

03;06;11;12

Эффект памяти, управляемой электрическим полем, в гетероструктурах для газовых сенсоров

© Р.Б. Васильев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова,
Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М. Лабо, М. Лангле

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Национальный Политехнический институт, Гренобль, Франция

Поступило в Редакцию 3 марта 1999 г.

Газовый сенсор емкостного типа создан на основе гетероструктуры с двумя последовательными слоями оксидов $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$. Присутствие в воздухе полярных газовых молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 и H_2O приводит к существенному увеличению емкости структуры при комнатной температуре. Важной особенностью процесса адсорбции является эффект памяти, который заключается в возможности сохранять значение емкости при удалении из газовой смеси активного компонента. В применении к газовым сенсорам впервые реализована возможность гашения накопленного полезного сигнала импульсами электрического поля.

1. Резистивные газовые сенсоры с рабочим элементом на основе оксидов металлов широко используются для детектирования водорода, кислорода, окиси углерода, сероводорода и других газов в атмосфере. Механизм их действия основан на регистрации изменения проводимости оксидной пленки в условиях газовой адсорбции. Оптимизация параметров сенсоров — газовой чувствительности, селективности, быстродействия и других — требует развития новых подходов, в том числе создания сложных структур, на электрофизические характеристики которых могут влиять процессы газовой адсорбции на искусственно созданных гетерограницах [1–5]. В настоящее время уже создано семейство подобных структур, простейшими из которых можно считать диод на базе неомического контакта к оксидной пленке. Более сложные МОП (металл–окисел–полупроводник) структуры с туннельным контактом работают в режиме либо регистрации емкости, либо регистрации изменения порогового напряжения структуры. Принцип действия

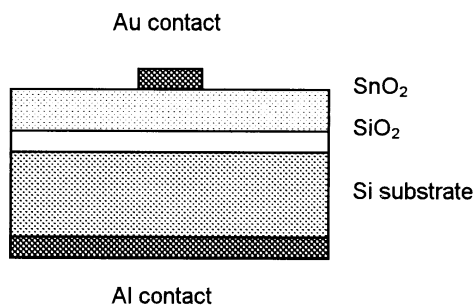


Рис. 1. Вид гетероструктуры $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ в разрезе.

подобных структур основан на изменении реального потенциала на гетерогранице по отношению к приложенному извне смещению в связи с формированием дипольного слоя адсорбированных газовых молекул. Практически эффект приводит к сдвигу вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик структуры вдоль оси смещений V . Таким образом, полезный сигнал, регистрируемый при измерении емкости C в активной газовой среде при фиксированном смещении, имеет принципиальное ограничение по амплитуде, определяемое разностью $\Delta C = C_{\max}(V < 0) - C_{\min}(V > 0)$ для ВФХ в стационарных условиях.

2. Синтезированные исследованные в настоящей работе структуры $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ можно отнести к некоторому комбинированному варианту структур, описанных выше. Вид этих структур в разрезе показан на рис. 1. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний p -типа с удельным сопротивлением $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$. Подслой SiO_2 толщиной $0.035 \mu\text{m}$ наносился аэрозоль-гель-методом [6]. Получаемый подобным способом SiO_2 имеет ряд отличий от термически окисленного, который традиционно используется в качестве диэлектрической прослойки в МОП-структурах. Коэффициент преломления полученного слоя равен 1.488, что несколько выше, чем в термически выращенной двуокиси кремния (1.47). Исследование полученных аэрозоль-гель-методом слоев SiO_2 методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием показало, что в слое присутствуют остаточные заряженные радикалы (алкокси-группы и протоны H^+), которые могут формировать области подвижного пространственного заряда.

Нанокристаллическая пленка SnO_2 толщиной $0.80 \mu\text{m}$ наносилась методом пиролиза аэрозоля [7]. Структура пленки исследовалась с привлечением методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии и Оже-электронного анализа. Обнаружено, что пленка имеет пористую микроструктуру и состоит из зерен $3\text{--}8 \text{ nm}$ в диаметре, собранных в агломераты со средним размером порядка $0.1 \mu\text{m}$. Удельное сопротивление пленок составляло $10 \Omega \cdot \text{cm}$. Специальными измерениями было установлено, что золотой контакт к нанокристаллической пленке SnO_2 является омическим.

3. ВФХ структур измерялись на установке по определению полного импеданса на опорной частоте 1 kHz . Поскольку исследованные структуры представляют собой достаточно сложную систему, корректное представление требует рассмотрения эквивалентной схемы, включающей в общем случае емкости на межзеренных границах нанокристаллического SnO_2 , емкости на гетерограницах $\text{SnO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--Si}$, а также сопротивления, отвечающие различным проводящим каналам. Следует отметить, что при измерениях на переменном токе структуры обладают конечной проводимостью (порядка десятков μS). Фактором, обуславливающим наличие конечной проводимости, может являться присутствие заряженных радикалов и протонов в слое SiO_2 . Те ВФХ, которые мы приводим в настоящей работе, можно считать некоторой эффективной емкостью всей структуры в целом. Все измерения проведены при температуре $T = 20^\circ\text{C}$.

На рис. 2 показаны ВФХ исследованных структур, прямые ветви соответствуют положительному смещению, приложенному к Al/Si контакту. Кривая 1 соответствует основному состоянию структуры с низким значением емкости $C(V = 0) = 0.1 \text{ nF}$. В присутствии полярных газовых молекул, таких как H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или NH_3 наблюдается существенное увеличение емкости на обратной ветви ВФХ. Кривые 2–4 получены после 10-минутной экспозиции структуры в разных газовых смесях (2 — 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воздухе, 3 — 1% H_2O в воздухе, 4 — 1% NH_3 в воздухе). Длительная экспозиция (более 10 h) приводит к насыщению сигнала газового сенсора. Кривая 5 на рис. 2 соответствует уровню насыщения $C = 5.8 \text{ nF}$ при нулевом смещении, полученному после выдержки в течение 24 h в воздухе с 1% H_2O при комнатной температуре. Важно отметить, что ВФХ исследованных структур качественно отличаются от данных, полученных Лундстремом для структур Pd/SiO₂/Si [1–3]. Адсорбция газовых молекул в $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ структурах приводит

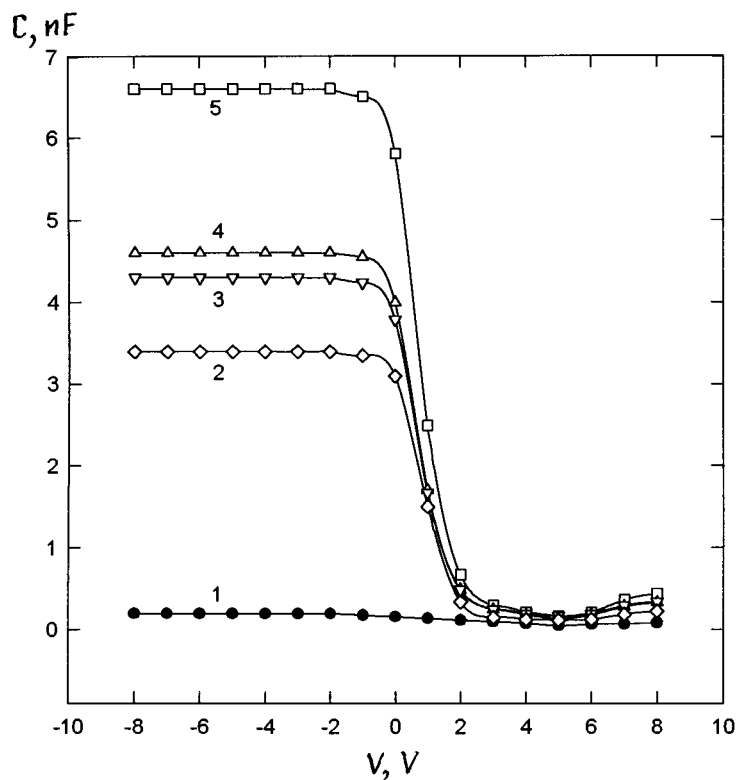


Рис. 2. Типичные вольт-фарадные характеристики структуры $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ в воздухе (кривая 1), после 10-минутной экспозиции в смеси воздуха и 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), 1% H_2O (3), 1% NH_3 (4) и после 24-часовой экспозиции в смеси воздуха и 1% H_2O (5). $T = 20^\circ\text{C}$.

к существенному возрастанию емкости, в то время как в структурах, исследованных в [3], ВФХ сдвигаются вдоль оси V .

4. Кинетика изменения емкости в условиях периодического изменения состава газовой среды при нулевом смещении показана на рис. 3. Один цикл включает выдержку структуры на воздухе в течение часа с последующей сменой газовой среды на смесь воздуха с 1% NH_3 на 2 min.

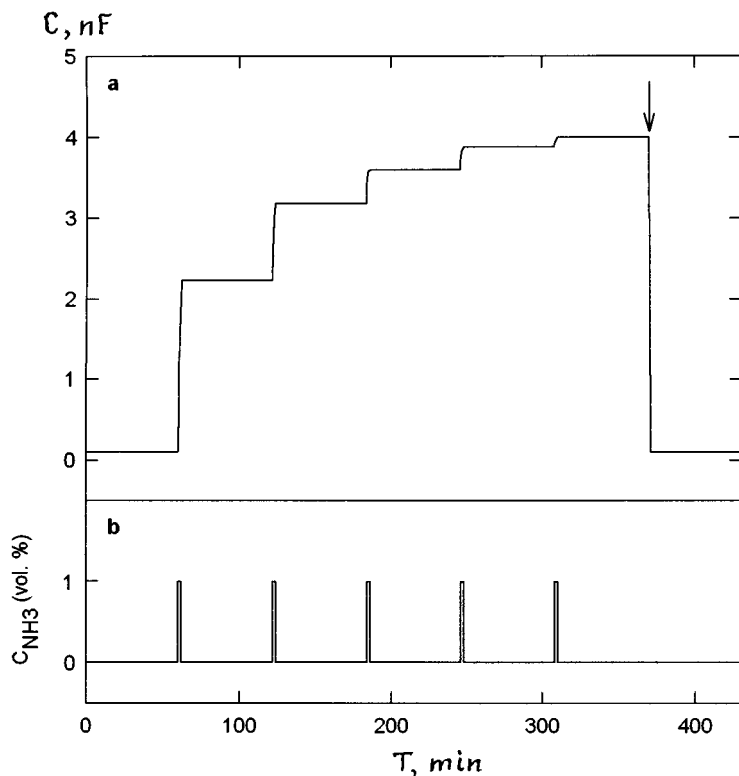


Рис. 3. Кинетика изменения емкости C структуры $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ при периодическом изменении состава газовой фазы. Стрелкой показан момент подачи гасящего импульса электрического поля обратной полярности $V = -8$ В. $T = 20^\circ\text{C}$ (а). Изменение во времени концентрации NH_3 в воздухе (б).

Как видно из рисунка, емкость увеличивается пропорционально времени выдержки в газовой смеси, содержащей NH_3 .

Важной особенностью исследованных структур является способность сохранять полезный сигнал $C(t)$ в течение длительного времени после удаления активного компонента из газовой смеси. Это свойство определяет память системы по отношению к внешнему воздействию и позволяет использовать рассматриваемые структуры как датчики,

работающие в дозиметрическом режиме. Достигнутый в атмосфере NH_3 уровень емкости остается без изменений при выдержке на воздухе в течение более чем 50 h. Аналогичные зависимости $C(t)$ наблюдаются при использовании газовых смесей, содержащих этиловый спирт и воду. Газовая чувствительность S , определяемая как отношение $C(t)/C(t=0)$ после 24-часовой выдержки в газовых смесях, содержащих 1% NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ либо H_2O составляла 44, 33 и 58 соответственно.

Следует подчеркнуть, что обнаруженная в структурах $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ емкостная память не имеет аналогов. Практически у всех типов структур, используемых в качестве газовых сенсоров емкостного типа, при фиксированной температуре времени набора и сброса полезного сигнала при изменении состава газовой среды сопоставимы и при комнатной температуре имеют порядок нескольких секунд.

5. Возврат к основному состоянию структуры с низким значением емкости (кривая 1 на рис. 2) может быть достигнут посредством подачи импульса электрического поля обратной полярности напряженностью порядка 10–15 V. Последовательные гасящие импульсы не влияют на сенсорные свойства структуры, что иллюстрирует рис. 4, где показано изменение емкости структуры при периодической подаче газовой смеси, содержащей этиловый спирт. Возможность гашения накопленного емкостного сигнала электрическим полем можно считать одним из важнейших преимуществ рассматриваемых структур, поскольку в обычных газовых сенсорах быстроедействие может быть увеличено только нагревом структуры, что и определяет область рабочих температур, которая, как правило, находится в диапазоне 100–160°C.

6. Механизм процессов адсорбции и десорбции полярных газовых молекул, определяющий ВФХ исследованных структур, представляется достаточно сложным и для его понимания требуются дополнительные исследования, в том числе с привлечением более простых модельных объектов. В настоящее время мы можем лишь предположить, что адсорбция молекул на гетерогранице между нанокристаллическим SnO_2 и SiO_2 может сопровождаться поляризацией слабо связанных алкокси- и H^+ -групп в подслое SiO_2 . Процесс поляризации приводит к возникновению внутреннего электрического поля, удерживающего адсорбированные молекулы на гетерогранице даже после удаления источника полярных молекул, что и определяет эффект емкостной памяти. Приложение импульса внешнего поля приводит к деполяризации

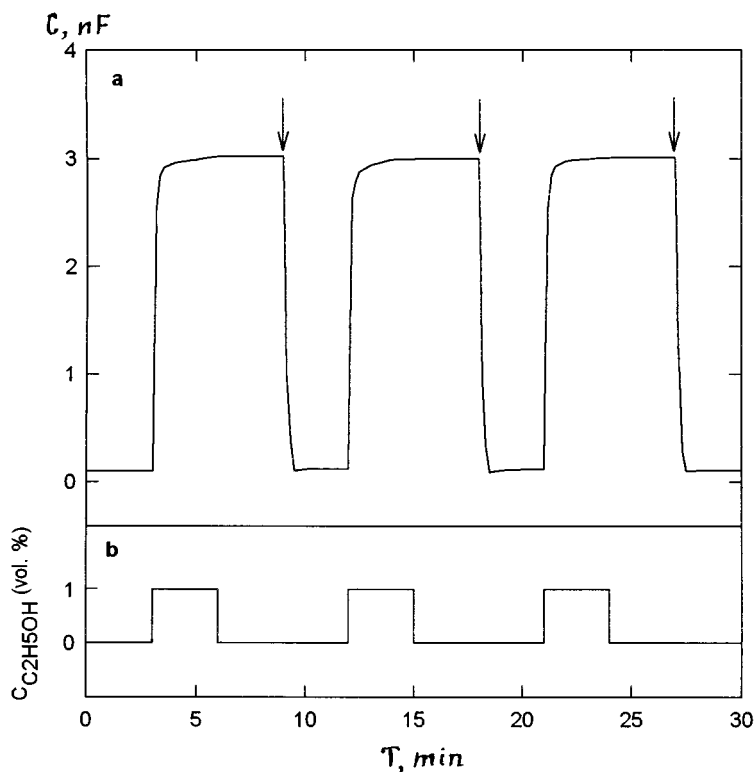


Рис. 4. Кинетика изменения емкости C структуры $n\text{-SnO}_2/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ при периодическом изменении состава газовой фазы. Стрелками показаны моменты подачи гасящего импульса электрического поля обратной полярности $V = -8$ В. $T = 20^\circ\text{C}$ (а). Изменение во времени концентрации C_2H_5OH в воздухе (б).

SiO_2 , десорбции полярных молекул и возврату системы в основное состояние с низкой емкостью. Это предположение косвенно подтверждается тем, что попытки воспроизвести эффект емкостной памяти в структурах с термически окисленным SiO_2 , а также в структурах без нанокристаллического SnO_2 не увенчались успехом.

Более определенно можно говорить о перспективах практического использования исследованных структур для создания газовых сенсоров

нового типа. К их основным преимуществам можно отнести возможность реализации дозиметрического режима измерений в сочетании с быстрым гашением накопленного емкостного сигнала импульсами электрического поля при комнатной температуре на открытом воздухе. Важно отметить широкие возможности модифицировать параметры сенсора, варьируя его конфигурацию (толщины слоев, площадь верхнего золотого контакта), а также посредством легирования нанокристаллического диоксида олова различными примесями.

Список литературы

- [1] *Lundstrom I., Shivaraman S., Svensson C., Lundkvist L.A.* // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. P. 55–57.
- [2] *Lundstrom I., Shivaraman S., Svensson C.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 3876–3881.
- [3] *Lundstrom I.* // Sensors and Actuators. 1981. V. 1. P. 403–426.
- [4] *Kang W.P., Kim C.K.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 421–423.
- [5] *Kang W.P., Kim C.K.* // Sensors and Actuators B. 1994. V. 22. P. 47–55.
- [6] *Primeau N., Vautey C., Langlet M.* // Thin Solid Films. 1997.
- [7] *Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Ryabova L.I., Senator J.P., Chenevier B., Labeau M.* // Mater. Sci. Eng. B. 1996. V. 41. P. 333–338.