

07:09

Влияние оптического излучения на адсорбционные процессы взаимодействия газов-восстановителей с пленкой SnO₂

© С.И. Рембеза¹, Т.В. Свистова¹, Н.Н. Кошелева¹,
С.В. Овсянников¹, В.М.К. Аль Тамееми²

¹ Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

² Daila University, Daila, Republic Iraq
E-mail: rembeza@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 июля 2015 г.

Исследовалось влияние оптического излучения маломощных светодиодов на адсорбционные процессы в сенсорных слоях SnO₂ тестовых структур датчиков газов. Установлено, что оптическая активация поверхности SnO₂ вызывает появление дополнительного пика газовой чувствительности в области температур более низких, чем температура максимальной газовой чувствительности датчика без освещения. Результаты указывают на существование двух механизмов светового стимулирования адсорбции газов.

В настоящее время в связи с резко ухудшающейся экологической обстановкой, а также частыми утечками взрывоопасных газов существует практическая необходимость в создании экономичных и дешевых сенсоров для обнаружения и измерения предельно допустимой концентрации вредных и опасных газов в воздухе. Твердотельные полупроводниковые сенсоры на основе металлооксидных полупроводников SnO₂ и ZnO при температурах 300–400°С реагируют изменением электросопротивления на присутствие в атмосфере широкого спектра токсичных и взрывоопасных газов. Они обладают малым временем отклика на изменение концентрации газа, а также высокой чувствительностью, позволяющей определять присутствие большинства неорганических и органических газов при концентрациях всего несколько пропромилле (ppm) в воздухе [1].

Одним из способов активации адсорбционных процессов ионов газов на поверхностных состояниях полупроводникового сенсора является оптическое воздействие на сенсорные элементы. При одновременном взаимодействии с газом и светом может происходить изменение температуры и величины газовой чувствительности [2,3].

Целью данной работы является исследование влияния излучения маломощных светодиодов на газовую чувствительность сенсорных слоев SnO₂ тестовых структур датчиков газов.

В качестве экспериментальных образцов использовались тестовые структуры датчиков газов, изготовленные по микроэлектронной технологии с сенсорными поликристаллическими пленками на основе SnO₂ с добавкой 1 at.% Si, синтезированными методом реактивного магнетронного распыления [4]. Кристалл датчика имеет размеры 1 × 1 mm, содержит тонкопленочный платиновый нагреватель и встречно-штыревые контакты к сенсорным слоям с расстоянием между электродами 10 μm.

Исследовалась газовая чувствительность тестовых структур датчиков газов к парам этилового спирта и ацетона в воздухе при температурах 20–400°C. Для изменения температуры датчиков на нагреватель подавалось напряжение от 1 до 5.5 V. Температура датчика контролировалась по величине сопротивления нагревательного элемента. Газовая чувствительность S_g определялась как отношение сопротивления пленки на воздухе (R_a) к сопротивлению пленки при напуске в измерительную камеру известной концентрации исследуемого газа (R_g): $S_g = R_a/R_g$ [5]. Для измерения сопротивлений сенсорной пленки использовались мультиметры фирмы Mastech серии MY64 с пределом значений контролируемых сопротивлений до 200 MΩ. Нагрев датчика осуществлялся с помощью источника постоянного стабилизированного напряжения НУ3010Е.

Для облучения использовались маломощные светодиоды разных цветов: фиолетового ARL2-5213 UVC с длиной волны 407 nm и зеленого ARL-5513 PGC с длиной волны 526 nm, которые располагались на расстоянии 2 mm от газочувствительной пленки. При исследовании влияния светового воздействия на параметры тестовой структуры на основе SnO₂ с добавкой 1 at.% Si измерения проводились в герметичной измерительной ячейке объемом 10 l со светонепроницаемой оболочкой.

Исследование влияния излучения маломощных светодиодов на электросопротивление сенсорных слоев SnO₂ тестовых структур датчиков газов при комнатной температуре ранее показало [6], что облучение

поликристаллических полупроводниковых пленок SnO_2 светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, приводит к увеличению концентрации свободных носителей зарядов и к уменьшению электросопротивления пленки. Изменение электросопротивления пленок SnO_2 под действием света имеет сложный характер и может быть описано тремя экспонентами, отражающими различные физические процессы. После выключения света происходит очень медленная релаксация электросопротивления, которая также может быть описана тремя экспонентами с характеристическими временами релаксации, отличными от релаксационных параметров изменения сопротивления при освещении пленки.

В наших экспериментах воздействие излучения светодиодов при комнатной температуре приводит к уменьшению электросопротивления сенсорных элементов на 20–80%. При воздействии фиолетового излучения после включения светодиода сопротивление сенсора уменьшается (в течение 8–10 min) и достигает некоторого стационарного значения. В соответствии с энергией световых квантов действие фиолетового света приводит к возбуждению электронов из валентной зоны полупроводника SnO_2 в зону проводимости (собственная фотопроводимость). После выключения светодиода наблюдается медленное возрастание сопротивления до значений, превышающих исходные (рис. 1, а), что характерно для биполярной рекомбинации с участием глубоких ловушек [7]. Явление длительной релаксации электросопротивления поликристаллической пленки SnO_2 после ее освещения УФ-лампой было замечено ранее и названо „эффектом памяти“ [2]. Таким образом, на образцах, освещенных излучением фиолетового светодиода, проявляется „эффект памяти“.

Характер изменения сопротивлений сенсорных элементов под действием зеленого излучения отличается от эффектов воздействия фиолетового излучения из-за разных механизмов генерации неравновесных носителей. При воздействии зеленого излучения после включения светодиода сопротивление сенсора уменьшается (в течение 8–10 min) и достигает некоторого стационарного значения. После выключения светодиода наблюдается медленное возрастание сопротивления (40–50 min) до значений, меньших исходных (рис. 1, б). Так как энергия зеленого излучения меньше ширины запрещенной зоны SnO_2 , то это может быть следствием монополярной генерации неравновесных носителей зарядов [7] с участием примесных уровней на поверхности и в объеме

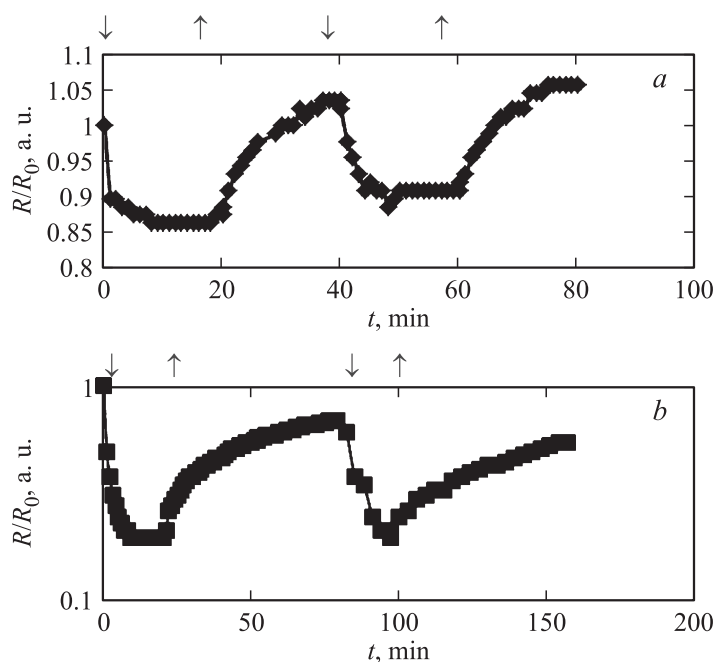


Рис. 1. Влияние фиолетового ($\lambda = 407$ nm) (a) и зеленого ($\lambda = 526$ nm) (b) излучения на сопротивление сенсорных элементов при комнатной температуре: ↓ — включение светодиода, ↑ — выключение светодиода.

полупроводника. Ранее [8] было установлено, что в монокристаллах SnO_2 имеется большой набор мелких и глубоких энергетических уровней, обусловленных многозарядными вакансиями кислорода и другими дефектами, с расстоянием от дна зоны проводимости 0.21, 0.52, 0.6, 1, 1.3 и 1.8 eV. В пленках SnO_2 концентрация этих дефектов может достигать значений порядка $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и ряд этих уровней в $n\text{-SnO}_2$ может участвовать в процессах фотопроводимости и релаксации неравновесных носителей заряда. В частности, фиолетовый и зеленый свет могут создавать неравновесные носители зарядов за счет ионизации глубоких уровней на поверхности и в объеме SnO_2 .

Было исследовано влияние излучения маломощных светодиодов на газовую чувствительность датчиков газов к парам различных веществ

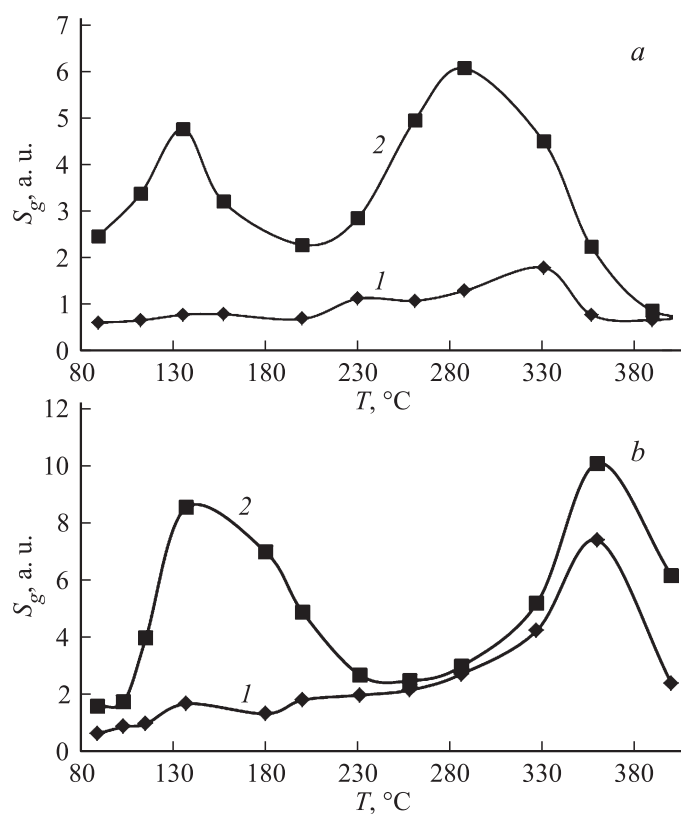


Рис. 2. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (а) (1700 ppm) и ацетона (b) (1700 ppm) в воздухе без освещения (1) и при освещении фиолетовым излучением (2).

в воздухе. Температурные зависимости газовой чувствительности к парам этилового спирта в воздухе без освещения (1) и при оптическом воздействии фиолетового излучения (2) представлены на рис. 2, а. Установлено, что максимальная газовая чувствительность к парам этилового спирта в воздухе (1700 ppm) без воздействия излучения наблюдается при температуре 330°C и составляет 1.8 rel.units. При облучении тестовой структуры фиолетовым излучением температура

максимальной газовой чувствительности снижается до 290°C. При этом величина газовой чувствительности увеличивается до 6 rel.units. Облучение фиолетовым светодиодом приводит к появлению дополнительного пика газовой чувствительности при температуре 130°C величиной 4.8 rel.units.

Аналогичные результаты наблюдались и при исследовании температурной зависимости газовой чувствительности к парам ацетона в воздухе (рис. 2, *b*). Максимальная газовая чувствительность к парам ацетона (1700 ppm) в воздухе без воздействия света наблюдается при температуре 360°C и составляет 7.4 rel.units. При освещении тестовой структуры фиолетовым излучением температура максимальной газовой чувствительности практически не изменяется, величина газовой чувствительности увеличивается до 10.1 rel.units, и появляется дополнительный пик чувствительности при температуре 136°C, величиной 8.6 rel.units. Таким образом, фиолетовый свет приводит к усилению основного механизма газовой чувствительности SnO₂, обусловленного модуляцией высоты межзеренных барьеров, и к появлению нового низкотемпературного механизма взаимодействия поверхности полупроводника с молекулами газа.

Во избежание влияния „эффекта памяти“ на результаты эксперимента воздействие излучения зеленого светодиода исследовалось на другом датчике. При освещении зеленым излучением (2) и без освещения (1) температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе представлена на рис. 3. Максимальная газовая чувствительность к парам этилового спирта в воздухе без воздействия света наблюдается при температуре порядка 330°C и составляет 17 rel.units. При освещении зеленым излучением величина максимальной газовой чувствительности практически не изменяется. Однако при воздействии зеленого излучения в области температур порядка 100°C появляется дополнительный пик газовой чувствительности, практически совпадающий по величине с чувствительностью датчика без освещения (19 rel.units), но наблюдавшийся при температуре 330°C. Новый пик газовой чувствительности может быть обусловлен взаимодействием зеленого света с энергетическими уровнями дефектов в SnO₂.

Таким образом, при воздействии излучения фиолетовых и зеленых светодиодов, в области температур, меньших рабочих температур датчика, появляется дополнительный пик газовой чувствительности, по

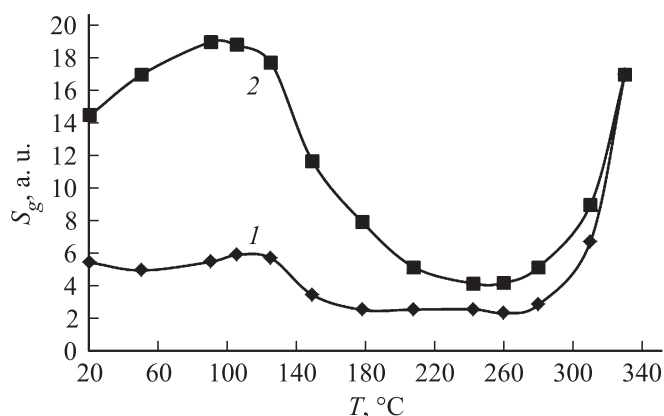


Рис. 3. Температурная зависимость газовой чувствительности к парам этилового спирта (2000 ppm) в воздухе без освещения (1) и при освещении зеленым излучением (2).

величине сравнимый или превосходящий чувствительность датчика к соответствующему газу без освещения. Появление дополнительного пика газовой чувствительности указывает на то, что световые фотоны активируют новые механизмы газовой чувствительности, отсутствующие в неосвещенных образцах. К таким механизмам может быть отнесено взаимодействие света непосредственно с заряженными поверхностными состояниями и их активация, а также взаимодействия с молекулами контролируемых газов. При этом температура максимальной чувствительности датчика газов к этиловому спирту и ацетону оказывается в 2–3 раза ниже температуры максимальной чувствительности к тем же газам, но при отсутствии светового воздействия на поверхность датчика.

Воздействие излучения фиолетового светодиода увеличивает газовую чувствительность к парам этилового спирта и ацетона в 1.5–3 раза без изменения рабочей температуры датчика. При освещении полупроводника SnO_2 светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, в объеме полупроводника генерируются электронно-дырочные пары. За счет искривления зон у поверхности происходит разделение зарядов в области обеднения: дырки устремляются к поверхности, а электроны переходят в глубь кристалла, увеличивая общую концентрацию свободных носителей заряда и уменьшая высоту межкристаллитных

потенциальных барьеров и объемное сопротивление полупроводника. Взаимодействие неравновесных дырок с поверхностными состояниями также может привести к понижению величины межкристаллитных потенциальных барьеров. Так как общепринятый механизм газовой чувствительности SnO₂ [1] также приводит к понижению высоты межзеренных потенциальных барьеров, то фиолетовый свет увеличивает высокотемпературный пик газовой чувствительности (рис. 2). Использование светодиодов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, позволяет существенно увеличить газовую чувствительность датчика в области рабочих температур.

Кроме того, освещение металлооксидного датчика газов излучением светодиодов фиолетового и зеленого цвета приводит к появлению низкотемпературного пика газовой чувствительности и снижает обычно высокую рабочую температуру датчика газов. Это позволяет использовать его в условиях, когда невозможно работать при более высокой температуре, тем самым значительно расширяя область его применимости и снижая энергопотребление датчика.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Список литературы

- [1] Тутов Е.А., Рябцев С.В., Шапошник А.В., Домашевская Э.П. Твердотельные сенсорные структуры на кремнии. Воронеж: ВГУ, 2010. 231 с.
- [2] Comini E., Faglia G., Sberverglieri G. // Sens. Actuators B. Chemical. 2001. V. 78. P. 73–77.
- [3] Гуляев А.М., Ле Ван Ван, Сарач О.Б., Мухина О.Б. // ФТП. 2008. Т. 42. В. 6. С. 742–746.
- [4] Рембеза С.И., Просвирин Д.Б., Викин О.Г., Викин Г.А., Буслов В.А., Куликов Д.Ю. // Сенсор. 2004. № 1. С. 20–26.
- [5] Watson J., Ihokura K., Colest G.S.V. // Meas. Sci. Technol. 1993. N 4. P. 717–719.
- [6] Русских Д.В., Рембеза С.И. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 6. С. 811–815.
- [7] Шалимова К.В. Физика полупроводников. СПб.: Лань, 2010. 400 с.
- [8] Аверин И.А., Карманов А.А., Пронин И.А. // Труды Международного симпозиума „Надежность и качество“. 2012. № 1. С. 214–216.