

# Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова

© О.В. Анисимов<sup>†</sup>, В.И. Гаман\*, Н.К. Максимова, С.М. Мазалов, Е.В. Черников

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия

\*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

(Получена 29 сентября 2005 г. Принята к печати 7 ноября 2005 г.)

На основе простой модели резистивного тонкопленочного сенсора получено аналитическое выражение, описывающее зависимости отклика на воздействие восстановительного газа от температуры, парциального давления газа, концентрации донорной примеси в пленке  $\text{SnO}_2$  и от времени после начала действия газа.

Анализ экспериментальных данных показал, что при  $T < 510$  К процессы адсорбции и десорбции молекул  $\text{H}_2$  в основном контролируются адсорбционными центрами, занятыми кислородом в форме  $\text{O}_2^-$ , а при  $T > 563$  К — центрами с  $\text{O}^-$ . Молекулы метана при  $T \geq 510$  К взаимодействуют с центрами, занятыми  $\text{O}^-$ .

С помощью данных по временным зависимостям отклика в широком интервале температур определены энергии активации десорбции. При  $T < 510$  К для водорода она составляет 0.36 эВ. При  $T > 563$  К для водорода и при  $T > 510$  К для метана она равна 1.3 эВ. Энергия активации адсорбции для метана равна 2.5 эВ.

PACS: 07.07.Df; 73.50.Dn; 68.43.Mn

## 1. Введение

Перспективность использования тонкопленочных резистивных сенсоров на основе диоксида олова ( $\text{SnO}_2$ ) определяется высокой чувствительностью к воздействию целого ряда восстановительных газов (водорода, метана, оксида углерода и др.), достаточно высоким быстродействием.

В работах [1,2] дан анализ возможных механизмов воздействия восстановительных газов на проводимость сенсоров на основе керамических  $\text{SnO}_2$ -сенсоров и частично на основе тонких пленок, полученных ВЧ распылением. Для получения более полной и детальной информации об этих механизмах необходимы дальнейшие исследования температурных, концентрационных и временных зависимостей отклика сенсора. Ранее авторами данной статьи такие комплексные исследования были проведены для тонкопленочных сенсоров при воздействии на них монооксида углерода в широком диапазоне рабочих температур пленки  $\text{SnO}_2$  и концентраций газа [3–5]. Значительно меньше данных имеется в публикациях, посвященных взаимодействию сенсоров с водородом и метаном. Особенно слабо исследованы закономерности протекания переходного процесса установления максимально возможного отклика сенсора после начала действия газа.

В данном сообщении на основе простейшей модели тонкопленочного резистивного сенсора получено выражение для отклика на воздействие восстановительного газа. На его основе проведен анализ экспериментально полученных зависимостей отклика от парциального давления газа (водорода, метана), температуры пленки  $\text{SnO}_2$  и от времени после начала воздействия газа.

## 2. Влияние адсорбции восстановительного газа на электрическую проводимость сенсора

По аналогии с работами [1,2] будем считать, что пленка диоксида олова содержит микрокристаллы  $\text{SnO}_2$ , которые соединяются между собой узкими мостиками из того же материала. Эти структурные элементы образуют цепочки, соединяющие токовые контакты сенсора. Цепочки не имеют изгибов и располагаются параллельно друг другу. В целом пленку диоксида олова можно условно разбить на несколько слоев, параллельных изолирующей подложке, заполненных такими цепочками.

Выражение для проводимости сенсора получим, полагая, что в пористых пленках  $\text{SnO}_2$  газовая среда влияет на электропроводность всех микрокристаллов и мостиков. При контакте с газовой фазой, содержащей кислород, на поверхности пленки адсорбируются молекулы и атомы этого газа, которые захватывают электроны из зоны проводимости  $\text{SnO}_2$  [1,2,6]. Диоксид олова является полупроводником  $n$ -типа, поэтому наличие отрицательного заряда на поверхности приводит к образованию области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной электронами. Таким образом, при записи выражения для проводимости пленки  $\text{SnO}_2$  необходимо учитывать наличие на ее поверхности двух типов поверхностных состояний (ПС), способных захватывать электроны из зоны проводимости.

Приближенные оценки показывают, что толщина мостиков проводимости примерно на порядок меньше поперечных размеров микрокристаллов [2]. Отсюда следует, что проводимость одной цепочки и всей пленки в целом ограничивается сопротивлением мостиков. С уче-

<sup>†</sup> E-mail: sensearea@land.ru

том этого проводимость пленки  $\text{SnO}_2$  можно записать в виде

$$G_0 = G_R N_R n_R = \frac{e \mu_n n_0 l_M (d_M - 2d_0) N_R d}{n_M W_M d_k}, \quad (1)$$

где  $G_R$  — проводимость одной цепочки;  $N_R$  — число цепочек в одном слое;  $n_R = d/d_k$  — число слоев в пленке;  $d$  — толщина пленки;  $d_k$  — толщина микрокристалла;  $e$  — заряд электрона;  $\mu_n$  и  $n_0$  — подвижность и равновесная концентрация электронов;  $l_M$  и  $d_M$  — ширина и толщина мостика;  $d_0$  — толщина ОПЗ;  $n_M$  — число мостиков в одной цепочке;  $W_M$  — длина одного мостика. При записи выражения (1) предполагалось, что размеры всех микрокристаллов и мостиков одинаковы, а  $l_M \gg d_M$  и  $d_0$ .

Если пренебречь исходной шириной ОПЗ, которая была до адсорбции кислорода, то при наличии двух сортов акцепторных ПС и в режиме сильного обеднения [1,7]

$$d_0 = (N_{i1} f_{i1} + N_{i2} f_{i2}) / N_d, \quad (2)$$

где  $N_{i1}$  и  $N_{i2}$  — плотности центров адсорбции, занятых молекулами и атомами кислорода соответственно;

$$f_{ii} = \left\{ \exp \left[ \frac{(E_{ii} - F)_S}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (3)$$

— функция распределения электронов по локальным уровням ПС в запрещенной зоне;  $(E_{ii} - F)_S = (E_{ii} - F) + e\varphi_S$  — энергетический зазор между локальным уровнем с энергией  $E_{ii}$  и уровнем Ферми  $F$  на поверхности полупроводника;  $(E_{ii} - F)$  — тот же зазор при плоских зонах;  $e\varphi_S$  — изгиб энергетических зон в приповерхностном слое полупроводника;  $\varphi_S$  — поверхностный потенциал;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_d$  — концентрация донорной примеси, полностью ионизованной в ОПЗ.

Энергия десорбции атомов кислорода больше значения этого параметра для молекул [6]. Отсюда следует, что энергетический зазор между дном зоны проводимости ( $E_c$ ) и энергетическим уровнем ПС молекулы кислорода ( $E_c - E_{i1}$ ) меньше, чем соответствующий зазор для ПС атома ( $E_c - E_{i2}$ ). Отметим, что энергетические уровни  $E_{i1}$  и  $E_{i2}$  могут быть размыты за счет неполной эквивалентности центров адсорбции для кислорода.

В случае плотных пленок  $\text{SnO}_2$ , когда с газовой средой взаимодействует только поверхность одного слоя мостиков, рассуждения, аналогичные предыдущим, приводят к следующему выражению:

$$G_0 = \frac{e \mu_n n_0 l_M N_R}{n_M W_M} [(d_M - d_0) + d_M (d/d_k - 1)]. \quad (4)$$

Реакция окисления водорода может осуществляться за счет захвата молекулы  $\text{H}_2$  непосредственно на адсорбционный центр, занятый кислородом [8,9]. Учитывая этот факт, в дальнейшем будем считать, что плотность центров адсорбции для водорода и метана совпадает с

плотностью центров, занятых  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}^-$ . Кроме того, будем пренебрегать десорбцией продукта поверхностной реакции (молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ) как процесса, протекающего более медленно, чем адсорбция обоих реагирующих газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) [9].

С учетом этого проводимость пористых пленок  $\text{SnO}_2$  при наличии в атмосфере восстановительного газа в стационарном случае можно описать выражением

$$G_{1c} = A n_0 \left\{ d_M - 2N_d^{-1} [(N_{i1} f_{i1} - N_{b1}) + (N_{i2} f_{i2} - N_{b2})] \right\}, \quad (5)$$

где  $A = e \mu_n l_M N_R d / (n_M W_M d_k)$  — величина, слабо зависящая от температуры;  $N_{b1}$  и  $N_{b2}$  — поверхностные плотности молекул восстановительного газа, адсорбированных на центрах первого и второго сорта. В случае активированной диссоциативной адсорбции из решения кинетического уравнения в стационарном случае будем иметь [9]:

$$N_{bc} = \frac{N_i f_i r P^{1/2}}{1 + r P^{1/2}}, \quad (6)$$

где  $P$  — парциальное давление газа;

$$r = \sqrt{\alpha/\nu} \exp \left( -\frac{\Delta E}{2kT} \right), \quad (7)$$

$\Delta E = E_{\text{ads}} - E_{\text{des}}$ ;  $E_{\text{ads}}$  и  $E_{\text{des}}$  — энергии активации процессов адсорбции и десорбции молекул;  $\alpha = k_0 S / \sqrt{2\pi M k T}$ ;  $k_0 \exp(-E_{\text{ads}}/kT)$  — вероятность того, что молекула, попавшая на адсорбционный центр, окажется закрепленной на нем;  $S$  — эффективная площадь молекулы;  $M$  — ее масса;  $\nu$  — вероятность десорбции адсорбированной молекулы в единицу времени.

Из выражений (1), (5) и (6) следует, что максимальное изменение проводимости сенсора под воздействием восстановительного газа

$$\Delta G_c = G_{1c} - G_0 = \frac{2A n_0}{N_d} \left( \frac{N_{i1} f_{i1} r_1 P^{1/2}}{1 + r_1 P^{1/2}} + \frac{N_{i2} f_{i2} r_2 P^{1/2}}{1 + r_2 P^{1/2}} \right), \quad (8)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  отличаются значениями параметров  $\alpha$ ,  $\nu$  и  $\Delta E$ . Используя выражения (1) и (8), отклик сенсора представим в виде

$$\frac{\Delta G_c}{G_0} = \frac{2}{N_d} \left( \frac{N_{i1} f_{i1} r_1 P^{1/2}}{1 + r_1 P^{1/2}} + \frac{N_{i2} f_{i2} r_2 P^{1/2}}{1 + r_2 P^{1/2}} \right) / (d_M - 2d_0). \quad (9)$$

Если в числителе и знаменателе выражения (9) убрать двойку и добавить в знаменатель член  $d_M (d/d_k - 1)$ , то получится формула для отклика сенсора с плотной пленкой  $\text{SnO}_2$ . В этом случае отклик должен уменьшаться с увеличением толщины пленки.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

#### 3.1. Температурная зависимость проводимости сенсора

В качестве исследуемых объектов в эксперименте использовались сенсоры, в которых пленка  $\text{SnO}_2$  получена катодным напылением. Технология изготовления сенсоров подробно описана в работах [3–5]. Готовые образцы помещались в металлический корпус, объем которого составлял  $1 \text{ см}^3$ . В корпусе также размещался палладиевый катализатор, который защищал сенсоры от влияния  $\text{CO}$  за счет доокисления до  $\text{CO}_2$  и частично поглощал влагу. После кратковременной продувки ( $t \approx 1 \text{ с}$ ) газовой смесью, содержащей  $\text{H}_2$  или  $\text{CH}_4$ , объем корпуса изолировался от окружающей атмосферы, и с помощью измерительного стенда, подключенного к компьютеру, проводились измерения сопротивления сенсора через каждые  $0.5 \text{ с}$ . Измерения отклика проводились в интервале температур от  $383$  до  $607 \text{ К}$ . Нижняя граница этого интервала соответствовала температуре, при которой появлялся уверенно фиксируемый отклик сенсора в газовой смеси, содержащей водород. Для предотвращения возможной структурной перестройки пленки  $\text{SnO}_2$  максимальная температура, при которой проводились длительные измерения, задавалась так, чтобы она была намного меньше температуры термического отжига пленки  $\text{SnO}_2$   $T_0 = 673 \text{ К}$ .

Для обсуждения температурной зависимости проводимости сенсора воспользуемся выражением (1). Из полученных ранее экспериментальных данных следует, что при  $T < 380 \text{ К}$  сравнительно слабый рост  $G_0$  с повышением температуры можно объяснить наличием в пленке  $\text{SnO}_2$  донорной примеси с энергией ионизации  $\Delta E_d \leq 0.2 \text{ эВ}$  [3]. При этом в соответствии с данными работы [10] предполагается, что  $\mu_n \approx \text{const}$ . При температурах  $T \geq 400 \text{ К}$  эту примесь можно считать почти полностью ионизованной. Тогда при  $T < 380 \text{ К}$  ширина ОПЗ  $d_0$  и плотность заряда на поверхности пленки  $\text{SnO}_2$  являются константами, не зависящими от  $T$ .

Уменьшение проводимости сенсора в 28 раз при повышении температуры от  $383$  до  $589 \text{ К}$  (рис. 1, кривая 1), вероятнее всего, обусловлено увеличением  $d_0$  за счет роста плотности отрицательного заряда  $Q_t = e(N_{t1}f_{t1} + N_{t2} + f_{t2})$  на поверхности пленки. Численные оценки с использованием выражения (1) показали, что если при  $383 \text{ К}$   $2d_0 \ll d_M$ , то при  $T = 589 \text{ К}$   $2d_0/d_M \approx 0.96$ . Таким образом, каналы проводимости в пленке  $\text{SnO}_2$  практически полностью перекрывает ОПЗ и  $G_0$  достигает минимальной величины. Отметим также, что в рассматриваемом интервале температур ( $383$ – $589 \text{ К}$ ) зависимость  $G_0$  от  $T$  можно описать выражением

$$G_0(T) = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{2kT}\right), \quad (10)$$

где  $A_0$  — некоторая константа,  $\Delta E_0 = 0.63 \text{ эВ}$ .

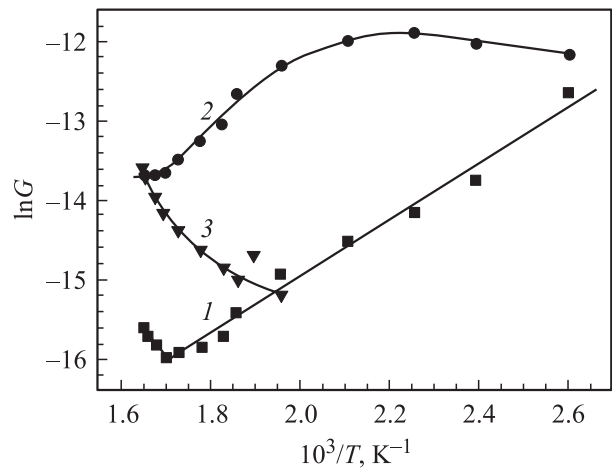


Рис. 1. Температурные зависимости логарифмов проводимости ( $\text{Ом}^{-1}$ ) пленки  $\text{SnO}_2$   $G_0$  (1) и ее изменения при воздействии восстановительного газа  $\Delta G_c$  при  $n_{\text{H}_2} = 400 \text{ ppm}$  (2), а также при  $n_{\text{CH}_4} = 2.28 \text{ об\%}$  (3).

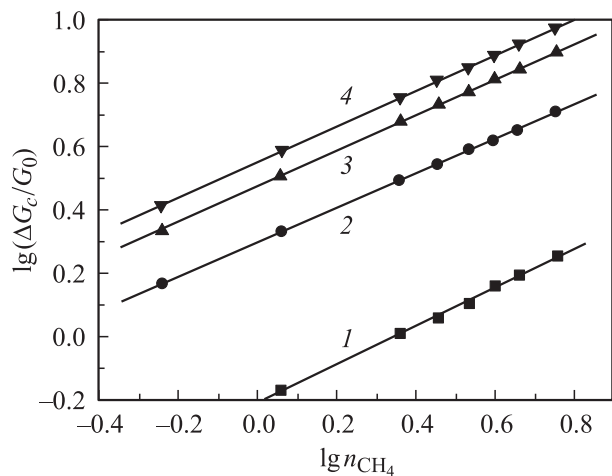


Рис. 2. Зависимость отклика сенсора  $\Delta G_c/G_0$  от концентрации метана при  $T, \text{ К}$ : 1 — 547, 2 — 589, 3 — 601, 4 — 607.

Увеличение  $G_0$  по мере повышения температуры при  $T > 589 \text{ К}$ , вероятнее всего, обусловлено ионизацией глубокой донорной примеси, энергия ионизации которой, рассчитанная с использованием формулы  $n_0 = B \exp[-\Delta E_0/(2kT)]$ , составляет примерно  $1.2 \text{ эВ}$ .

#### 3.2. Зависимость отклика сенсора от концентрации восстановительного газа

Анализ экспериментальных данных показал, что при воздействии на сенсор газовых смесей (воздух +  $\text{CH}_4$ ) с концентрациями метана  $n_{\text{CH}_4} = 0.57$ – $5.7 \text{ об\%}$  в интервале температур  $510$ – $607 \text{ К}$   $\Delta G_c/G_0 \propto n_{\text{CH}_4}^m$  (рис. 2), где  $m = 0.57 \pm 0.035$ . С учетом того что  $P_{\text{CH}_4} = kTn_{\text{CH}_4}$ , полученный результат соответствует выражению (9) при  $r_{1,2}P^{1/2} \ll 1$ . В газовых смесях, содержащих водород, концентрация  $\text{H}_2$  менялась от  $60$  до  $500 \text{ ppm}$ . Из дан-

ных, полученных при воздействии таких смесей на сенсор, следует, что при  $T \geq 440$  К, начиная примерно с  $n_{\text{CH}_4}^* = 60$  ppm,  $\Delta G_c/G_0 \propto n_{\text{H}_2}^m$ , где  $m = 0.63 \pm 0.04$ . В области температур  $T < 440$  К по мере понижения  $T$  значение  $n_{\text{H}_2}^*$  повышается и при 383 К составляет 300 ppm.

Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что в интервале температур от 440 до 607 К при значениях  $n_{\text{H}_2} \geq 60$  ppm выполняются неравенства:  $r_1 P^{1/2} \ll 1$ ,  $r_2 P^{1/2} \ll 1$ . При  $n_{\text{H}_2} \geq 300$  ppm эти неравенства выполняются начиная с 383 К. Величины параметра  $m$  для метана и водорода практически совпадают и близки к значению, которое предсказывает теория.

### 3.3. Зависимость отклика сенсора от температуры

Отклик сенсора на воздействие газовой смеси, содержащей водород, растет при повышении температуры от 383 до 538 К (рис. 3, кривая 1) по сублинейному закону. Можно предположить, что процесс адсорбции водорода при  $T < 520$  К в основном контролируется адсорбционными центрами, заполненными  $\text{O}_2^-$ . При  $T \geq 520$  К поверхностная плотность таких центров пренебрежимо мала [6]. Для анализа температурной зависимости отклика воспользуемся выражениями (7)–(9). При этом учтем, что в рассматриваемом интервале температур  $N_{11}f_{11}r_1 \gg N_{12}f_{12}r_2$ . Кроме того, при  $n_{\text{H}_2} = 400$  ppm выполняются неравенства  $r_1 P^{1/2} \ll 1$  и  $r_2 P^{1/2} \ll 1$ . Учтем также, что до температуры, при которой начинается ионизация глубокой донорной примеси (589 К),  $n_0 \approx \text{const}$ . Тогда в соответствии с выражениями (7) и (8) при  $N_{11}f_{11} = \text{const}$   $\Delta G_c \propto \exp[-\Delta E_1/(2kT)]$ .

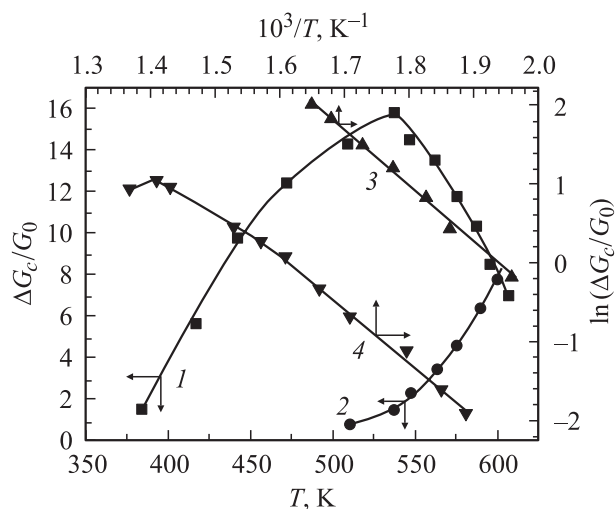


Рис. 3. Температурная зависимость отклика  $\Delta G_c/G_0$  (кривые 1, 2) и зависимость логарифма отклика  $\ln(\Delta G_c/G_0)$  сенсора от  $T^{-1}$  (кривые 3, 4) при следующих концентрациях газов в воздухе: 1 —  $n_{\text{H}_2} = 400$  ppm, 2, 3 —  $n_{\text{CH}_4} = 2.28$  об%, 4 —  $n_{\text{CH}_4} = 0.8$  об%.

Эксперимент показал (см. рис. 1, кривая 2), что от 383 до 473 К  $\Delta G_c$  практически остается постоянной величиной, а при  $T > 473$  К заметно уменьшается. Эти факты свидетельствуют, как и следовало ожидать, о резком снижении  $N_{11}f_{11}$  по мере повышения температуры. Таким образом, увеличение отклика сенсора примерно в 10 раз при повышении температуры от 383 до 538 К обусловлено уменьшением  $G_0$ . За счет увеличения  $Q_i$  и  $d_0$  в этом же интервале температур  $G_0$  уменьшается в 16 раз. По мере увеличения температуры в выражениях (8) и (9) роль членов, содержащих  $N_{12}f_{12}r_2 P^{1/2}$ , существенно возрастает. Резкий спад отклика при  $T > 538$  К можно объяснить тем, что значение параметра  $\Delta E_2 > \Delta E_1$ , а  $r_2 \ll r_1$  (см. выражение (7)).

Заметный отклик сенсора на воздействие газовых смесей, содержащих метан, наблюдается при  $T \geq 510$  К (рис. 3, кривая 2). Причем отклик сенсора растет с повышением температуры по суперлинейному закону вплоть до 607 К. Из рис. 1 (кривая 3) видно, что  $\ln(\Delta G_c)$  также резко увеличивается при повышении температуры. Такие результаты можно объяснить, если предположить, что процесс адсорбции метана контролируется атомарным кислородом. Плотность центров адсорбции, занятых  $\text{O}^-$ , при  $T > 473$  К растет при повышении температуры вплоть до 773 К [6].

С учетом неравенства  $N_{12}f_{12} \gg N_{11}f_{11}$  из выражений (7) и (9) будем иметь

$$\frac{\Delta G_c}{G_0} = \frac{2N_{12}f_{12}P^{1/2} \sqrt{\alpha_2/v_2} \exp[-\Delta E_2/(2kT)]}{N_d(d_M - 2d_0)}. \quad (11)$$

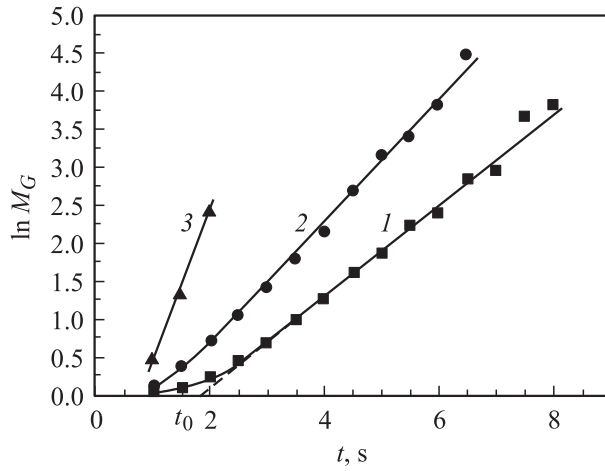
Если все величины, входящие в выражение (11), значительно слабее реагируют на изменение температуры по сравнению с  $\exp[-\Delta E_2/(2kT)]$ , то зависимость  $\ln(\Delta G_c/G_0)$  от  $T^{-1}$  должна быть линейной, что подтверждается экспериментом (рис. 3, кривая 3). Для ряда образцов измерения отклика были проведены вплоть до 727 К (рис. 3, кривая 4). Это позволило установить, что линейная зависимость  $\ln(\Delta G_c/G_0)$  от  $T^{-1}$  выполняется до 638 К, а максимальный отклик наблюдается при  $T \cong 707$  К.

Из представленных на рис. 3 данных следует, что  $\Delta E_2 = 1.2 \pm 0.12$  эВ. Наличие максимума на зависимости  $\ln(\Delta G_c/G_0)$  от  $T^{-1}$ , по-видимому, обусловлено тем, что при  $T > 707$  К уровень Ферми на поверхности пленки  $F_S$  опускается ниже уровня  $E_{i2}$ . При этом  $f_{i2}$  начинает резко уменьшаться по мере увеличения температуры.

В конце этого раздела отметим, что резкий рост  $\ln(\Delta G_c)$  объясняется не только увеличением  $r_2$ , но и  $n_0$ .

### 3.4. Зависимость отклика сенсора от времени после начала действия восстановительного газа

Численная оценка времени релаксации Максвелла  $\tau_M$  для пленки  $\text{SnO}_2$  при использовании самых неблагоприятных значений  $\mu_n$  и  $n_0$  дает  $\tau_M \cong 10^{-12}$  с. Таким



**Рис. 4.** Зависимость логарифма параметра  $M_G = \Delta G_c / [\Delta G_c - \Delta G(t)]$ , характеризующего скорость изменения проводимости сенсора под действием восстановительного газа, от времени при  $n_{\text{CH}_4} = 2.28$  об% и  $T, \text{K}$ : 1 — 538, 2 — 563, 3 — 589.

образом, ширина ОПЗ должна практически мгновенно реагировать на изменение плотности поверхностного заряда.

Решение кинетического уравнения, описывающего скорость изменения плотности адсорбированных молекул на поверхности полупроводника в случае недиссоциативной адсорбции, имеет вид [2]

$$N_b(t) = N_{bc} [1 - \exp(-t/\tau_a)], \quad (12)$$

где

$$\tau_a = \left[ \alpha P \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{kT}\right) + \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (13)$$

— время релаксации процесса адсорбции.

Учитывая влияние диссоциации молекул водорода и метана на скорость адсорбции и десорбции, перепишем выражение (13) в следующей форме:

$$\tau_a = \frac{\nu^{-1/2} \exp[E_{\text{des}}/(2kT)]}{rP^{1/2} + 1}. \quad (14)$$

В нестационарном случае и при наличии только одного типа адсорбционных центров, например, с плотностью  $N_{t1}$  из выражений (1) и (5), подставляя  $N_b(t)$  вместо  $N_{b1}$ , получим

$$\frac{\Delta G(t)}{G_0} = \frac{\Delta G_c}{G_0} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \right]. \quad (15)$$

Это выражение можно использовать для анализа временной зависимости отклика, начиная с момента  $t_0$ , в который температуры поступившего в сенсор газа и пленки  $\text{SnO}_2$  станут одинаковыми. Кроме того, выражение (15) будет адекватно описывать временную

зависимость отклика, если в течение всего переходного процесса установления его стационарного значения температура сенсора будет постоянной.

В качестве параметра, характеризующего быстродействие газового сенсора, в практике используется понятие о времени отклика. Это время, в течение которого отклик сенсора достигает величины, составляющей 0.9 от максимально возможного значения  $\Delta G_c/G_0$ . Из выражения (15) следует, что  $\tau_{0.9} = 2.3\tau_a$ .

Для экспериментального определения  $\tau_a$  и  $\tau_{0.9}$  использовалось выражение

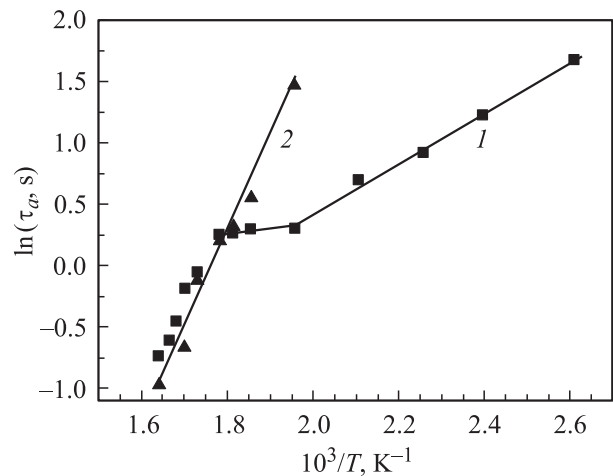
$$\ln M_G = t/\tau_a, \quad (16)$$

где  $M_G = \Delta G_c / [\Delta G_c - \Delta G(t)]$ . Эта формула справедлива начиная с момента времени  $t_0$ , способ определения которого показан на рис. 4. Время релаксации  $\tau_a$  определялось по углу наклона линейных участков кривых, представленных на рис. 4. Полученные данные показали, что  $\tau_a$  не зависит от концентрации метана в газовой смеси. Этот результат соответствует выражению (14) при выполнении неравенства  $rP^{1/2} \ll 1$ .

Такой же результат получен и для газовых смесей, содержащих водород, но только в тех интервалах температур и концентраций, при которых  $\Delta G_c/G_0 \propto n_{\text{H}_2}^{0.63}$ .

В соответствии с выражением (14) при  $rP^{1/2} \ll 1$   $\tau_a$  должно иметь экспоненциальную зависимость от  $T^{-1}$  в тех интервалах температур, в которых скорость протекания процесса адсорбции молекул газа контролируется только одним типом адсорбционных центров. Эксперимент показал, что для газовых смесей с водородом на кривой, изображающей зависимость  $\ln \tau_a$  от  $T^{-1}$ , имеются два линейных участка (рис. 5, кривая 1). На первом участке, который наблюдается от 383 до 510 К, энергия активации десорбции  $E_{\text{des}} = (0.36 \pm 0.05)$  эВ, во втором участке от 563 до 607 К  $E_{\text{des}} = (1.3 \pm 0.14)$  эВ.

На основании данных, представленных на рис. 5, а также данных по температурной зависимости  $\Delta G_c/G_0$



**Рис. 5.** Температурные зависимости времени релаксации ( $\tau_a$ ) при  $n_{\text{H}_2} = 400$  ppm (1) и  $n_{\text{CH}_4} = 2.28$  об% (2).

можно утверждать, что в интервале температур от 383 до 510 К процесс адсорбции молекул водорода в основном контролируется центрами, занятыми  $O_2^-$ . Наоборот, при  $T > 563$  К основную роль играют адсорбционные центры, занятые  $O^-$ .

Процесс адсорбции метана при  $T \geq 510$  К контролируется центрами, занятыми  $O^-$  (рис. 5, кривая 2), и  $E_{des} = (1.3 \pm 0.21)$  эВ. Так как для метана  $\Delta E_2 = \Delta E_{CH_4} = E_{ads} - E_{des} = 1.2$  эВ, то  $E_{ads} = 2.5$  эВ. Эта величина имеет смысл энергии адсорбции молекулы  $CH_4$  с учетом ее диссоциации. Для водорода определение  $E_{ads}$  невозможно, так как неизвестно значение параметра  $\Delta E_1$ .

#### 4. Заключение

В результате экспериментальных исследований установлено, что в интервалах температур и концентраций  $n_g$  восстановительного газа ( $H_2$ ,  $CH_4$ ), в которых выполняется неравенство  $rP^{1/2} \ll 1$ , отклик сенсора  $\Delta G_c/G_0 \propto n_g^m$ , где величина  $m$  близка к 0.5. Этот результат свидетельствует о диссоциативном характере адсорбции молекул водорода и метана.

Показано, что в интервале температур от 383 до 510 К процесс адсорбции молекул  $H_2$  в основном контролируется центрами, занятыми  $O_2^-$ . Наоборот, при  $T > 563$  К главную роль играют адсорбционные центры, занятые  $O^-$ . Процесс адсорбции молекул метана контролируется центрами, занятыми  $O^-$ .

Результаты, полученные при исследовании временной зависимости отклика сенсора, показали, что при выполнении неравенства  $rP^{1/2} \ll 1$ , время релаксации переходного процесса  $\tau_a$ , а следовательно, и время отклика  $\tau_{0.9}$  не зависят от давления и концентрации восстановительного газа. Данные по температурной зависимости  $\tau_a$  позволили определить энергию активации десорбции  $E_{des}$  молекул водорода и метана. В интервале температур 383–510 К для молекул водорода  $E_{des} \cong 0.36$  эВ, а при  $T > 563$  К  $E_{des} \cong 1.3$  эВ. Для молекул метана при  $T \geq 510$  К  $E_{des}$  также составляет 1.3 эВ. Кроме того, для метана определена разность энергий активации адсорбции и десорбции  $\Delta E_2 = E_{ads} - E_{des} = 1.2$  эВ, а также  $E_{ads} \cong 2.5$  эВ.

#### Список литературы

- [1] J.F. McAleer, P.T. Mosely. J. Chem. Soc. Faraday Trans., **83**, 1323 (1987).
- [2] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [3] О.В. Анисимов, Н.К. Максимова, Н.Г. Филонов, Л.С. Хлудкова, Е.В. Черников. Сенсор, **1**, 33 (2003).
- [4] O.V. Anisimov, N.K. Maksimova, N.G. Filonov, L.S. Khudkova, E.V. Chernikov. Proc. XVII Int. Meet. Chemical Sensors (Guimares, Portugal, 2003) p. 890.

- [5] О.В. Анисимов, Н.К. Максимова, Н.Г. Филонов, Л.С. Хлудкова, Е.В. Черников, Р.В. Черных. ЖФХ, **78** (10), 1907 (2004).
- [6] G. Korotchenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov. Sens. Actuators B, **98**, 41 (2004).
- [7] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых приборов* (Томск, Изд-во НТЛ, 2000).
- [8] S. Pizzoni, N. Butfo, D. Narducci, M. Palladine. J. Electrochem. Soc., **136** (7), 1945 (1989).
- [9] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [10] С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, О.И. Борсякова. ФТП, **35** (7), 796 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

#### Electrical and gas sensitive properties of tin oxide thin film gas sensor

O.V. Anisimov, V.I. Gaman\*, N.K. Maksimova, S.M. Mazalov, E.V. Chernikov

V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute at Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia  
\* Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

**Abstract** On the base of simple model of resistive thin-film sensor the analytic expression has been obtained. This expression describes the dependence of response to reducing gas effect on temperature, partial gas pressure, concentration of  $n$ -type impurity in  $SnO_2$  film and time period passed from gas action beginning. Grounding on experimental data interpretation, it has been identified that when  $T < 510$  K the adsorption and desorption processes of  $H_2$  molecules are mainly controlled by adsorption sites occupied by  $O_2^-$  oxygen, and when  $T > 563$  K — controlled by  $O^-$  sites. When  $T \geq 510$  K methane molecules interact with sites occupied by  $O^-$ . The desorption activation energies has been determined basing on data of time response dependence in wide range of temperatures. The activation energy is 0.36 eV for hydrogen when  $T < 510$  K. The activation energy is 1.3 eV when  $T > 563$  K for hydrogen and  $T > 510$  K for methane. The desorption activation energy for methane is 2.5 eV.