

ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЗОВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ОКИСУ ЦИНКУ

*Вінницький національний технічний університет
Хмельницьке шосе 95, м. Вінниця, Україна*

Анотація. В статті представлені дослідження газочутливих напівпровідникових елементів на основі полікристалічних плівок окису цинку. Розроблена фізико-математична модель поверхневих процесів газочутливого елемента на основі окису цинку при дії газового середовища, на основі якої отримана аналітична залежність поверхневої провідності від концентрації діючого газу.

Annotation. The semiconducting element is probed sensing to gas on the basis of polycrystalline films of zinc oxide. The physical and mathematical model of surface processes of semiconducting polycrystalline films of zinc oxide is designed at action of a gaseous fluid, on the basis of which the analytical dependence of a surface admittance on concentration of live gas is obtained. Matchings theoretical and experimental curves of dependence of resistance of a film from concentration of methane are lead carried out, the error at determination of resistance makes $\pm 5\%$.

Ключові слова: газочутливий елемент, поверхневі процеси.

ВСТУП

Аналіз газових сумішей представляє інтерес для екології (моніторинг навколишнього середовища), промисловості (контроль за протіканням технологічних процесів), а також при проведенні медико-біологічних досліджень. В останні роки широке розповсюдження отримали методи газового аналізу основані на зміні електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів під впливом різних газів, які адсорбуються на поверхні. При використанні давачів, основаних на адсорбційних ефектах, необхідно мати велику площу поверхні, на якій відбувається контакт з газовим середовищем, тому в якості газових сенсорів використовуються полікристалічна плівка, наприклад, SnO_2 , чи ZnO [1].

Аналогові напівпровідникові газові елементи мають ряд недоліків, які полягають у малій величині вихідного сигналу, що потребує його підсилення і аналого-цифрового перетворення при подальшій обробці сигналу [2-4]. Тому перспективним напрямком при створенні газочутливих сенсорів є принцип перетворення "концентрація газу – частота", що дозволяє усунути недоліки аналогових газочутливих сенсорів. У зв'язку з цим необхідно розробити аналоговий газочутливий напівпровідниковий елемент, величина опору якого була сумісна з параметрами автогенератора на основі транзисторних структур з від'ємним опором. Для цього необхідно дослідити фізичні процеси на поверхні напівпровідникових полікристалічних плівок, визначити аналітичну залежність опору від концентрації газу, розробити технологічні аспекти його виготовлення. Вирішенню цих задач присвячена дана робота.

ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ

Для виготовлення адсорбційних сенсорів здебільшого використовуються металлоксидні напівпровідники n - і p -типу. Найважливішою їхньою особливістю є експонентне збільшення їхньої провідності з ростом температури і невисока вибірковість до різних газів. Шляхом вибору оптимальної робочої температури сенсора, легування напівпровідника різними домішками, відхиленням складу окисла від стехіометрії, спільним спіканням різних оксидів, варіацією дисперсністю матеріалу, структурою і складами поверхневого шару вдається різко збільшити чутливість, швидкодню і вибірковість сенсора до того чи іншого газу газового середовища.

Датчики з металлоксидних напівпровідників звичайно одержують шляхом змішування щонайменше одного оксиду металу у виді порошку зі сполучними матеріалами до утворення пасти. Датчикам додають форму прямокутного тіла, таблетки, чи циліндра кульки, у якому в більшості випадків розміщаються і нагрівач, і електричні виводи.

Технологія виготовлення сенсорів близька до технології термісторів, резисторів, тобто для кожного матеріалу підбираються оптимальний режим віджигу і термообробки, що забезпечують на відміну від звичайної кераміки в ряді випадків пористу структуру для збільшення поверхні, що контактує з газом. Оскільки температури віджигу і термообробки, як правило високі, то матеріали для електродів вибираються у вигляді спіралі з Pt, Pd чи їхніх сплавів. Метали та їхні сплави у визначених вагових відносинах іноді додаються до складу шихти як каталізатори. Напівпровідникова шихта може складатися

із суміші окислів декількох металів(у різних вагових відносінах). При введенні малих концентрацій одного металу в ґрати іншого основного металлоксиду перші атоми часто виступають у якості домішкових. Змінюючи склад вихідної шихти і режими термообробки можна збільшити селективність основного окислу до того чи іншого газу, зменшити температуру нагрівання робочого тіла, що необхідно для одержання достовірної інформації, зниження споживаної сенсором електричної потужності та збільшення надійності датчика.

З перспективних для створення газових сенсорів матеріалів особливе місце займає двоокис олова. Аналіз літератури показує, що на основі цього матеріалу шляхом його легування різними металами спікання з їхніми окислами, отримані сенсори для практично всіх найважливіших газів. Так, наприклад, введення одного зі шляхетних чи рідких металів збільшувало чутливість SnO_2 до газів, що містять вуглець та водень ($CO, H_2, C_nH_m, CH_4, C_2H_5OH$ і ін.)

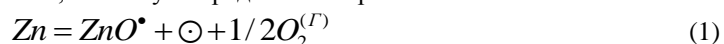
Для повноти картини нижче приведені й інші матеріали, для яких виявлена чутливість до цікавлячих нас газів [5]:

CH_4 - $\gamma-Fe_2O_3; In_2O_3; Al_2O_3; UO_2$ чи U_3O_8 , леговані Pd, Pt, Ir, Mn чи $Ce; ThO_2$ з островковою плівкою $Pd; BaTiO_3; SrFeO_{3-x}; MgFe_2O_4 \langle Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd \rangle$.

C_nH_m - гетеропереходи $Au-Bi_2O_3-SnO_2; SnO_2 \langle Nb \rangle + (W + Cu + Al_2O_3); In_2O_3; VO_2 \langle Pt \rangle; WO_3 + Cr_2O_3; V_2O_5 \langle Pt \rangle; MgFe_2O_4 \langle Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd \rangle; Zn_xCO_yFe_{3-(x+y)}$.

В усіх приведених випадках при взаємодії напівпровідника з газом змінюється провідність сенсора. В даний час вважається, що відповідальним за це явища хемосорбції й оборотного каталізу. У випадку поверхнево-чутливих датчиків частинки, що утримувалися на поверхні напівпровідника ван-дер-ваальсовою взаємодією фізично адсорбованих молекул газу в результаті електронних чи коливальних процесів переборюють потенційний бар'єр, необхідний для утворення поверхневих електронних станів, заряд на яких приводить до зміни провідності напівпровідника. У випадку ж підвищення робочої температури напівпровідника на його поверхні утворюються негативно заряджений кисень, наявність якого знижує енергетичний бар'єр для передачі в присутності детектованого газу електронів, раніше локалізованих на хемосорбованому кисні в зону провідності напівпровідника, що зменшує його опір. З усуненням газу опір відновлюється. Запропоноване пояснення процесів є дещо спрощеним.

Більш докладніше роздивимось ці процеси на прикладі окису цинку. Окис цинку є напівпровідником n -типу, донорами в якому слугують надлишкові проти стехіометрії атоми цинку. Тобто в речовині існують вільні електрони та міжвузельні іони цинку чи вакансії іонів кисню. Найбільш вірогідний механізм дисоціації окису цинку, що пояснює його тип провідності та падіння електропровідності з підвищенням тиску кисню, може бути представлено рівнянням



де ZnO^{\bullet} - однозарядний іон цинку у міжвузлі; \odot - електрон.

Використовуючи закон діючих мас до рівняння дисоціації, отримаємо

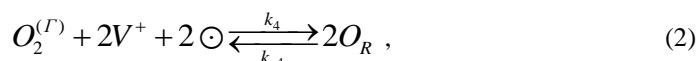
$$K = [ZnO^{\bullet}][\odot][O_2]^{1/2} \text{ чи } [ZnO^{\bullet}][\odot] = KP_{O_2}^{-1/2}.$$

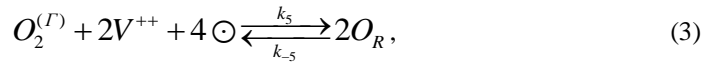
Оскільки концентрація електронів провідності дорівнює концентрації одновалентних іонів цинку в міжвузлі, то

$$[\odot]^2 = KP_{O_2}^{-1/2} \text{ та } [\odot] = KP_{O_2}^{-1/4}.$$

Оскільки електропровідність пропорційна концентрації електронів провідності $[\odot]$, то питома провідність в інтервалі температур, в якому діє описаний механізм дисоціації, повинна залежати від тиску кисню, тобто $\sigma = const P_{O_2}^{-1/4}$ [6].

Отже, на поверхні окису металу, що є напівпровідником n -типу, панує певний дефіцит на атоми кисню. Кожна така киснева вакансія поставляє один або два електрони на рівень провідності, дивлячись по тому прості (V^+) чи подвійні (V^{++}) дірки буди іонізовані. Кисень адсорбується з повітря та встановлюється тимчасово на регулярному місті кисню на поверхні окису металу. При цьому дірки зникають та крім того знов, наприклад, два електрони відхиляються від рівня провідності. Запишемо тоді рівняння дисоціації для обох випадків в загальному вигляді





де O_R - адсорбований атом кисню на регулярному місті кисню на поверхні окису металу.

Швидкість реакції при зменшенні концентрацій електронів n_s на поверхні для обох випадків має вигляд

$$\frac{1}{2} \frac{dn_s}{dt} = k_4 [O_2^{(r)}] [V^+]^2 n_s^2 - k_{-4} [O_R]^2, \quad (4)$$

$$\frac{1}{4} \frac{dn_s}{dt} = k_5 [O_2^{(r)}] [V^{++}]^2 n_s^4 - k_{-5} [O_R]^2. \quad (5)$$

У стані рівноваги $dn_s/dt = 0$, тоді для концентрацій (V^+) та (V^{++}) з (4) і (5) будемо мати наступні вирази

$$[V^+] = (k_{-4}/k_4)^{1/2} ([O_R]/n_s) [O_2^{(r)}]^{-1/2}, \quad (6)$$

$$[V^{++}] = (k_{-5}/k_5)^{1/2} ([O_R]/n_s^2) [O_2^{(r)}]^{-1/2}. \quad (7)$$

З основи нейтральності випливає

$$2[V^{++}] + [V^+] = n_s. \quad (8)$$

Для випадку, коли прості іонізовані дірки далі переважають, тобто $[V^+] \gg [V^{++}]$, рівноважна концентрація, виражена за допомогою парціального тиску кисню має вигляд

$$n_s^{(s)} = (k_{-4}/k_4)^{1/4} [O_R]^{1/2} [O_2^{(r)}]^{-1/4}, \quad (9)$$

для випадку $[V^+] \ll [V^{++}]$ маємо наступний вираз

$$n_s^{(s)} = (4k_{-5}/k_5)^{1/6} [O_R]^{1/3} [O_2^{(r)}]^{-1/6}. \quad (10)$$

Поверхнева провідність σ_s окису метала визначається як сума, яка складається з поверхневої провідності що залежить від тиску кисню $\sigma_s^{(s)}$ та поверхневої провідності, що не залежить від тиску кисню $\sigma_s^{(o)}$. Вважається, що якщо рухливість електронів на поверхні не змінюється завдяки адсорбції газу, тоді

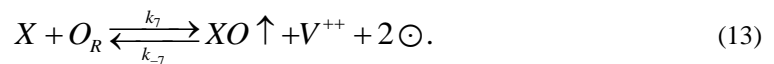
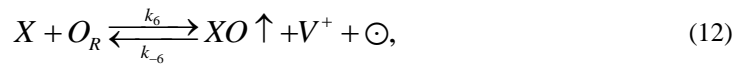
вираз для загальної поверхневої провідності

$$\sigma_s = \sigma_s^{(o)} + \sigma_s^{(s)} = e\mu_e (n_s^{(o)} + n_s^{(s)}), \quad (11)$$

де $n_s^{(o)}$ це концентрація електронів на поверхні, які виникають завдяки центрам домішок, $n_s^{(s)}$ це концентрація електронів, що визначається з формул (9) та (10) відповідно, з яких видно, що концентрація $n_s^{(s)}$ залежить від парціального тиску кисню $[O_2^{(r)}]^{-1/4}$ та $[O_2^{(r)}]^{-1/6}$, ступень якого визначається від того один чи два електрони переходять на рівень провідності при утворенні дірки.

Крім того, необхідно розглянути процес, що відбувається при дії газу на окис металу.

Молекула газу X реагує на поверхні окису з адсорбованим атомом кисню. При цьому молекула газу окислюється XO . Далі XO десорбує від поверхні. Десорбований кисень залишає після себе на поверхні знов кисневі вакансії, які притягують один чи два електрони, що підвищує електричну провідність.



Зміна по часу концентрації електронів, що обумовлена дією газу, має для обох випадків наступний вигляд

$$\frac{dn_s^{(X)}}{dt} = k_6 [X][O_R] - k_{-6} [XO][V^+] n_s^{(X)}, \quad (14)$$

$$\frac{dn_s^{(X)}}{dt} = k_7 [X][O_R] - k_{-7} [XO][V^{++}] (n_s^{(X)})^2. \quad (15)$$

Отже при дій газу на поверхні окису металу виникає додаткова концентрація, що визначається за наступними виразами

$$n_s^{(X)} = (k_6 / k_{-6})^{1/2} ([O_R] / [XO])^{1/2} [X]^{1/2}, \quad (16)$$

$$n_s^{(X)} = (2 \cdot k_7 / k_{-7})^{1/3} ([O_R] / [XO])^{1/3} [X]^{1/3}. \quad (17)$$

Загальна провідність σ_s окису металу під впливом концентрацій газу $[X]$ буде визначатись за таким виразом

$$\delta_s = \delta_s^{(O)} + \delta_s^{(S)} + \delta_s^{(X)} = e\mu_e (n_s^{(O)} + n_s^{(S)} + n_s^{(X)}). \quad (18)$$

Якщо на молекулу газу $[X]$ витрачено тільки один кисневий атом, то додаткова провідність $\delta_s^{(X)}$ залежить від другого кореня парціального тиску, якщо два то від третього кореня парціального тиску [7]. Отже практичне значення має залежність опору чутливого елемента від впливу концентрації газу, враховуючи залежність опору від парціального тиску газу, наприклад, метану. Для цього випадку визначимо кількість метану в молях, враховуючи, що молярна маса його 16.04 г/моль. При цьому концентрація метану змінюється від 250 ppm до 2000 ppm. Для розрахунків ці значення переводяться в грами.

Далі обраховуємо тиск по відомій формулі Менделєєва-Клапейрона, тобто

$$pV = nRT.$$

Оскільки ZnO віддає один електрон на рівень провідності при утворенні дірки, то його додаткова провідність $\delta_s^{(X)}$, що виникає в окисі металу при дій газу залежить від другого кореня парціального тиску, тобто $\delta_s^{(X)} \approx p^{1/2}$. Отже зробив відповідні розрахунки згідно (18), була отримана наступна залежність опору від концентрації метану (рис 1).

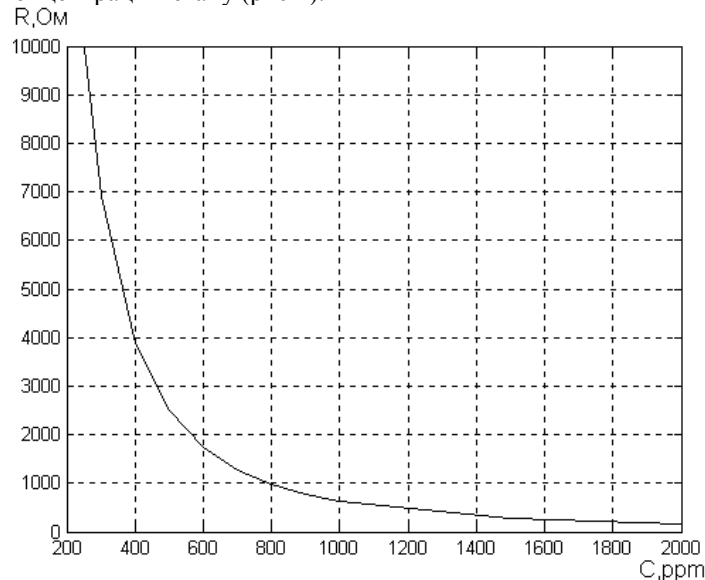


Рис.1. Теоретична залежність опору чутливого елемента на основі окису металу від концентрацій метану

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

З чутливим елементом на основі ZnO були проведені експериментальні дослідження. При проведенні досліду необхідно щоб виконувалися наступні умови:

температура навколишнього повітря $(20 \pm 2)^{\circ}C$;

відносна вологість навколишнього повітря (30-80)%;
 атмосферний тиск (84-106.7) кПа;
 відносна вологість суміші, що аналізується 80%;
 напруга на нагрівачі (5 ± 0.05)В;
 опір навантаження в колі вимірювання 1кОм.
 Схема контролю параметрів чутливого елементу наведена на рис 2.

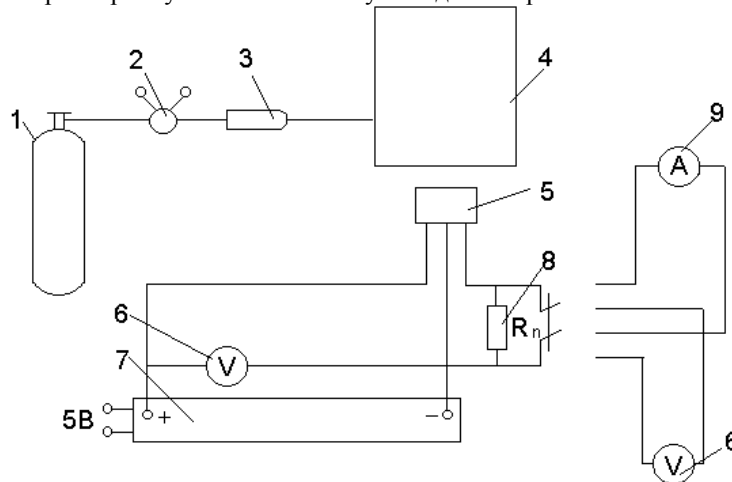


Рис.2. Схема контролю параметрів чутливого елементу на основі окису цинку:
 1- балон з повірочною газовою сумішшю; 2 - редуктор газовий ДГП 1-1-65; 3 - ротаметр РМ-А-0.1 г УЗ; 4 - ковпак; 5 – чутливий елемент; 6 – вольтметр В7-27; 7 – джерело живлення ВІП 010; 8 – опір МЛТ 1кОМ; 9 – амперметр.

Всі визначення опору чутливого елементу проводились шляхом визначення спаду напруги на опорі навантаження при заданому значенні напруги в колі вимірювання (5В). Опір чутливого елементу на основі ZnO визначався по формулі

$$R = R_n \times (U_k / U(R_n) - 1),$$

де R - опір чутливого елементу при заданому вмісті газу, що аналізується в повітрі, кОм;

R_n - опір навантаження, кОм;

U_k - напруга в колі вимірювання, В;

$U(R_n)$ - падіння напруги на опорі навантаження при заданому вмісті газу, що аналізується в повітрі, В.

Експериментально були отримані слідуєчі залежності (рис.3,4) зміни опору чутливого елементу на основі ZnO від концентрацій метану та ацетилену.

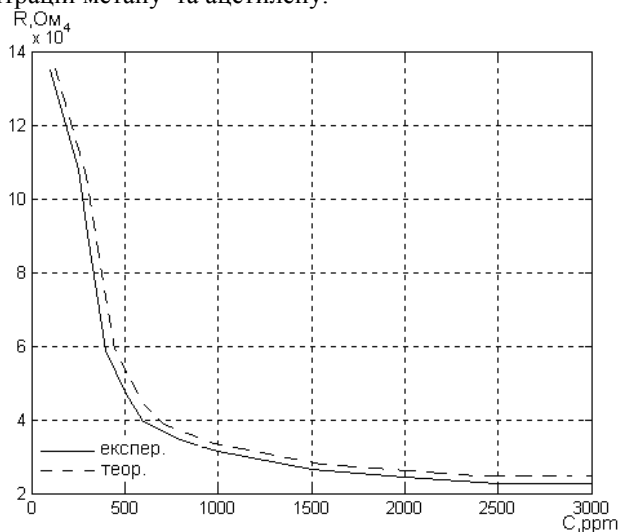


Рис.3. Експериментальна залежність опору чутливого елементу на основі ZnO від концентрацій метану

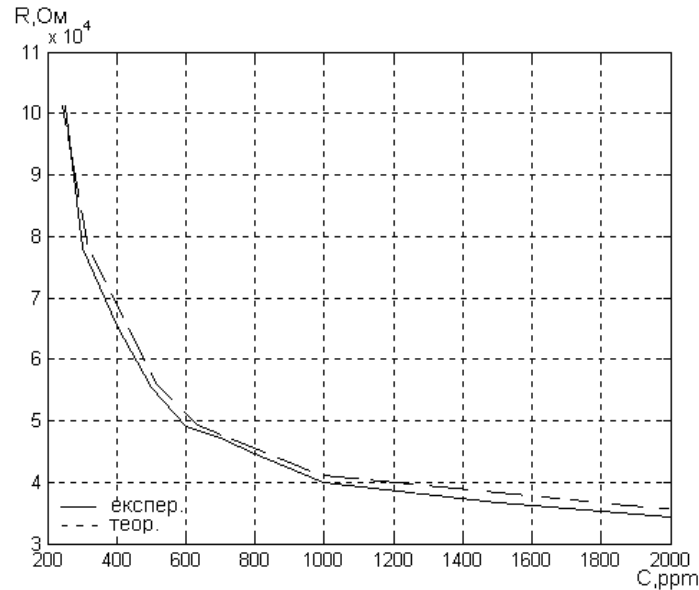


Рис.4. Експериментальна та теоретична залежності опору чутливого елемента на основі ZnO від концентрацій ацетилену

ВИСНОВКИ

Розроблена фізико-математична модель поверхневих процесів напівпровідникових полікристалічних плівок окису цинку при дії газового середовища, на основі якої отримана аналітична залежність поверхневої провідності від концентрації діючого газу. Проведено порівняння теоретичної і експериментальної кривих залежності опору плівки від концентрації метану, похибка при визначенні опору складає $\pm 5\%$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Агаев Ф.Г. Датчик углекислого газа на основе пленки поликристаллического кремния // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2001, №2.- С. 49-50.
2. Ударатин А.В., Федоров М.И. Измеритель концентрации газа метана // Приборы и техника эксперимента, 2003, №3.- С. 125-126.
3. Пат. 36876 Україна, МКІ G 01 N 21/17. Пасивний дозиметр для вимірювання вмісту окису азоту в атмосферному повітрі/ Шелест І.В. - №2000020927; Заявлено 18.02.2000; Опубл. 16.04.2001, Бюл. №3.
4. Пат. 34267 Україна, МКІ G 01 N 30/00. Сенсор газу/ Готра З.Ю., Готра О.З., Клепацькі Д.В.- №99063433; Заявлено 18.06.1999; Опубл. 15.02.2001, Бюл. №1.
5. Арутюнян В.М. Микроэлектронные технологии – магистральный путь для создания химических твердотельных сенсоров // Микроэлектроника, 1991. Т.20. №4.- С. 337-355.
6. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. - М.: Высшая школа, 1975. - 301 с.
7. Schaumburg H. Sensoren. – Stuttgart.: Teubner, 1992. – 488р.

ОСАДЧУК В.С. – академік АІНУ, д.т.н., професор, завідувач кафедрою електроніки, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна.

ОСАДЧУК О.В. – д.т.н., професор кафедри радіотехніки, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна.

ПРОКОПОВА М.О. – аспірант кафедри електроніки, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна.