

03:06

Влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур

© В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.И. Гребенников, В.В. Кисин

Саратовский государственный технический университет,
ООО „Синтез“, Саратов
E-mail: kisin@sstu.ru

Поступило в Редакцию 17 августа 2005 г.

В интервале рабочих температур от 200 до 450°С наблюдалось изменение характера вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок оксида олова в присутствии газов различной природы. Экспериментальные данные обсуждаются в предположении существования на поверхности оксида олова частиц, адсорбированных в различных формах, а также дрейфа адсорбированных ионов по поверхности. Особенности изученного явления позволяют использовать его для выбора рабочей температуры структур, при которой возможно распознавание сорта газа на основе анализа вольт-амперных характеристик.

PACS: 68.55.a, 68.60.Dv

Влияние термостимулированной сорбции на сопротивление тонких пленок оксидов металлов широко применяется в сенсорах газа [1,2]. Миниатюризация газовых сенсоров при сохранении рабочих напряжений вызывает увеличение электрического поля в зазоре между контактами, которое стимулирует миграцию ионсорбированных частиц газа по поверхности активного слоя и влияет на характеристики

газочувствительных устройств в целом [3–5], что может использоваться для распознавания сорта анализируемого газа [6,7].

Проведенные ранее исследования установили существование на поверхности SnO_2 различных форм ионсорбированного кислорода O_2^- , O^- и O^{2-} [8–11]. Методом температурно-программируемой десорбции доказано, что разные типы ионов хемосорбированного кислорода десорбируются при разных температурах (85, 150 и 560°C соответственно [8]), что свидетельствует о разной энергии связи этих ионов с поверхностью. Поэтому можно ожидать, что подвижность различных типов ионсорбированного кислорода на поверхности существенно различается, а изменение температуры будет влиять на нее неодинаково, т.е. обеспечит структуре распознавательную способность.

В данной работе представлены результаты исследования температурных зависимостей вольт-амперных характеристик (ВАХ) газочувствительных структур на основе тонких пленок оксида олова в атмосфере газов разного сорта.

Для исследования ВАХ формировалась контактная система с напыленными через маску Pt-электродами на Al_2O_3 -подложку. Межэлектродное расстояние составляло $50\ \mu\text{m}$. Четыре нагревателя и два терморезистора были сформированы методом катодного распыления платины на обратной стороне подложки [12]. Поверх платиновых электродов методом ВЧ-магнетронного распыления смешанной мишени SnO_2/CuO в атмосфере Ar/O_2 наносился газочувствительный слой $\text{SnO}_2:\text{Cu}$, сопротивление которого изменялось в зависимости от состава окружающей среды [13].

Толщина слоя оксида олова определялась эллипсометром SENTECH SE 400 15/42 („Sentech Instruments GmbH“, Germany) и составляла $\sim 1\ \mu\text{m}$. Нагреватели и терморезисторы структуры, откалиброванные с помощью ИК-камеры TH 3100MR („NEC Instrument Ltd“, Japan), позволяли поддерживать температуру пленки в диапазоне $150 \dots 450^\circ\text{C}$ с неравномерностью по площади, не превышающей 2%.

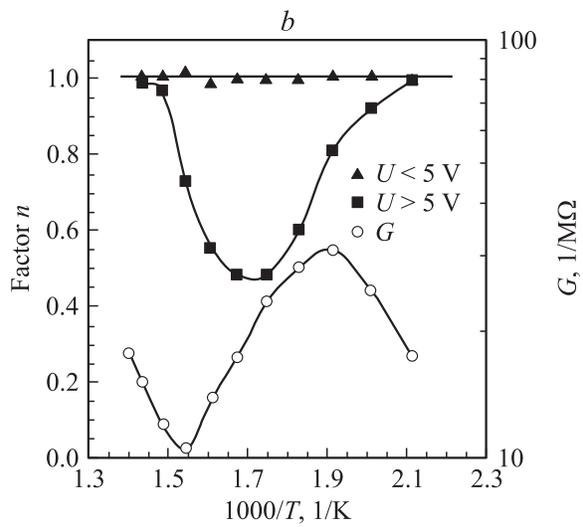
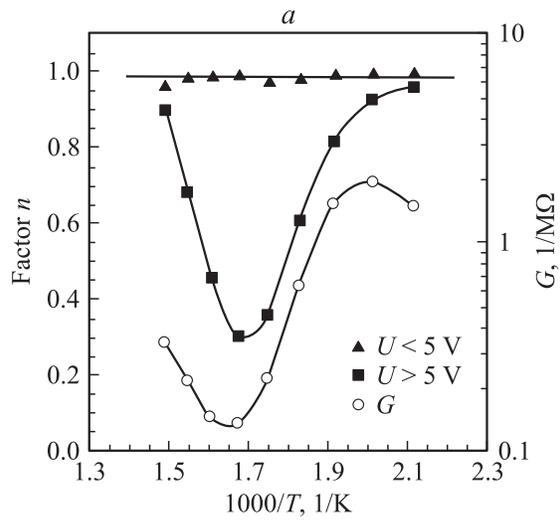
ВАХ измерялись с помощью цифрового мультиметра KEITHLEY-2001 („Keithley Instruments, Inc.“, USA) и программируемого источника питания GRUNDIG PN-300 („Grundig Professional Electronic GmbH“, Germany) в диапазоне 0–30 V. Газовые пробы составлялись на основе аттестованных газовых смесей („Messer Griesheim GmbH“, Germany) с помощью газосмесительной системы, позволяющей регулировать концентрацию примесей в пробе с точностью до 0.5 ppm.

Измерения ВАХ газочувствительных структур на основе тонких пленок $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ проводились в трех газовых пробах: окислительная *A* (синтетический воздух: 20.5% кислорода O_2 в азоте N_2), окислительно-восстановительной *B* (120 ppm угарного газа CO в синтетическом воздухе), нейтральная *C* (100% азота N_2).

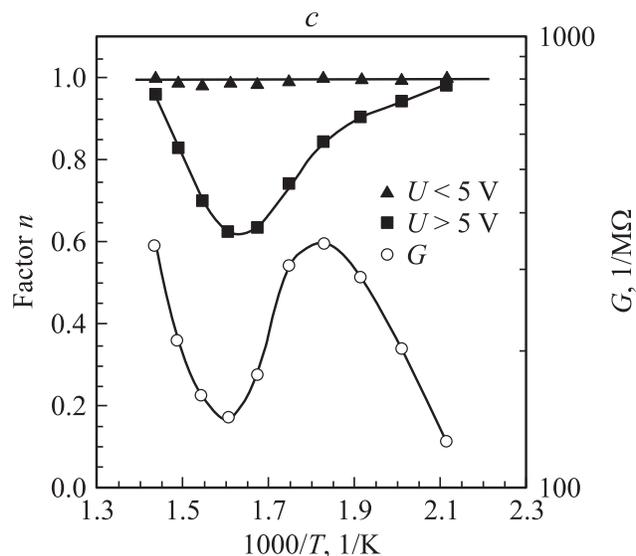
В области низких температур $T < 250^\circ\text{C}$ и при повышенных температурах $T > 350^\circ\text{C}$ ВАХ во всех газовых пробах оставались линейными для всего исследованного диапазона напряжений. Однако в температурном диапазоне $250 \dots 350^\circ\text{C}$ на ВАХ наблюдалось появление сублинейности при повышенных напряжениях ($> 5\text{ V}$), хотя в низковольтной области ($< 5\text{ V}$) они оставались линейными. Обработка в двойном логарифмическом масштабе позволяла аппроксимировать ВАХ степенным функциям вида $I \sim U^n$, где I — ток, U — напряжение, n — показатель степени.

На рисунке представлены температурные зависимости показателя степени n в низковольтной и высоковольтной (напряженность поля выше 10^3 V/cm) областях, а также проводимости слоев оксида олова. Из рисунка видно, что отклонение ВАХ от линейного поведения достигает максимума при определенной температуре — температурная зависимость показателя степени n имеет минимум во всех газовых пробах, причем для газов различной природы минимальное значение показателя степени n различно: в пробе *A* — $n = 0.3$, *B* — $n = 0.48$, *C* — $n = 0.63$. Одновременно с появлением нелинейности ВАХ проявляются особенности температурной зависимости проводимости структур. В температурном интервале, соответствующем уменьшению значения показателя степени n , проводимость G слоев оксида олова во всех газовых пробах уменьшалась с ростом температуры.

Экспериментальные данные можно объяснить в предположении существования на поверхности слоев оксида олова различных форм хемосорбированного кислорода, ионы которого обладают разной подвижностью. В области низких температур $< 250^\circ\text{C}$ тепловая энергия адсорбированных частиц недостаточна для преодоления дрейфового барьера, токоперенос осуществляется свободными носителями заряда, ВАХ линейны. При температурах $250 \dots 350^\circ\text{C}$ становится существенным вклад составляющей тока, связанной с носителями заряда, локализованными вблизи адсорбированных частиц. ВАХ становятся сублинейными за счет обеднения прианодной области свободными носителями заряда [6]. В области высоких температур $> 350^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение средней подвижности локализованных на поверхности



Температурная зависимость показателя степени n и проводимости G тонкой пленки оксида олова: *a* — в пробе *A*; *b* — в пробе *B*; *c* — в пробе *C*.



Продолжение рисунка.

носителей заряда, так как растет доля более сильно связанной с поверхностью, следовательно, менее подвижной формы хемосорбированного окислителя, например O^{2-} .

Обычно для распознавания газов используется обработка сигналов мультисенсорной системы [14–16]. Однако распознавание может быть осуществлено и с помощью единичного сенсора. В частности путем использования отношения сопротивлений идентичных газовых сенсоров, функционирующих при разных температурах [17], или с помощью анализа нелинейности ВАХ [6,7]. Сочетание вариации температуры слоя с изменением рабочего напряжения расширяет возможности получения разных откликов одного сенсора на различные типы газов и газовые смеси, что позволяет использовать для распознавания газовых смесей один сенсор, работающий в разных режимах, а не мультисенсорную систему.

Таким образом, в представленной работе наблюдалось изменение характера ВАХ в температурном интервале $250 \dots 350^\circ\text{C}$ — они

становились нелинейными в области сильных электрических полей. Анализ нелинейности ВАХ дает информацию о составе газовой смеси.

Работа выполнена при поддержке гранта PD02–2.7–42 Министерства науки и образования Российской Федерации, гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (контракт № 2539p/4926), гранта № А/05/05426, № 71621 совместной программы „Михаил Ломоносов“ немецкой службы академических обменов (ДААД) и Министерства образования и науки РФ.

Авторы благодарны доктору А. Гошнику и доктору И. Киселеву (Institute fur Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, Германия) за помощь и сотрудничество.

Список литературы

- [1] *Awaluddin A., Pilling M., Wincott P., LeVent S., Surman M., Pemble M., Gardner P.* // *Surface Science*. 2002. V. 502–503. P. 63–69.
- [2] *Salehi A.* // *Sensors and Actuators B*. 2003. V. 96. P. 88–93.
- [3] *Liess M.* // *Thin Solid Films*. 2002. V. 410. P. 183–187.
- [4] *Nayral C., Viala E., Colliere V., Fau P., Senocq F., Maisonnat A., Chaudret B.* // *Applied Surface Science*. 2000. V. 164. P. 219–226.
- [5] *Cane C., Gracia I., Gotz A., Fonseca L., Lora-Tamayo E., Horrillo M.C., Sayago I., Robla J., Rodrigo J., Gutierrez J.* // *Sensors and Actuators B*. 2000. V. 65. P. 244–246.
- [6] *Симаков В.В., Якушева О.В., Гребенников А.И., Кисин В.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. В. 8. С. 52–56.
- [7] *Simakov V., Yakusheva O., Grebennikov A., Kisin V.* // *Proceedings of 11th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses*. April 13–15 2005. Barcelona, Spain. P. 392–395.
- [8] *Egashira M.* // *Proceedings of Symp. on Chem. Sensors*. Honolulu, USA. 1987. 18–23 Oct. Pennington, USA: Electrochem. Soc., 1987. P. 39–48.
- [9] *Добровольский Ю.А., Калашиников Г.В.* // *Электрохимия*. 1992. Т. 28. № 10. С. 1567–1575.
- [10] *Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T., Ippomatsu M.* // *Sensors and Actuators B*. 1993. V. 13–14. P. 677–678.
- [11] *Kaciulis S., Mattogno G., Galdikas A., Mironas A., Setkus A.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1996. V. 14. N 6. P. 3164–3168.
- [12] *Ehrmann S., Jungst J., Goschnick J.* // *Sensors and Actuators B*. 2000. V. 66. P. 43–45.
- [13] *Kissine V., Voroshilov S., Sysoev V.* // *Thin Solid Films*. 1999. V. 348. P. 304–311.

- [14] *Abbas M., Moustafa G., Gopel W.* // *Analytica Chimica Acta*. 2001. V. 431 (2). P. 181–194.
- [15] *Pearce T., Schiffman S., Nagle T., Gardner J.* (eds). *Handbook of Machine Olfaction, Electronic Nose Technology*. Wiley–VCH, Weinheim, 2003.
- [16] *Сысоев В.В., Кучеренко Н.И., Кисин В.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. В. 18. С. 14–20.
- [17] *Kisin V.V., Kucherenko N.I., Sysoev V.V., Voroshilov S.A.* // *Abstract book of 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*. June 25–28 2003. Riga, Latvia, 2003. P. 267–269.