

12 Особенности сенсорного отклика термокаталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния

© И.А. Таратын, В.В. Хатько

Белорусский национальный технический университет,
220013 Минск, Белоруссия
e-mail: viacheslav.khatko@gmail.com

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2012 г.)

Проведено исследование особенностей сенсорного отклика термокаталитического газового сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния p -типа проводимости к ряду газов, таких как H_2 , CO , CH_4 и C_3H_8 . Для пропана, монооксида углерода и водорода можно выделить как положительную, так и отрицательную составляющие сенсорного отклика. Для положительных значений отклика сенсора на монооксид углерода и пропан наблюдаются ярко выраженные максимумы при значениях тока кремниевого нагревателя 21 и 23 мА соответственно. Для водорода наблюдается зависимость положения максимума отклика сенсора от концентрации газа. Такая особенность сенсорного отклика на водород объясняется последовательным действием двух процессов: абсорбцией молекул H_2 на поверхности кремниевого нагревателя и каталитической реакцией окисления водорода на Pt–Pd-катализаторе. Для метана сенсорный отклик имеет лишь отрицательную составляющую.

Наиболее широко используемым сенсором при контроле токсичных и горючих газов является термокаталитический сенсор типа пеллистор, состоящий из спиралевидной платиновой проволоки, встроенной в шаровидную керамическую капсулу-бусинку [1]. Данный тип сенсора, несмотря на такие преимущества как простота конструкции и низкая стоимость, обладает целым рядом недостатков, а именно необходимостью постоянного тестирования и калибровки выходного сигнала вследствие отравления сенсора и загрязнения керамической капсулы; низкой селективностью и высоким порогом концентраций срабатывания.

Как было показано в работе [2], использование в термокаталитическом сенсоре типа пеллистор нагревателя из монокристаллического кремния позволяет решить одну из главных проблем, связанную с его селективностью. В настоящей работе рассмотрены особенности сенсорного отклика термокаталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния к ряду горючих газов, имеющих разную температуру включения каталитической реакции окисления.

Каталитический газовый сенсор изготавливался по технологии, подробно описанной ранее в работе [2]. В данном случае нагревателем сенсора служил параллелепипед со сторонами $0.3 \times 0.3 \times 0.15$ мм, вырезанный из пластины монокристаллического кремния, легированного бором, с удельным сопротивлением $0.3 \Omega \text{cm}$, толщиной 0.3 мм и ориентацией поверхности (100). Величина сопротивления сенсора при комнатной температуре составляло порядка $\sim 49 \Omega$.

Работа сенсора осуществлялась в режиме постоянного тока. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) сенсора измерялись на воздухе и в смесях нулевого воздуха с H_2 , CO , CH_4 и C_3H_8 . Были использованы проверочные газовые смеси с содержанием активного газа 0.5, 1.0

и 2.0 vol.%. Сенсорный отклик ($\Delta U = U_{\text{Gas}} - U_{\text{Air}}$) определялся как разность между напряжением на сенсоре при воздействии активного газа (U_{Gas}) и напряжением на сенсоре в воздухе (U_{Air}) при одном и том же значении тока нагревателя.

Первоначально было исследовано влияние температуры включения каталитической реакции окисления определенного газа на особенности изменения ВАХ и сопротивления сенсора от величины тока. Учитывая, что концентрация носителей в монокристаллическом кремнии с удельным сопротивлением $0.3 \Omega \text{cm}$ составляет порядка $8.0 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ [3] и температура перехода проводимости полупроводникового нагревателя от примесной к собственной $\sim 360^\circ\text{C}$ [4], в данной работе исследованы ВАХ и зависимости сопротивления сенсора от тока для ряда активных газов, которые имеют температуру включения реакции окисления выше (CH_4) и ниже (H_2 , CO и C_3H_8) температуры перехода проводимости кремниевого нагревателя от одного вида к другому, т.е. от примесной проводимости к собственной [5].

На рис. 1 и 2 показаны изменения ВАХ (рис. 1, а и 2, а) и сопротивления сенсора (рис. 1, б и 2, б) как функции тока нагревателя в зависимости от концентрации водорода и метана в смеси с нулевым воздухом соответственно. Как будет показано ниже сенсорный отклик на эти газы имеет особенности по сравнению с сенсорным откликом на CO , представленным в работе [2].

Поскольку температура включения реакции окисления водорода ниже температуры изменения вида проводимости кремниевого нагревателя сенсора ($< 360^\circ\text{C}$) и соизмерима с температурой включения реакции окисления CO ($\sim 200^\circ\text{C}$) [2], можно отметить следующую особенность изменения сопротивления сенсора при его взаимодействии с водородом по сравнению с откликом

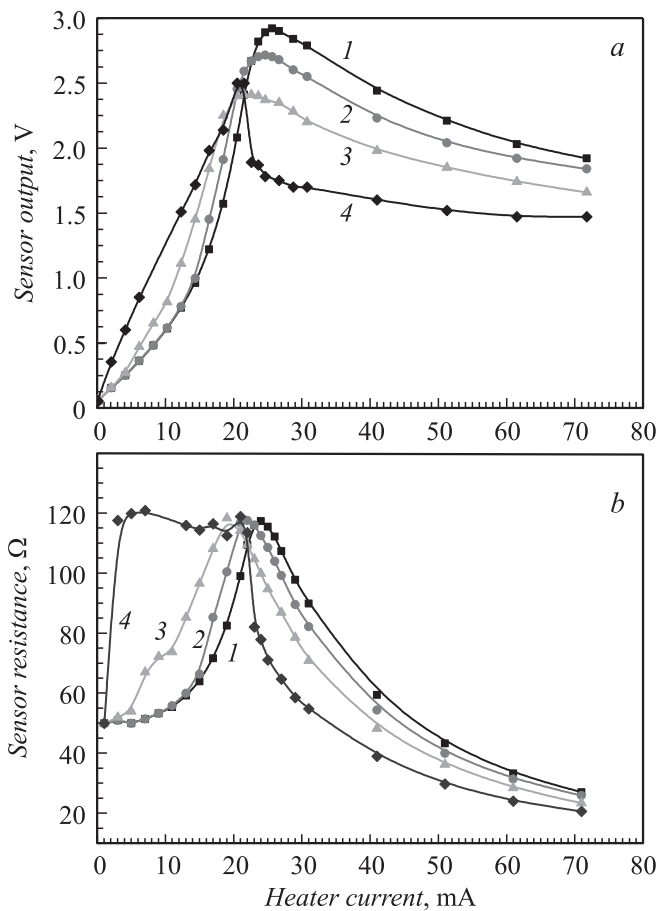


Рис. 1. ВАХ (а) и сопротивление сенсора (b) как функции тока нагревателя на воздухе (1) и в смеси воздух-водород при концентрациях H₂: 0.5 (2), 1 (3) и 2% (4).

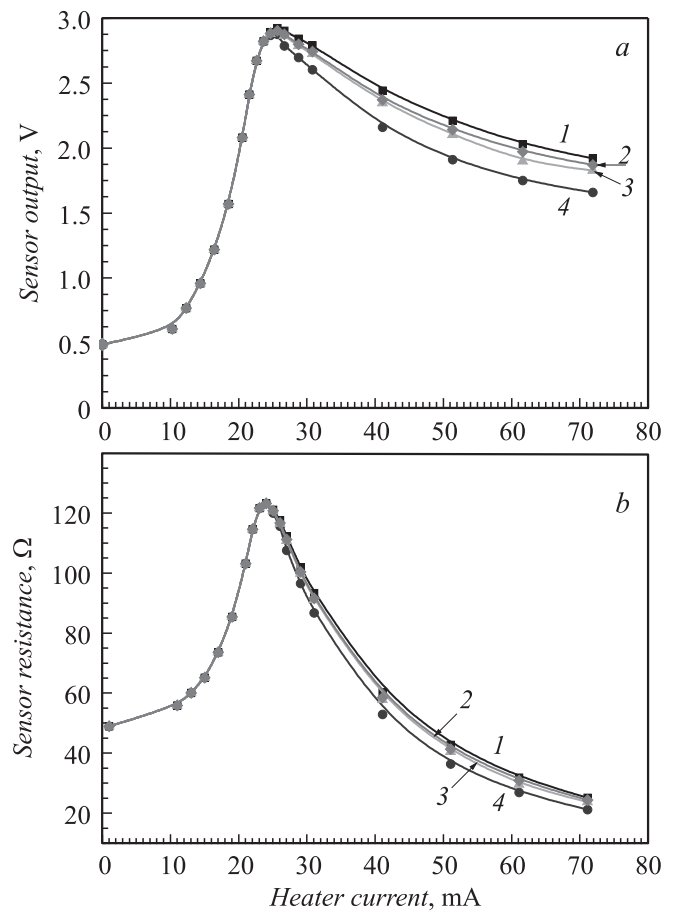


Рис. 2. ВАХ (а) и сопротивление сенсора (b) как функции тока нагревателя на воздухе (1) и в смеси воздух-метан при концентрациях CH₄: 0.5 (2), 1 (3) и 2% (4).

на СО. Данная особенность связана с ростом сопротивления сенсора при малых величинах тока нагревателя при концентрациях водорода больше 1 vol.%. При данных значениях тока нагревателя (< 20 mA) каталитическая реакция окисления водорода невозможна в силу низкой температуры сенсора. Следовательно, рост сопротивления сенсора при этих значениях тока обусловлен другим механизмом изменения сопротивления. Согласно работе [6], таким механизмом может являться абсорбция молекул H₂ на кремниевом нагревателе. Очевидно, что сформированная при изготовлении сенсора керамическая капсула алюминооксида (Al₂O₃) [2] имеет пористую структуру, допускающую проникновение молекул H₂ к кремниевому нагревателю. При этом количество молекул, диффундирующих по порам Al₂O₃ к нагревателю, зависит как от вида газа, так и от его парциального давления в смеси с нулевым воздухом.

На основе предположения, сформулированного выше, становится понятным, почему данный эффект наблюдается лишь при больших концентрациях водорода. Из всего ряда газов, исследованных в работе, молекулы водорода имеют наименьший размер. Их размер, очевидно, соизмерим с диаметром пор в алюмооксидной капсуле, что

позволяет молекулам H₂ достигать поверхности кремниевого нагревателя сенсора. При увеличении концентрации водорода более 1 vol.%, т.е. с ростом парциального давления водорода в смеси воздух-водород, количество молекул H₂, достигших поверхности кремниевого нагревателя, становится достаточным, чтобы изменить его сопротивление при малых значениях тока нагревателя и, следовательно, при низкой температуре нагрева сенсора ($\leq 200^\circ\text{C}$), как это показано на рис. 1, b. Абсорбция молекул водорода на поверхности кремния сопровождается их диссоциацией с образованием здесь ионов H⁺. Являясь донорными частицами, атомы водорода при адсорбции на поверхности кремния *p*-типа проводимости обедняют его поверхностный слой дырками и обогащают электронами, при этом выполняются условия $\Delta V_s < 0$ и $\Delta k_s < 0$, где ΔV_s и Δk_s — изменение значений поверхностного потенциала и приповерхностной проводимости кремния [6]. При адсорбции молекул H₂ на поверхности кремниевого нагревателя сенсора его приповерхностная проводимость падает, а сопротивление нагревателя и, следовательно, сенсора возрастает, что и наблюдается на рис. 1, b. Таким образом, зависимость изменения сопротивления сенсора при его взаимодействии с водородом

при концентрациях более 1 vol.% определяется последовательным действием двух процессов: первоначально абсорбцией молекул H_2 на поверхности кремниевого нагревателя, а затем каталитической реакцией окисления водорода на Pt–Pd-катализаторе. В результате каталитической реакции окисления H_2 на поверхности сенсора и выделяемой при этом теплоты происходит сдвиг его ВАХ и зависимости сопротивления от тока в сторону меньших значений тока нагревателя согласно механизму описанного в работе [2].

Особенностью изменения ВАХ (рис. 2, *a*) и сопротивления сенсора (рис. 2, *b*) как функции тока нагревателя при его взаимодействии с метаном является фиксированное положение максимумов этих зависимостей при токе нагревателя сенсора ~ 24 мА, не зависящее от концентрации метана в смеси с нулевым воздухом. В данном случае сдвиг ВАХ и зависимости сопротивления от тока в сторону меньших значений тока нагревателя отсутствует. После достижения максимальных значений сопротивления сенсора ($\sim 120 \Omega$) его величина уменьшается по экспоненциальному закону и зависит от концентрации метана. Как было показано в работе [2], экспоненциальное уменьшение сопротивления сенсора происходит при достижении температуры $\sim 360^\circ C$ и связано с переходом проводимости кремниевого нагревателя от примесной к собственной. В области температур выше $360^\circ C$ концентрация дырок описывается зависимостью $p_i \propto \exp(-E_g/2kT)$, где E_g — ширина запрещенной энергетической зоны кремния, k — постоянная Больцмана, T — температура. Так как температура включения каталитической реакции окисления метана находится в диапазоне $400-500^\circ C$ [7], тепловой эффект от каталитической реакции, связанный с увеличением температуры сенсора, вызывает рост концентрации основных носителей — дырок в кремниевом нагревателе и, следовательно, дополнительное снижение сопротивления сенсора при фиксированных значениях тока нагревателя выше 24 мА.

Смещение ВАХ сенсора вследствие каталитической реакции активного газа на его поверхности (рис. 1, *a* и 2, *a*) делает возможным качественное и количественное определение вида газа и его концентрации [2]. На рис. 3 представлены зависимости $\Delta U = U_{Gas} - U_{Air}$ как функции температуры нагревателя сенсора для двух концентраций 0.5 и 2 vol.% активного газа в смесях с нулевым воздухом. Можно видеть, что для газов (H_2 и CO), имеющих температуру включения каталитической реакции окисления значительно ниже температуры ($\sim 360^\circ C$) перехода проводимости кремниевого нагревателя от примесной к собственной [5], сенсорный отклик имеет как положительную ($+\Delta U$), так и отрицательную составляющие ($-\Delta U$). Для пропана (C_3H_8) положительная составляющая сенсорного отклика проявляется четко лишь при концентрации 2 vol.%, что указывает на близость температур включения каталитической реакции окисления пропана и перехода проводимости от примесной к собственной в кремнии. Поскольку температура

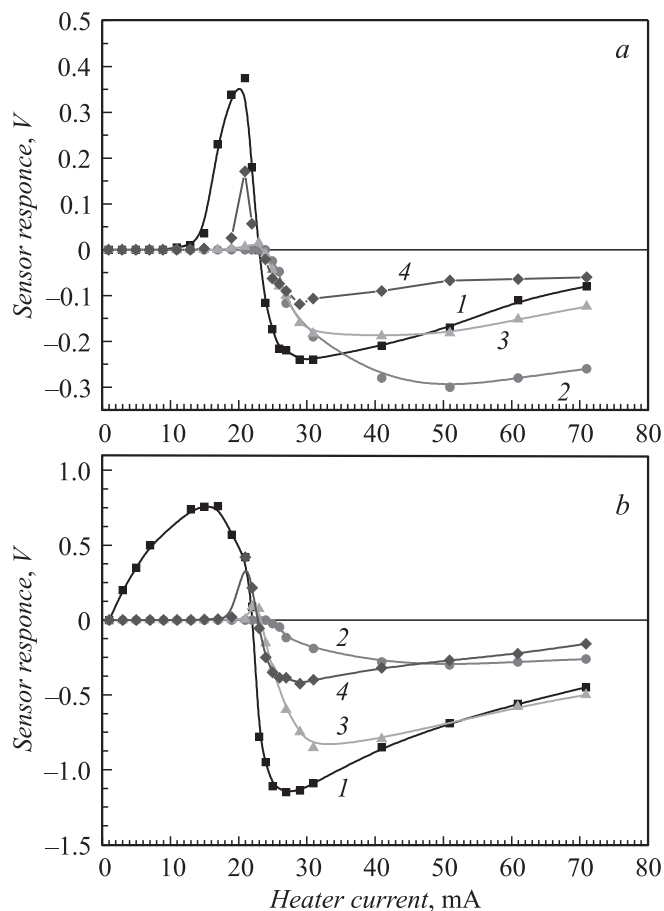


Рис. 3. Отклик сенсора как функция температуры его нагревателя в смеси воздух–газ при концентрациях газов 0.5% (*a*), 2% (*b*): H_2 (1), CH_4 (2), C_3H_8 (3), CO (4).

включения каталитической реакции окисления метана (CH_4) выше $360^\circ C$, сенсорный отклик связан лишь с регистрацией его отрицательных значений ($-\Delta U$).

Для положительных значений отклика сенсора ($+\Delta U$) на водород, оксид углерода и пропан наблюдаются ярко выраженные максимумы при определенных значениях тока кремниевого нагревателя. При концентрации 2 vol.% максимумы для этих газов наблюдаются при 15, 21 и 23 мА соответственно. Величина максимума $+\Delta U$ зависит от концентрации исследуемого газа и изменяется по закону, близкому к линейному [2]. Отметим, что для водорода наблюдается зависимость положения максимума $+\Delta U$ от концентрации газа в смеси с воздухом, так, для концентраций 0.5, 1 и 2 vol.% максимумы положительных значений отклика сенсора находятся при 20, 18 и 15 мА соответственно. Такое изменение положения максимума $+\Delta U$ с ростом концентрации водорода связано с дополнительным включением механизма абсорбции молекул водорода на поверхности кремниевого нагревателя при концентрации H_2 более 1 vol.%, как описано выше.

Анализ изменения значений положительной составляющей сенсорного отклика ($+\Delta U$) для исследуемого ряда

газов показывает (рис. 3), что для пропана, монооксида углерода и водорода величина отклика в максимуме возрастает при одной и той же величине концентрации газа, соответственно. Для отрицательной составляющей сенсорного отклика ($-\Delta U$) такой закономерности не обнаружено. Тем не менее учет соотношения величин положительной и отрицательной составляющих сенсорного отклика позволяет сделать предположение о возможной разработке методики селективного контроля каждого газа в отдельности в многокомпонентной смеси всех исследуемых в настоящей работе газов.

Таким образом, в работе проведено исследование особенностей сенсорного отклика термokatалитического газового сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния p -типа проводимости к ряду газов, таких как H_2 , CO , CH_4 и C_3H_8 . Для пропана, монооксида углерода и водорода сдвиг ВАХ в сторону меньших значений тока нагревателя вследствие теплового эффекта термokatалитической реакции окисления газа, позволяет выделить как положительную, так и отрицательную составляющие сенсорного отклика. Для положительных значений отклика сенсора на монооксид углерода и пропан наблюдаются ярко выраженные максимумы при значениях тока кремниевого нагревателя 21 и 23 мА соответственно. Для водорода наблюдается зависимость положения максимума отклика сенсора от концентрации газа. Для концентраций 0.5, 1 и 2 vol.% максимум отклика регистрируется при 20, 18 и 15 мА соответственно. Такая особенность сенсорного отклика на водород объясняется последовательным действием двух процессов: абсорбцией молекул H_2 на поверхности кремниевого нагревателя и каталитической реакцией окисления водорода на Pt–Pd-катализаторе. Взаимодействие сенсора с метаном не приводит к сдвигу его ВАХ. Для метана сенсорный отклик имеет лишь отрицательную составляющую.

Список литературы

- [1] *Chou J.* Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. NY: McGraw-Hill Book Company, 1999. 258 p.
- [2] *Таратын И.А., Хатько В.В.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. С. 9–17.
- [3] *Пирс К.* Рост кристаллов и подготовка подложек // Технология СБИС. В 2-х кн. Под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986. 404 с. (VLSI Technology / Ed. S.M. Sze. NY: McGraw-Hill Book Company, 1983.)
- [4] *Блатт Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с. (*Blatt F.J.* Physics of electronic conduction in solids. NY: McGraw-Hill Book Company, 1968.)
- [5] *Liu L., Zhou F., Wang L., Qi X., Shi F., Deng Y.* // J. Catal. 2010. Vol. 274. P. 1–10.
- [6] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- [7] *Krawczyk M., Namiesnik J.* // J. Autom. Meth. Manag. Chem. 2003. Vol. 25. P. 115–122.