

03;12

Каталитический газовый сенсор с нагревателем из монокристаллического кремния

© И.А. Таратын, В.В. Хатько

Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь
E-mail: viacheslav.khatko@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 марта 2011 г.

Использование в каталитическом сенсоре типа пеллистор нагревателя из монокристаллического кремния качественно изменяет картину детектирования активных газов. Это изменение связано с нелинейностью вольт-амперной характеристики сенсора. Сдвиг ВАХ в сторону меньших значений тока нагревателя позволяет выделить как положительную, так и отрицательную составляющие сенсорного отклика, определяемые изменением напряжения на сенсоре при фиксированном значении тока нагревателя. При воздействии на сенсор оксида углерода положительная составляющая сенсорного отклика имеет ярко выраженный максимум при токе нагревателя в 28 мА, а величина этого максимума пропорциональна концентрации СО в диапазоне от 0.5 до 2.0 vol. %.

Каталитические газовые сенсоры используются для детектирования горючих газов уже более 50 лет. Наиболее распространенным типом для таких сенсоров является пеллистор, состоящий из спиралевидной платиновой проволоки, встроенной в шаровидную керамическую капсулу-бусинку [1]. На поверхность капсулы наносится слой благородного металла, который при нагревании действует как катализатор, способствуя экзотермическому окислению горючего газа. Нагрев керамической капсулы и каталитического слоя происходит за счет прохождения тока через платиновую спираль. При прохождении газовой смеси на поверхности каталитического слоя возникает горение и выделяющееся тепло повышает температуру керамической капсулы. Вызванное этим увеличение сопротивления платиновой спирали регистрируется измерительной аппаратурой. Учитывая, что температурный коэффициент сопротивления Pt в широком температурном диапазоне является линейным, то и отклик сенсора в этом диапазоне будет

линейным. В последние годы наиболее широко применяемая технология изготовления каталитических сенсоров включает использование в качестве керамической капсулы оксида алюминия (Al_2O_3) различной модификации и высокодисперсных пленок Pt–Pd, наносимых на ее поверхность [2].

В данной работе рассмотрены свойства каталитического сенсора, в качестве нагревателя которого используется монокристаллический кремний.

Каталитический газовый сенсор изготавливался в следующей последовательности. Нагревателем сенсора служил параллелепипед со сторонами $0.22 \times 0.22 \times 0.154$ мм, вырезанный из пластины монокристаллического кремния, легированного бором с удельным сопротивлением $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$, толщиной 0.3 мм и ориентацией поверхности (100). Контактные выводы к боковым поверхностям кремниевого параллелепипеда были изготовлены методом термокомпрессии Pt-проволоки диаметром 20 мкм. Для получения шаровой поверхности капсулы оксида алюминия использовались два вида суспензий на основе мелкозернистого порошка Al_2O_3 с размерами $\leq 10 \mu\text{m}$. Первый вид суспензии состоял из смеси 4 г порошка Al_2O_3 и 12 mL 50% раствора азотнокислого алюминия в метиловом спирте. Во втором виде суспензии вместо метилового спирта использовалась дистиллированная вода. На кремниевый нагреватель с помощью пипетки наносилась суспензия первого вида с последующим нагревом структуры нагреватель–алюмооксид до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ при пропускании через нагреватель тока. На сформировавшуюся шаровидную керамическую поверхность наносился аналогичным образом второй вид суспензии с последующим отжигом структуры в муфельной печи при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 6 h с последующим медленным охлаждением. Мелкодисперсный каталитический слой создавался на оксиде алюминия последовательным нанесением солей PdCl_2 и PtCl_4 , растворенных в дистиллированной воде, и прокаливанием при пропускании тока через кремниевый нагреватель.

Работа сенсора осуществлялась в режиме постоянного тока. Вольт-амперные характеристики сенсора измерялись на воздухе и в смеси нулевого воздуха с СО. Были использованы поверочные газовые смеси с содержанием монооксида углерода 0.5, 1.0 и 2.0 vol.%. Сенсорный отклик ($\Delta U = U_{\text{CO}} - U_{\text{Air}}$) определяли как разность между напряжением на сенсоре при воздействии активного газа (U_{CO}) и напряжением на сенсоре в воздухе (U_{Air}) при одном и том же значении тока нагревателя.

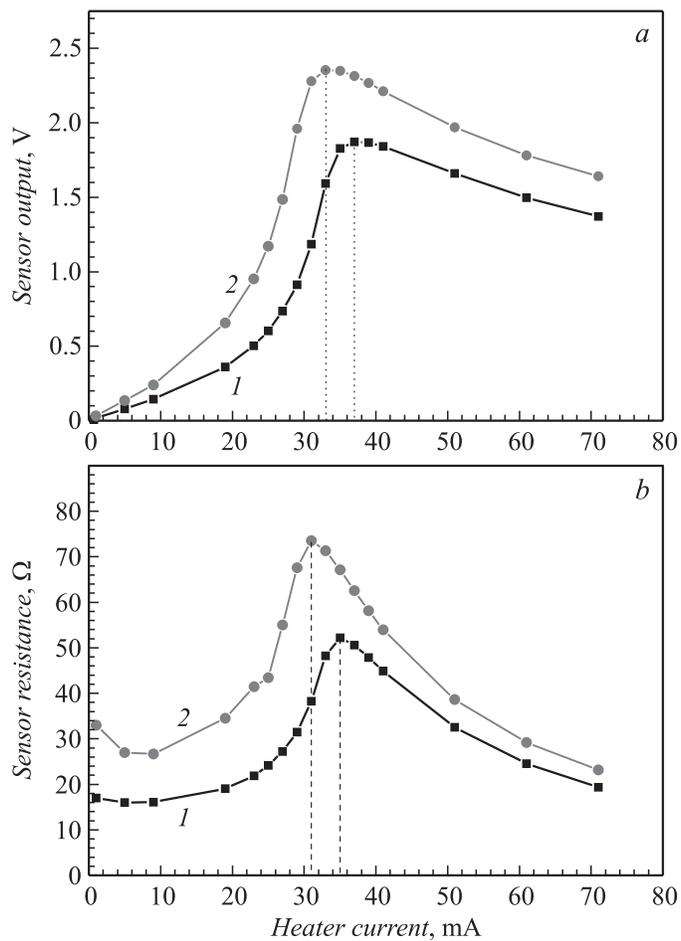


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики (*a*) и зависимость сопротивления (*b*) от тока кремниевого нагревателя (кривая 1) и термокаталитического сенсора (кривая 2).

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики (рис. 1, *a*) и рассчитанные из них зависимости сопротивления (рис. 1, *b*) нагревателя из монокристаллического кремния (кривая 1) и сенсора (кривая 2) от

тока нагревателя. Требуется пояснения вид этих зависимостей, а также разное положение их максимумов. Учитывая данные работы [3], найдем, что концентрация носителей в монокристаллическом кремнии с удельным сопротивлением $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ составляет порядка $8.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. При такой концентрации удельное сопротивление кремниевого нагревателя сначала возрастает с температурой (с ростом тока нагревателя), достигая некоторого максимального значения, а затем экспоненциально начинает убывать [4]. Согласно работе [4], максимум концентрационной кривой для выбранного типа кремния находится в температурном диапазоне $340\text{--}370^\circ\text{C}$. Это подтверждают и наши прямые измерения сопротивления нагревателя при его нагреве в муфельной печи, согласно которым максимум сопротивления регистрировался при температуре $\sim 360^\circ\text{C}$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при токе нагревателя 35 mA происходит его нагрев до температуры $\sim 360^\circ\text{C}$ (рис. 1, *b*). Формирование на кремниевом нагревателе керамической „шубы“ из Al_2O_3 изменяет условия теплоотдачи с его поверхности, тем самым снижается на 4 mA величина тока нагревателя, необходимого для достижения максимального сопротивления сенсора. Рост величины сопротивления сенсора в целом по сравнению с сопротивлением нагревателя связан, по-видимому, с технологией изготовления сенсора.

На рис. 2 показаны изменения вольт-амперных характеристик (рис. 2, *a*) и сопротивления сенсора (рис. 2, *b*) как функции тока нагревателя в зависимости от концентрации окиси углерода в смеси с нулевым воздухом. Видно, что в результате каталитической реакции окисления CO на поверхности сенсора и выделяемой при этом теплоты происходит сдвиг кривых $U_{\text{CO}}(I)$ и $R_{\text{CO}}(I)$ в сторону меньших значений тока нагревателя. Величина данного сдвига зависит от концентрации CO в смеси с нулевым воздухом. Отметим, что вне зависимости от концентрации CO в газовой смеси максимальная величина сопротивления сенсора (R_{max}) для всех вариантов газовых смесей была практически одинаковой (рис. 2, *b*). Его среднее значение составляет $R_{\text{max}} \approx 73.58 \Omega$ и находится в пределах от 73.21 до 73.84Ω . Этот результат еще раз подтверждает наш анализ изменения функциональных характеристик сенсора с ростом его температуры, сделанный выше (рис. 1, *b*), а также то, что экспоненциальное уменьшение сопротивления сенсора происходит при достижении одной и той же температуры ($\sim 360^\circ\text{C}$).

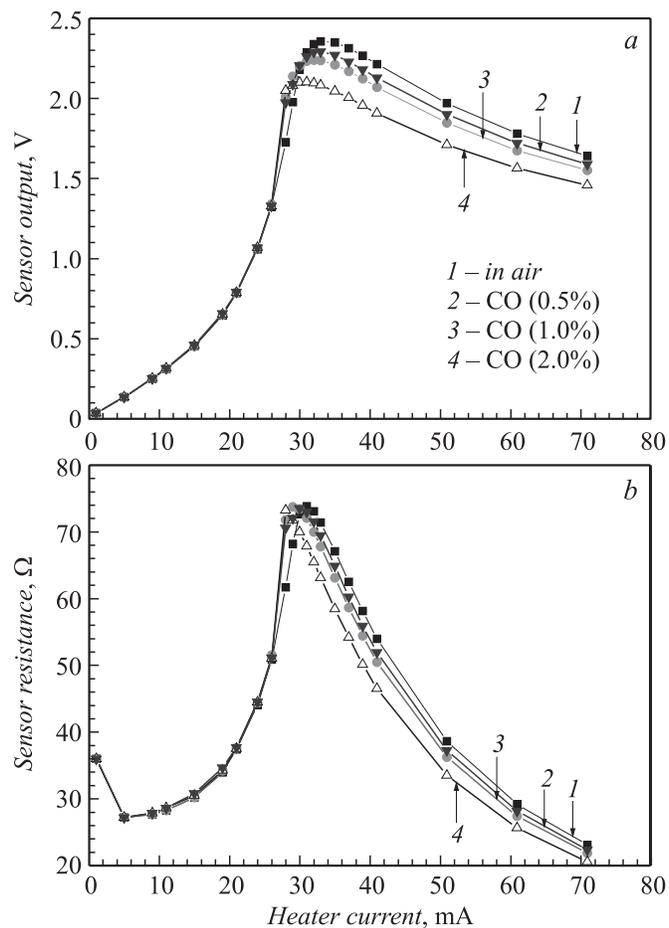


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики (a) и сопротивление сенсора (b) как функции тока нагревателя на воздухе (кривая 1) и в смеси воздух — оксид углерода при концентрациях CO: 0.5% (кривая 2), 1.0% (кривая 3) и 2.0% (кривая 4).

В данном случае эта температура сенсора определяется как ростом тока его нагревателя, так и тепловым эффектом каталитической реакции на его поверхности.

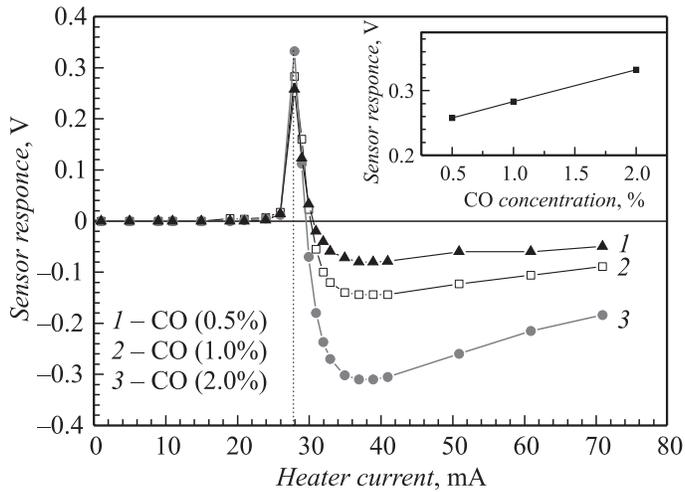


Рис. 3. Отклик сенсора как функция температуры его нагревателя в смеси воздух–оксид углерода при концентрациях CO: 0.5% (кривая 1), 1.0% (кривая 2) и 2.0% (кривая 3). На вставке — зависимость отклика сенсора от концентрации CO в смеси воздух–оксид углерода.

Смещение вольт-амперных характеристик сенсора вследствие каталитической реакции активного газа на его поверхности (рис. 2, а) делает возможным качественное и количественное определение вида газа и его концентрации. На рис. 3 представлены зависимости $\Delta U = U_{\text{CO}} - U_{\text{Air}}$ как функции температуры нагревателя сенсора для трех концентраций CO в смеси с воздухом. Анализируя данные зависимости, можно выделить следующие особенности в их поведении. В отличие от каталитического сенсора с платиновым нагревателем для сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния существуют две области отклика: область положительных и область отрицательных значений ΔU соответственно. Причиной такого отличия является фундаментальная зависимость проводимости (сопротивления) некомпенсированного полупроводника p -типа, каким является материал нагревателя сенсора, от температуры его нагрева. Рассмотрению подлежит достаточно узкая температурная часть перехода некомпенсированного полупроводника от области истощения к области собственной проводимости. В высо-

котемпературной части области истощения кремния p -типа при концентрациях акцепторных примесей более $8.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ наблюдается рост сопротивления с ростом температуры, что аналогично поведению сопротивления в металлах [4]. Данное поведение мы наблюдаем на рис. 1 и 2, где рост температуры полупроводникового нагревателя связан с ростом пропускаемого через него тока. Так как при дальнейшем увеличении температуры число термически возбужденных собственных носителей возрастает с температурой примерно экспоненциально, переходная область между примесной и собственной проводимостью в кремнии является достаточно узкой. Собственные носители становятся доминирующими, и проводимость (сопротивление) нагревателя экспоненциально увеличивается (уменьшается) с ростом температуры, как это видно из рис. 1 и 2. Тепловой эффект каталитической реакции на поверхности сенсора приводит к достижению температуры перехода проводимости полупроводникового нагревателя от примесной к собственной ($\sim 360^\circ\text{C}$) при меньших значениях его тока (рис. 2). Этим и объясняется сдвиг ВАХ сенсора по оси абсцисс в сторону меньших значений тока нагревателя. Учитывая то, что рост сопротивления нагревателя сенсора до температуры перехода проводимости от примесной к собственной и его уменьшение после достижения этой температуры происходит по экспоненциальному закону, возможно появление положительной составляющей отклика ($+\Delta U$) для узкой области значений тока нагревателя, которая обусловлена более ранним нарастанием напряжения на сенсоре, помещенного в атмосферу с активным газом, по сравнению с изменением напряжения на сенсоре, находящегося в воздухе. Аналогичным образом возникает и отрицательная составляющая отклика ($-\Delta U$), поскольку температура сенсора в результате каталитической реакции активного газа на его поверхности будет выше, чем температура сенсора на воздухе при одном и том же значении тока нагревателя, а напряжение на сенсоре в первом случае будет ниже, чем во втором (рис. 2).

Таким образом, вследствие экспоненциальных закономерностей изменения сопротивления кремниевого нагревателя вблизи температуры ($\sim 360^\circ\text{C}$) перехода его проводимости от примесной к собственной для положительных значений отклика сенсора ($+\Delta U$) на оксид углерода наблюдается ярко выраженный максимум при одной и той же величине тока нагревателя 28 мА вне зависимости от концентрации СО. Величина максимума $+\Delta U$ зависит от концентрации по линейному

закону (вставка на рис. 3). Анализ изменения отрицательных значений ΔU показывает, что говорить о линейной зависимости ($-\Delta U$) от концентрации СО возможно лишь при токе нагревателя ~ 50 мА.

Проанализируем изменение отклика каталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния при детектировании оксида углерода и возможность его использования для контроля других активных газов. Как отмечено выше, возможность детектирования оксида углерода связана со сдвигом вольт-амперной характеристики сенсора в сторону меньших значений тока нагревателя вследствие нагрева сенсора за счет теплоты каталитической реакции окисления, протекающей на его поверхности. Известно, что для СО каталитическая реакция окисления на пленках Pt–Pd начинается при температурах ~ 200 – 250° [5,6]. Это позволяет фиксировать положительную составляющую сенсорного отклика ($+\Delta U$) на воздействие СО для величин тока нагревателя, обеспечивающих нагрев сенсора до температуры ($\sim 360^\circ\text{C}$) [4]. Очевидно, что при фиксированном значении тока нагревателя выходное напряжение будет увеличиваться, если тепловой вклад от каталитической реакции будет возрастать, например, за счет роста концентрации активного газа в окружающей атмосфере. При температуре сенсора выше 360°C тепловой эффект от каталитической реакции вызывает дополнительное снижение сопротивления при фиксированном значении тока нагревателя. В этом случае сенсорный отклик имеет отрицательные значения ($-\Delta U$ на рис. 3). Отметим, что для каталитического сенсора с данным типом нагревателя аналогичная картина будет наблюдаться для всех газов, для которых температура включения каталитической реакции окисления будет меньше 360°C , например для водорода. Для газов, у которых температура включения каталитической реакции окисления будет больше 360°C , например для метана, сенсорный отклик может быть связан лишь с регистрацией отрицательных значений ΔU . Данные предположения предполагается проверить в последующих работах.

На основе вышеизложенного можно сделать следующие выводы. Использование в каталитическом сенсоре типа пеллистор нагревателя из монокристаллического кремния качественно изменяет картину детектирования активных газов. Это изменение связано с нелинейностью вольт-амперной характеристики сенсора. Нелинейность вольт-амперной характеристики каталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния сохраняется при воздействии активного газа на

сенсор. В результате теплового эффекта от каталитической реакции окисления оксида углерода на поверхности сенсора происходит сдвиг ВАХ в сторону меньших значений тока нагревателя, что позволяет выделить как положительную, так и отрицательную составляющие сенсорного отклика, определяемые изменением напряжения на сенсоре при фиксированном значении тока нагревателя. Установлено, что при воздействии на сенсор оксида углерода положительная составляющая сенсорного отклика имеет ярко выраженный максимум при токе нагревателя в 28 мА, а величина этого максимума пропорциональна концентрации СО в диапазоне от 0.5 до 2.0 vol.%.

Список литературы

- [1] *Chou J.* Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. New York: McGraw-Hill Book Company, 1999. 258 p.
- [2] *Baran S.V., Branitsky G.A., Ivanovskaya M.I.* // Sens. Actuators B. Chem. 1993. V. 12. P. 244–247.
- [3] *Пирс К.* // Технология СБИС: В 2-х кн. / Под ред. С. Зи. М.: Мир, 1986. 404 с. (VLSI Technology / Edit. S.M. Sze. New York: McGraw-Hill Book Company, 1983).
- [4] *Блат Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с. (Blatt F.J. Physics of electronic conduction in solids. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968).
- [5] *Khatko V., Soltis R., McBride J., Nietering K.* // Sens. Actuators B. Chem. 2001. V. 77. P. 548–554.
- [6] *Liu L., Zhou F., Wang L., Qi X., Shi F., Deng Y.* // J. Catal. 2010. V. 274. P. 1–10.