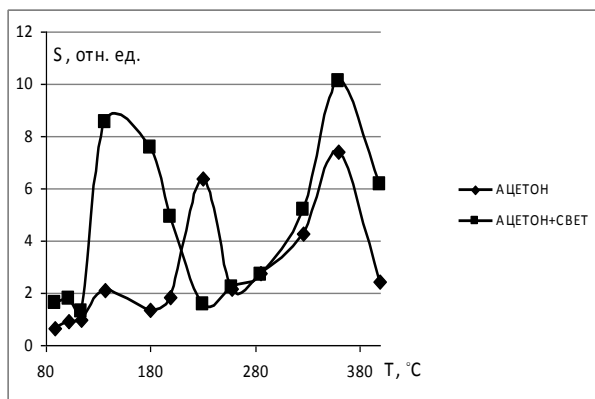


Рис. 4. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам ацетона (1700 ppm) при облучении светодиоидом и без него

Во всех выполненных экспериментах воздействие света увеличивает газовую чувствительность к парам этилового, изопропилового спирта и ацетона в 1,5 – 3 раза без изменения температуры максимальной чувствительности. 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 и их активация, а также низкотемпературные взаимодействия с молекулами контролируемых газов. При этом 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.

При освещении полупроводника  $\text{SnO}_2$  светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, в объеме полупроводника генерируются электронно-дырочные пары. За счет искривления зон у поверхности происходит разделение зарядов в области обеднения: дырки устремляются к поверхности, а электроны переходят вглубь кристалла, увеличивая общую концентрацию свободных носителей заряда и уменьшая объемное сопротивление. Взаимодействие неравновесных дырок с поверхностными состояниями также может

привести к понижению величины межкристаллитных потенциальных барьеров. При этом возможна прямая перезарядка светом поверхностных состояний, приводящая к изменению высоты потенциальных барьеров и к уменьшению поверхностного сопротивления. Последний эффект должен быть очень чувствителен к концентрации и зарядовому состоянию поверхностных дефектов, т. е. должен зависеть от степени заполнения и зарядового состояния поверхностных адсорбционных центров [3, 4]. Схема процессов приведена на рис. 5.

На рис. 6 показана зернистая структура поликристаллического оксида металла. На рисунке можно наблюдать эффект границ зерен, а также «узкого горла» [5].

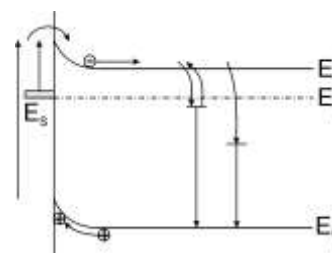


Рис. 5. Схема переходов, возникающих при освещении полупроводника  $\text{SnO}_2$  светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны

При попадании фиолетового излучения с длиной волны 400 нм на поликристаллическую пленку оксида металла, создаются электронно-дырочные пары в области истощения зёрен. Фотовозбуждение уменьшает высоту межзёренного барьера, тем самым, увеличивая плотность свободных носителей по всему материалу, и увеличивает его газовую чувствительность.

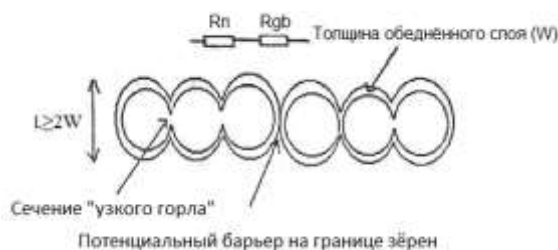


Рис. 6. Зернистая структура поликристаллического оксида металла

Исследование влияния ультрафиолетового излучения на механизм чувствительности металлооксидного датчика газов было проведено на основе теоретических предположений. Авторами [5] установлено, что фиолетовое излучение может значительно улучшить проводимость и чувствительность металлооксидного датчика газов даже при комнатной температуре. Чувствительность возрастает с увеличением плотности потока ультрафиолетового излучения, и уменьшается с

увеличением размера зерна. Кроме того, сопротивление оксида металла тонких пленок уменьшается за счет УФ-излучения по сравнению со случаем, когда нет УФ-излучения. Таким образом, освещение металлооксидного датчика газом излучением, сравнимым с шириной запрещенной зоны оксида металла может снизить обычно высокую рабочую температуру. Это позволяет использовать его в тех областях, где невозможно работать при более высокой температуре, тем самым значительно повышая его применимость.

#### Заключение

На тестовых структурах датчиков газом изготовленных по микроэлектронной технологии с сенсорным слоем SnO<sub>2</sub> исследован характер изменений фототока в результате освещения фиолетовым светодиодом ( $\lambda = 400$  нм). Определены особенности изменений и эффективные времена релаксации сопротивления чувствительного элемента при включении и выключении света.

Исследованы температурные зависимости газовой чувствительности тестовых структур к парам этилового, изопропилового спирта и ацетона в темноте и при освещении фиолетовым светодиодом. Установлено, что оптическая активация поверхности SnO<sub>2</sub> значительно увеличивает газовую чувствительность датчика. При воздействии света также появляется дополнительный пик газовой чувствительности в области температур 100 – 260 °С почти вдвое более низких, чем температура максимальной газовой чувствительности датчика без освещения.

Рассмотрены возможные механизмы воздействия света на межзонные оптические

переходы и непосредственно на поверхностные состояния пленки SnO<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-02-91373 СТ\_а.

#### Литература

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. 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.
3. Camagni P. Photosensitivity activation of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors at room temperature / P. Camagni, G. Faglia, P. Galinotto, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B Chemical., 1996. – Vol. 31. – P.99-103.
4. Comini E. UV light activations of tin oxide thin films for NO<sub>2</sub> sensing at low temperature / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B Chemical., 2001. – Vol. 78. – P.73-77.
5. 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.
6. 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. Буслев, Д. Ю. Куликов // Сенсор, 2004. – №1 – С.20 – 26
7. Русских Е.А. Измерения вольт-амперных характеристик тестовых структур на основе тонких пленок SnO<sub>2</sub> + 1 % Si / Е.А. Русских, С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза // Вестник ВГТУ, 2012. - Т. 8. - № 10-1. - С. 59 - 62.
8. Русских Д.В. Релаксация оптически стимулированного электросопротивления пленок SnO<sub>2</sub> / Д.В. Русских, С.И. Рембеза // ФТП, 2009.- Т.43. – В6. – С. 811 – 815.

Воронежский государственный технический университет

## THE INFLUENCE OF OPTICAL RADIATION ON LOW POWER LED ON THE ELECTRICAL AND GAS SENSITIVE PROPERTIES OF SnO<sub>2</sub> FILMS

**S.I. Rembeza, T.V. Svistova, W.M. Al-Tamiemi, S.V. Ovsyannikov, K.N. Bagnyukov**

The influence of low power LED (~70 mW) violet color ( $\lambda = 400$  nm) was investigated on electrical resistance and gas sensitivity of SnO<sub>2</sub> films of gas sensor test structures. Details of resistance variation under switch on and switch-off light were studied. It was obtained that optical activation of SnO<sub>2</sub> surface increase gas sensitivity and create a new low temperature gas sensitive peak.

Key words: gas sensors, sensitivity, light diode, light stimulation