

ВЛИЯНИЕ ЭТАНОЛА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА

Е. В. Андреева, А. Б. Зильберман, Ю. Л. Ильин, А. В. Махин,
В. А. Мошников, Д. А. Яськов

Электротехнический институт, 197022, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 18 сентября 1992 г. Принята к печати 15 января 1993 г.)

Получены чувствительные к влиянию восстанавливающих газов полупроводниковые слои диоксида олова; исследованы изменения их электрофизических свойств под воздействием этанола; дозовые и температурные зависимости изменения проводимости диоксида олова и времени ответа; показана хорошая воспроизводимость свойств образцов. Обсуждается механизм эффекта и возможность применения различных моделей для его описания.

Способность диоксида олова изменять электропроводность вследствие адсорбции на его поверхности газов и паров органических жидкостей, обладающих восстанавливающим действием, используется для создания газовых датчиков [1-8]. Для объяснения влияния газов на свойства SnO_2 предложены две основные модели. В инжекционной модели [8] предполагается, что при реакции восстанавливающего газа с адсорбированным на поверхности диоксида олова атомарным кислородом $\text{O}_{\text{ад}}$ в зону проводимости инжектируются дополнительные электроны. Этот процесс приводит к уменьшению сопротивления образцов. В барьерной модели [9] изменение сопротивления образцов под воздействием газа объясняется вариацией потенциального барьера для электронов, существующего на межкристаллитных границах в слое SnO_2 . Происхождение барьера связывают с наличием на поверхности SnO_2 адсорбированного кислорода. В процессе окисления газа концентрация кислорода на поверхности уменьшается, что приводит к снижению потенциального барьера для электронов и соответственно к увеличению проводимости образца. Полученные в различных работах экспериментальные данные соответствуют той или иной модели. Следует отметить, что чувствительные элементы газовых датчиков изготавливают в основном по керамической технологии [2-5]. Более перспективной следует считать пленочную технологию, обеспечивающую возможность групповой обработки и интеграции с системами обработки информации датчиков.

В настоящей работе слои диоксида получали путем окисления пленки олова, нанесенной на подложки из стекла, керамики марки БК9411 или поликора. Контакты к слоям изготавливали путем вакуумного напыления слоя серебра толщиной не менее 1 мкм. Контроль вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов при различных температурах подтвердил омичность контактов. Рентгендифрактометрические исследования структуры пленок показали, что пленки были поликристаллическими со слабой преимущественной ориентацией кристаллов в направлении $\langle 110 \rangle$ (для пленок на стекле).

Для исследования изменения параметров и чувствительности пленок SnO_2 при воздействии паров органических жидкостей была создана установка, блок-схема которой приведена на рис. 1, а. Испытуемый образец, включенный последовательно с нагрузочным сопротивлением R_l и источником питания I , поме-

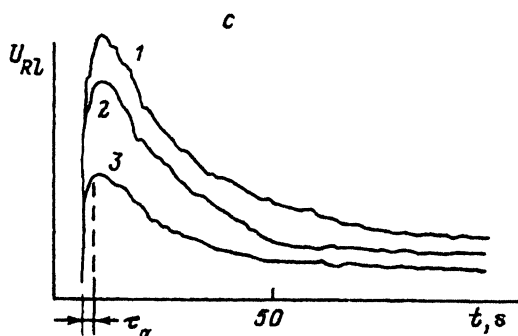
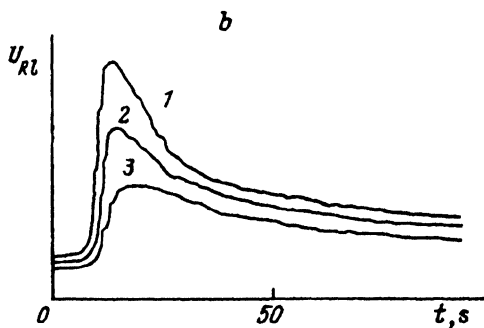
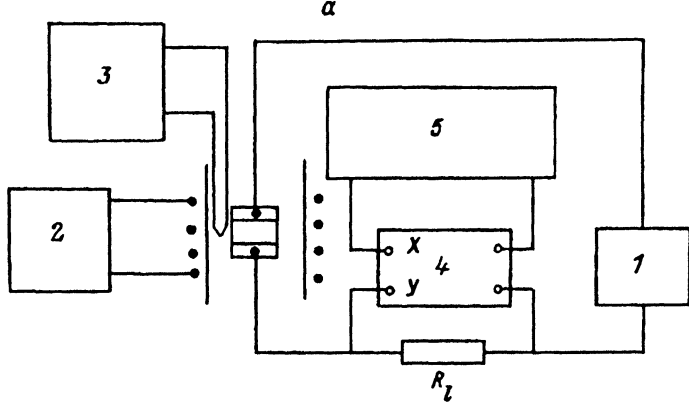


Рис. 1. Схема установки для исследования свойств слоев SnO_2 под воздействием паров органических жидкостей (*a*). 1 — источник питания, 2 — устройство управления температурой, 3 — вольтметр, 4 — самопишущий потенциометр, 5 — генератор. Временные зависимости напряжения на нагрузке R_L для различных температур при воздействии фиксированной дозой паров этанола 14 мкмоль (*b*). T , К: 1 — 490, 2 — 590, 3 — 660. Временные зависимости напряжения на нагрузке R_L при воздействии при 630 К различными дозами паров этанола (*c*), мкмоль: 1 — 5, 2 — 23, 3 — 34.

пался в закрытый кварцевый контейнер. Регулировка температуры в контейнере осуществлялась с помощью печи сопротивления и устройства управления температурой 2. Температура в контейнере контролировалась по величине термоэдс термопары хромель—алюмель с помощью цифрового вольтметра 3. Сигнал с нагрузочного сопротивления подавался на вход Y самопишущего потенциометра

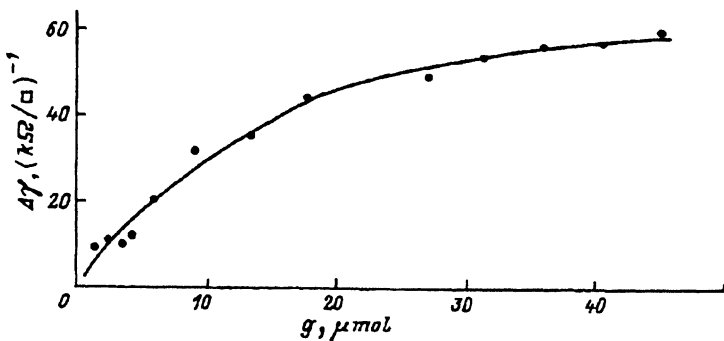


Рис. 2. Зависимость изменения проводимости квадрата пленки SnO₂ от дозы этанола при 630 К.

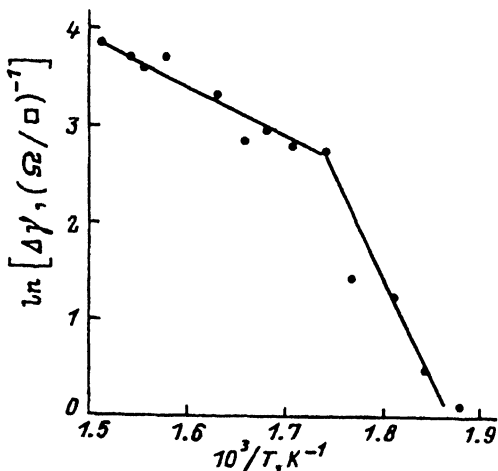
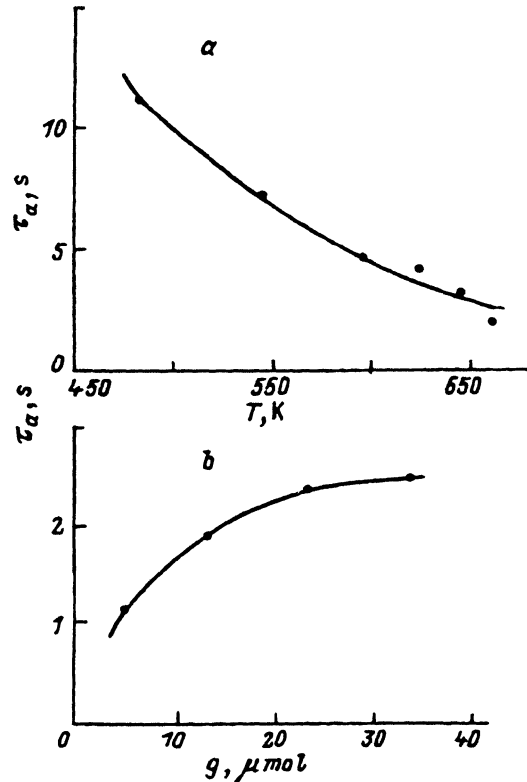


Рис. 3. Зависимость изменения проводимости квадрата пленки SnO₂ от температуры при воздействии постоянной дозы паров этанола 14 мкмоль.

4, на вход X потенциометра подавался сигнал пилообразного напряжения фиксированной частоты от генератора 5, обеспечивавший развертку напряжения на R_I по времени. Запуск генератора осуществлялся непосредственно перед инъекцией в контейнер паров органической жидкости (этанола). Время инъекции составляло не более 0.5 с. Доза этанола фиксировалась путем отбора определенного объема насыщенного при комнатной температуре (21 °C) пара этанола. На рис. 1 приведены временные зависимости напряжения на нагрузке R_I при воздействии на образец фиксированной дозой паров этанола для различных температур (рис. 1, b), а также при воздействии различными дозами паров этанола при постоянной температуре (рис. 1, c). Показан также способ определения времени ответа τ_a . Следует отметить, что в начальный момент времени концентрация паров этанола C_{et} в контейнере определяется впрыснутой дозой (дозе в 1 мкмоль соответствует концентрация ~ 200 млн⁻¹). С течением времени в результате каталитического окисления молекул этанола на поверхности SnO₂ C_{et} уменьшается. Длительный спад U_{R_I} ($\sim 7-10$ мин) обусловлен процессом «переработки» впрыснутых в контейнер паров. При этом на малых интервалах времени (τ_a) C_{et} в контейнере можно считать постоянной. На рис. 2 и 3 приведены

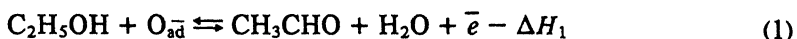
Рис. 4. Температурная зависимость времени ответа при постоянной дозе 14 мкмоль (а); зависимость времени ответа от дозы паров этанола при постоянной температуре 630 К (б).



дозовая и температурная зависимости изменения проводимости квадрата пленки SnO₂ соответственно, а на рис. 4 — дозовая и температурная зависимости времени ответа. Следует отметить, что указанные зависимости воспроизводились при многократных повторных циклах испытаний с точностью не хуже 5—7%, а также в пределах серий образцов, полученных на одинаковых подложках. Сопротивление квадрата слоя на подложках из керамики и поликора составляло 31 ± 2 кОм, а на подложках из стекла — 120 кОм при температуре 400 °С. На рис. 5 приведена температурная зависимость относительного изменения сопротивления слоев SnO₂ на керамической подложке при многократном повторном термоциклировании. Как видно из рис. 5, величина воспроизводится с достаточно высокой точностью, что свиде-

детельствует о стабильности газочувствительных свойств образцов.

В рассмотренном выше инжекционном механизме чувствительности датчиков предполагается, что в результате протекания на поверхности материала чувствительного слоя реакции каталитического окисления этанола



в зону проводимости инжектируются дополнительные электроны. Число инжектированных электронов в расчете на единицу площади поверхности определяется выражением

$$\Delta n = \frac{P_{\text{et}} R_1 [\text{O}_{\text{ад}}^-]}{P_A P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2)$$

где P_{et} , P_A , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров этанола, CH₃CHO и воды соответственно; $[\text{O}_{\text{ад}}^-]$ — поверхностная концентрация адсорбированных атомов кислорода; R_1 — константа равновесия реакции (1). Согласно (2), величина Δn , а следовательно, и изменение проводимости пленки линейно зависят от инжектированной дозы паров этанола и экспоненциально — от температуры. С учетом того, что на поверхности SnO₂ могут существовать две формы адсорбентов кислорода [10], различающиеся энергией связи с решеткой SnO₂, следует ожидать двух линейных участков на зависимостях $\Delta y = f(g)$ и $\ln(\Delta y) = f(1/T)$, причем для последней высокотемпературный участок должен иметь больший наклон.

Как видно из рис. 2 и 3, зависимости $\Delta y = f(g)$ и $\ln(\Delta y) = f(1/T)$ имеют более сложный характер. Это может быть обусловлено влиянием на про-

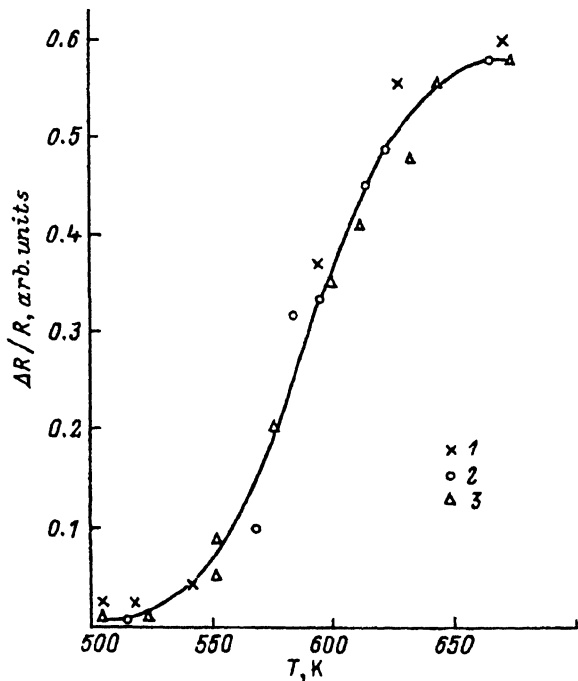


Рис. 5. Температурная зависимость относительного изменения сопротивления пленки SnO_2 при воздействии постоянной дозой паров этанола 14 мкмоль. Циклы измерений: 1 — 1-й, 2 — 10-й, 3 — 30-й.

водимость изменения поверхностного заряда. Вследствие протекания реакции (1) концентрация атомов $\text{O}_{\text{ад}}$, связывающих на поверхности отрицательный заряд, уменьшается, а образующиеся при этом мелкие поверхностные донорные уровни могут быть легко термически ионизованы, что приводит к образованию положительно заряженных центров и инжекции дополнительных электронов в зону проводимости. Таким образом, в этом случае уменьшение сопротивления образцов обуславливается двумя взаимосвязанными процессами — уменьшением поверхностного и межкристаллитного барьеров за счет изменения зарядового состояния поверхности и инжекцией дополнительных электронов в зону проводимости. Указанные процессы приводят к увеличению концентрации электронов в приповерхностной области и, следовательно, к смещению равновесия реакции (1) вправо. Этим, по-видимому, и обусловлены сублинейный характер зависимости $\ln(\Delta\gamma) = f(1/T)$ в области высоких температур и отклонения от линейной зависимости $\Delta\gamma = f(g)$.

Уменьшение τ_a с ростом температуры обуславливается ускорением адсорбционных процессов и реакции (1), а его увеличение с дозой — особенностями процессов адсорбции этанола на поверхности SnO_2 .

Таким образом, получены слои SnO_2 на подложках из стекла и керамики, характеризующиеся высокой воспроизводимостью и долговременной стабильностью газочувствительных характеристик. Для описания влияния газов на электропроводность пленок SnO_2 предпочтительной является барьерная модель с учетом возможной дополнительной инжекции электронов в зону проводимости диоксида олова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] R. T. A. Jones. *Sensor Rev.*, 1, 14 (1982).
- [2] L. Hozer. *Polprzewodnikowe materialy ceramiczne z aktywnymi granisami ziarn.* Warszawa (1990).
- [3] Kanefusa Shinji, Nitta Masayosi, Haradome Miyoshi. *IEEE Trans. Electron. dev.*, ED-35, 65 (1988).
- [4] J. G. Duh, J. W. Jon, B. S. Chiou. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2740 (1989).
- [5] Д. Р. Орлик, П. А. Богданов, М. И. Ивановская, С. Е. Кудрявцев. В кн.: *Матер. IV Всес. конф. «Сенсор-91»*, 75. Л. (1991).
- [6] M. Ippomatsu, H. Sasaki. *J. Ceram. Soc. Japan*, 97, 623 (1989).
- [7] А. В. Махин. В кн.: *Тез. докл. VIII Всес. конф. по росту кристаллов*, 1, 114. Харьков (1992).
- [8] Z. Szklarski, K. Zakrzewska, M. Keeas. *Thin Sol. Films*, 174, 269 (1989).
- [9] P. van Geloven, J. Moons, M. Honore, J. Rogger. *Sensors a. actuators*, 17, 361 (1989).
- [10] J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka et al. *Surf. Sci.*, 221, 183 (1989).

Редактор В. В. Чалдышев
