

УДК 593.231

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ С ПОВЕРХНОСТНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ПРИ АДСОРБЦИИ ДОНОРНЫХ ГАЗОВ

В.И. Кукуев, М. Джадуа, Д.М. Удалова, Н.С. Работкина

Воронежский государственный университет

Газочувствительные слои с поверхностно-модулированной проводимостью имеют максимум отклика при адсорбции донорных газов в области температуры 630 К. Зависимость электропроводности от парциального давления газа (этанола, ацетона) описывается степенной функцией $\sigma = AP^\beta$, где параметр β уменьшается с 0,8 для поликристаллических слоев SnO_2 до 0,3 и 0,2 для слоев с поверхностно-модулированной проводимостью до и после легирования LiF соответственно. Показано, что уменьшение параметра β связано с возрастанием отклика при малых концентрациях донорного газа и может быть объяснено изменением теплоты адсорбции со степенью заполнения поверхности и неоднородностью поверхности в отношении влияния на электропроводность.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшую информацию о характере адсорбции газов даст зависимость изменения величины электропроводности газочувствительного слоя от парциального давления адсорбента при выбранной температуре. Для восстановительных газов при адсорбции на поверхности оксидных полупроводников зависимость электропроводности σ от парциального давления газа P выражается в большинстве случаев степенной функцией $\sigma \sim AP^\beta$, где показатель степени β удовлетворяет условию $0 < \beta < 1$ [1]. Параметр β зависит как от природы адсорбируемого газа, так и от свойств адсорбента. Для сенсоров на основе поликристаллического диоксида олова β лежит в диапазоне 0,3÷0,8 [2]. Очевидно, что величина β и ее разброс связаны с состоянием поверхности SnO_2 и с характером энергетического распределения центров адсорбции, которые определяются технологическими приемами при получении газочувствительного слоя.

В настоящей работе мы провели анализ зависимости электропроводности от парциального давления паров типичных восстановительных газов (этанола и ацетона) для газочувствительных слоев на основе диоксида олова, структура которых сформирована так, что проводимость вдоль поверхности слоя модулирована размером зерна [3]. Такого рода слой (рис.1) обнаруживают высокие сенсорные свойства [4] по

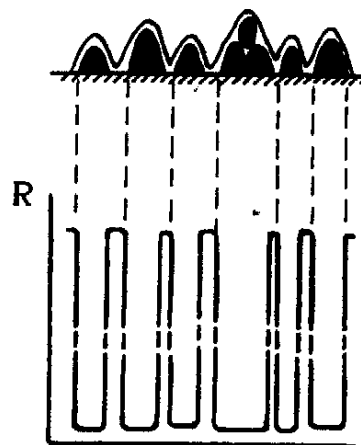


Рис.1. Схематическое изображение микроструктуры газочувствительного слоя с поверхностно-модулированной проводимостью и соответствующее изменение электросопротивления вдоль направления в плоскости подложки

сравнению с обычными поликристаллическими плочными сорбентами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки были получены методом гидролитического разложения 40% раствора тетрахлорида олова в этаноле по методике, разработан-

ной нами ранее [3]. Слои имели толщину 2,5 - 3,0 мкм, размер зерна 0,3 - 0,4 мкм, электросопротивление $\sim 10\div 30$ Ом/л и металлический характер температурной зависимости электропроводности. Методом плазмохимического травления толщину пленок уменьшали до значений, соизмеримых с размером зерна. При этом средний размер микрокристаллов увеличивался с одновременным уменьшением дисперсии размеров, а электросопротивление возрастало до значений $0,5\div 1,0$ МОм/л. После плазмохимического травления сопротивление пленки в целом определяется электросопротивлением межзеренных промежутков в последнем оставшемся на подложке слое зерен. При несоизмеримо более высокой электропроводности внутри каждого зерна сопротивление всей пленки периодически изменяется вдоль поверхности.

Пленки были подвергнуты термостабилизационному отжигу в течение 30 минут при температуре 723 К - на 50 К выше максимальной рабочей температуры газочувствительного слоя. Некоторые образцы перед отжигом легировали фторидом лития, который наносили методом термического испарения навески LiF из расчета эффективной толщины покрытия 2 нм.

Измерение температурной зависимости сопротивления газочувствительных слоев проводили в специальной камере, где посредством инжектора создавали нужную атмосферу для определения отклика на различные газы по методике, аналогичной приведенной в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и следовало ожидать, адсорбция донорных газов на поверхности пленки диоксида олова приводит к увеличению проводимости. Относительное изменение электропроводности $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ (где σ_0 - электропроводность в отсутствие анализируемого газа) с ростом температуры сенсора сначала увеличивается, а затем начинает падать, проходя через размытый максимум в области температуры 630 К. Не обнаружено зависимости положения максимума отклика на температурной шкале от концентрации и вида анализируемого газа, а также от присутствия легирующей примеси и плазмохимической обработки пленки SnO_2 . Другими словами, слои с модулированной проводимостью показывают максимум чувствительности при тех же значениях температур, что и необработанная пленка толщиной 2,5-3,0 мкм.

Следует отметить, что для легированных фторидом лития слоев с модулированной проводимостью наблюдается второй максимум чувствительности в области ~ 570 К, значительно уступающий основному. Данный второй максимум также проявляется как при адсорбции этанола, так и ацетона.

В области основного максимума чувствительности зависимость отклика $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ от парциального давления детектируемого газа имеет явно нелинейный характер. Лучше всего эта зависимость аппроксимируется степенной функцией, что является характерным для сенсорных слоев на основе SnO_2 [1]. Однако, параметры степенной зависимости различаются. Отклик свежеполученных не обработанных плазмохимическим травлением пленок SnO_2 составляет не более нескольких процентов. Возможная в этом случае лишь оценка параметра β дает величину $\sim 0,8$, что находится в хорошем согласии с данными авторов работы [2]. Структура пленок представляет собой конгломерат довольно крупных зерен, электрическое сопротивление на границах которых практически совпадает с сопротивлением внутри при общем высоком уровне проводимости. Межзеренные границы не являются барьерами для протекания электрического тока [6].

Когда в пленках специально создается структура с резко неоднородными в отношении электропроводности участками, параметры зависимости σ от P претерпевают существенные изменения. На рис.2 представлено изменение электропроводности пленок с поверхностно-модулированной проводимостью при адсорбции этанола в линейных и логарифмических координатах. Параметр β принимает значение, равное 0,3. При увеличении отклика в области низких концентраций это означает, что первые порции адсорбата оказывают более сильное влияние на электропроводность. Два тесно связанных между собой фактора могут служить причиной такого рода поведения: изменение теплоты адсорбции со степенью заполнения поверхности, либо неоднородность поверхности в отношении влияния на электропроводность [7,8]. При плазмохимическом травлении газочувствительного слоя в нем создаются участки - межзеренные границы в последнем слое микрокристаллов - обладающие совокупностью по крайней мере двух свойств. Границы увеличивают дифференциацию теплот адсорбции и яв-

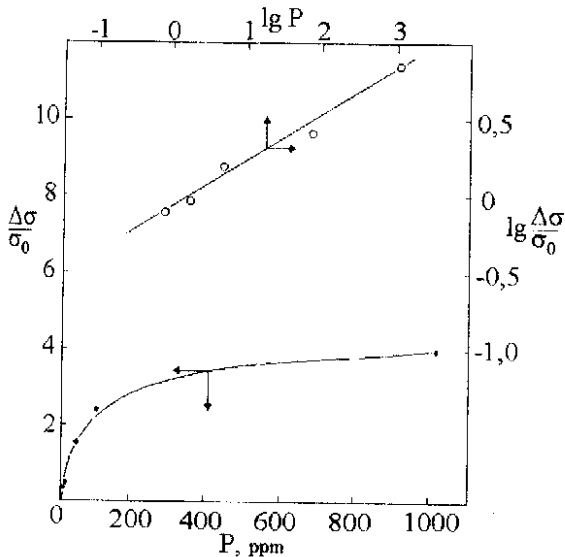


Рис. 2. Электропроводность нелегированных пленок SnO₂ с поверхностно-модулированной проводимостью при различных парциальных давлениях этанола

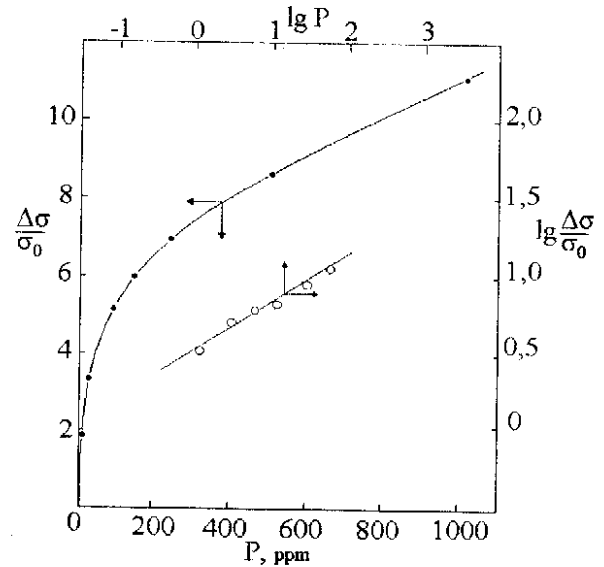


Рис. 3. Электропроводность легированных пленок SnO₂:LiF с поверхностно-модулированной проводимостью при различных парциальных давлениях этанола

ляются энергетическим барьером для протекания тока. Мы полагаем, что адсорбцией именно на этих особых участках пленки обусловлено резкое уменьшение параметра β .

Легирование, по-видимому, не увеличивает разброс теплот адсорбции в слое SnO₂, т.к. производится равномерно по всей поверхности, но увеличивает энергетический барьер протеканию тока между зёрнами. Сопротивление легированных пленок больше на 20-25%. Адсорбция донорных газов в межзеренные промежутки уменьшает энергетический барьер, что наряду с микроструктурными особенностями дает возможность еще увеличить отклик газочувствительного слоя в области малых концентраций. Параметр β при этом уменьшается до значения 0,2 (рис.3).

Адсорбция донорных газов на поверхности поликристаллического SnO₂ в подавляющем большинстве случаев осуществляется в соответствии с изотермой Фрейндлиха, то есть дифференциальная функция распределения теплот адсорбции на поверхности SnO₂ имеет экспоненциальный вид [7]. Такого же вида функции описывают перенос носителей через энергетический барьер между зёрнами [9].

$$\sigma = \frac{AeT}{k} d \exp\left(-\frac{\phi - \frac{Be^2}{d}}{kT}\right),$$

где A - характерная для каждой пленки постоянная;

T - температура; e - заряд электрона;

k - постоянная Больцмана;

d - расстояние между зёрнами;

ϕ - внешняя работа выхода;

$\frac{Be^2}{d}$ - добавочный член, связанный с силами изображения.

Это обстоятельство, по-видимому, лежит в основе того, почему экспериментально наблюдаемую зависимость $\sigma = f(P)$ удается спрямить в логарифмических координатах.

Для газочувствительных слоев с поверхностно-модулированной проводимостью важно не столько количество адсорбированного газа, как пространственная локализация мест адсорбции на участках, определяющих перенос носителей в пленке (рис. 4). В отличие от первой, вторая характеристика практически полностью определяется особенностями микроструктуры слоя (организация транспорта носителей через периодически встречающиеся энергетические барьеры переменной величины). В этой связи наряду с повышением чувствительности в диапазоне малых концентраций газов, имеет место некоторая потеря селективности. На рис. 5 представлены зависимости изменения электропроводности газочувствительного слоя SnO₂ (LiF) от парциального давления ацетона. Параметр β , так же как и при адсорбции этанола, здесь

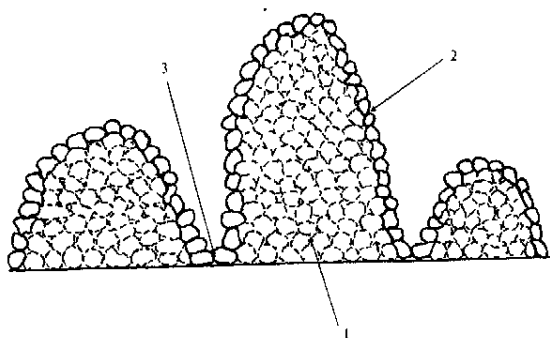


Рис.4. Модель строения пленки SnO_2 . 1 - межблочные границы внутри зерна, адсорбция газов по которым практически невозможна; 2 - межблочные границы на поверхности зерна, адсорбция газов по которым не оказывает существенного влияния на проводимость пленки в целом; 3 - межблочные границы между зёрнами, адсорбция газов по которым оказывает доминирующее влияние на электропроводность и отклик сенсорного слоя

равен 0,2. Отметим, что и диапазоны максимумов чувствительности совпадают.

Важной характеристикой отклика рассматриваемых пленок может служить предэкспоненциальный множитель в уравнении $\sigma \sim AP^\beta$. В аналогичном по виду уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха предэкспоненциальный множитель выступает характеристикой емкости адсорбента [7]. В рассматриваемом здесь случае множитель A является интегральным для целого ряда процессов. Тем не менее, по-видимому, какая-то информация о емкости адсорбента может быть в нем заключена. Предэкспоненциальный множитель увеличивается при легировании слоев с поверхностно-модулированной проводимостью примерно вдвое с $A = 0,76 (\text{Па})^{-\beta}$ до $A = 1,6 (\text{Па})^{-\beta}$. Для неутоньшенных пленок SnO_2 оценить множитель A не представляется возможным из-за малой величины отклика.

ВЫВОДЫ

Зависимость проводимости пленок диоксида олова с модулированными сопротивлениями от парциального давления восстановительных газов описывается степенным выражением вида $\sigma \sim AP^\beta$. Увеличение отклика в области малых концентраций связывается с уменьшением параметра β до 0,3 вследствие характерного изменения микроструктуры и до значения 0,2 в результате легирования SnO_2 фторидом лития. Значения параметра β , так же как и температурные интервалы максимума отклика при адсорбции этанола и ацетона, сохраняются.

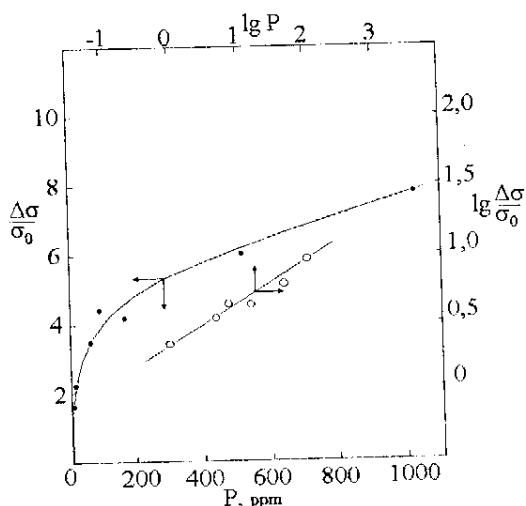


Рис.5. Электропроводность легированных пленок SnO_2 :LiF с поверхностно-модулированной проводимостью при различных парциальных давлениях ацетона

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. - М.: Наука, 1991. - 327 с.
2. Tin dioxide gas sensors / J.F. Mc Aller, P.T. Moseley, J.O.W. Norris et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. - 1987. - V. 83. - P. 1323 - 1346.
3. Осаждение пленок SnO_2 с заданным размером зерна / В.И. Кукуев, Е.А. Сорокина, Ю.Я. Томашпольский и др. // Изв. РАН. Неорганические материалы. - 1995. - Т. 31, № 3. - С. 342 - 345.
4. Response enhancement of gas sensitive SnO_2 layers / V.I. Kukuev, E.S. Rembez, I.S. Surovtsev, N.S. Rabotkina // Proc. XI Europ. Conf. on Solid-State Transducers, Warsaw (Poland), 1997. - V. 1. - P. 463 - 466.
5. Oyabu T., Osawa T., Kurobe T. Sensing characteristics of tin oxide thick film gas sensor / J. Appl. Phys. - 1982. - V. 53, № 11. - P. 7125 - 7130.
6. Суровцев И.С., Кукуев В.И., Работкина Н.С. Электропроводность сенсорных структур с поверхностно-модулированной проводимостью / Реализация региональных научно-технических программ ЦЧР. Матер. конф., Воронеж, 1997. - С. 146-149.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
8. Межфазовая граница газ - твердое тело / Под ред. Э. Фала. - М.: Мир, 1970. - 434 с.
9. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках / Пер. с англ. под ред. Т.Д. Шермергора. - М.: Мир, 1972. - 435 с.