

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ И ОСВЕЩЕНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов, И.Д. Осыко, А.И. Гребенников
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г.Чернышевского»,
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83
viatcheslav.simakov@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.449

Аннотация: Представлены результаты исследования влияния паров воды и освещения на проводимость сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова при комнатной температуре. По известным литературным данным пары воды оказывают донорное действие на проводимость диоксида олова (полупроводник n -типа), т.е. его проводимость в атмосфере паров воды увеличивается. В работе экспериментально обнаружено, что напуск паров воды в измерительную камеру приводит либо к увеличению проводимости сенсора (в темноте), либо к уменьшению проводимости (при освещении активного слоя сенсора).

Ключевые слова: сенсоры газа, тонкие пленки, диоксид олова, акцепторное действие паров воды.

1. Введение

Системы детектирования многокомпонентных газовых смесей и запахов, включающие полупроводниковые сенсоры, устройства предварительной обработки сигналов, контроля и управления рабочим режимом технологических комплексов, могут быть сформированы на единой подложке методами микро- и нанотехнологий [1]. Для полупроводниковых химических сенсоров характерны низкая стоимость, малые габариты и энергопотребление, высокая, зачастую недостижимая в других методах анализа чувствительность к присутствию в окружающей атмосфере примесей различных газов и т.д.

Однако, при низких температурах чувствительность полупроводниковых сенсоров газа на основе оксидов металлов к детектируемым газам снижается из-за уменьшения содержания на поверхности активного слоя сенсора химически активных форм кислорода (O^- , O^{2-}), по сравнению с областью высоких температур [2], вследствие затруднения процессов обмена зарядом между адсорбированными на поверхности частицами кислорода и объемом зерна материала активного слоя. Поэтому для активации этих процессов обмена рабочие температуры металлоксидных сенсоров газа, как правило, составляют $\sim 300^\circ\text{C}$ [3], что ограничивает возможности их применения при детектировании и анализе взрывоопасных газов и биообъектов, в портативных устройствах и автономных системах, интегральных микросхемах. Следует отметить, что при повышенных температурах может наблюдаться дрейф базовой линии

сенсоров из-за процессов рекристаллизации зерен активных поликристаллических слоев, генерации собственных дефектов на поверхности активных слоев (например, вакансий кислорода) и их диффузии в объем материала зерна.

Использование энергии внешнего излучения позволяет преодолеть некоторые недостатки низкотемпературных газовых сенсоров [4]. Как правило, для освещения активных слоев газовых сенсоров используется ультрафиолетовое излучение, поскольку в основном газочувствительные оксиды металлов являются широкозонными полупроводниками. Однако источники ультрафиолетового излучения характеризуются высокой стоимостью и повышенным энергопотреблением, поэтому в ряде работ [5-8] предлагалось использовать для освещения сенсора газа излучение в видимой части спектра. Недостатком газовых сенсоров, работающих при низких температурах, является существенная зависимость их электрофизических параметров от влажности окружающего воздуха.

Целью данной работы являлась исследование влияния паров воды и освещения на проводимость сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова при комнатной температуре.

2. Методика эксперимента

Слои диоксида олова формировались методом высокочастотного магнетронного распыления мишени SnO_2 в смеси аргона и кислорода [9]. Поверх пленки диоксида олова через маску наносилась система платиновых контактов. Для освещения сенсора использовался светодиод марки DFL-5AP4SC-400 с излучением в полосе длин волн 397...409 нм. Интенсивность освещения определялась током через светодиод с помощью источника питания PST-3201. Исследования электрофизических свойств полученных газочувствительных структур, как в темноте, так и при их освещении, проводились с использованием автоматизированного измерительного комплекса [10]. Температура сенсоров и газовых проб во всех экспериментах поддерживалась термостатом ТС-1/80 на уровне 30 °С. Газовые пробы, содержащие пары воды, составлялись путем барботирования деионизованной воды потоком очищенного воздуха от генератора ГЧВ-1,2-3,5. Содержание паров воды в воздухе определялось соотношением потоков паровоздушной смеси и очищенного воздуха. Общий поток через измерительную камеру во всех экспериментах составлял 100 н.мл/мин. Напуск газовых проб осуществлялся в течение 30 минут, а затем 60 минут камера продувалась потоком очищенного воздуха. В части экспериментов активный слой сенсора освещался светодиодом, ток светодиода составлял 10 мА.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 а представлена динамика изменения проводимости сенсора при ступенчатых напусках паров воды с концентрацией 90% в темноте. Присутствие в окружающей атмосфере паров воды приводило к увеличению проводимости, т.е. адсорбция молекул воды оказывала донорное действие на проводимость активного слоя сенсора [11].

В кислородсодержащей атмосфере молекулы кислорода могут адсорбироваться на поверхности полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа и переходить в ионизированное состояние путем захвата свободных электронов из зоны проводимости. При этом концентрация свободных носителей заряда уменьшается и, следовательно, уменьшается проводимость активного слоя сенсора [12]. Молекулы воды конкурируют с кислородом при адсорбции [13], поэтому при воздействии паров воды проводимость сенсора увеличивается.

Освещение сенсора в атмосфере паров воды приводило к обратимому увеличению проводимости (см. рис. 1 б), при выключении светодиода происходил спад проводимости. Обратимый характер изменения проводимости тонких пленок диоксида олова указывает на отсутствие фотостимулированной перестройки дефектов в материале и может быть связан с процессами выброса электронов с акцепторных уровней кислорода, адсорбированного на поверхности, либо с уровнями ловушек в объеме материала слоя.

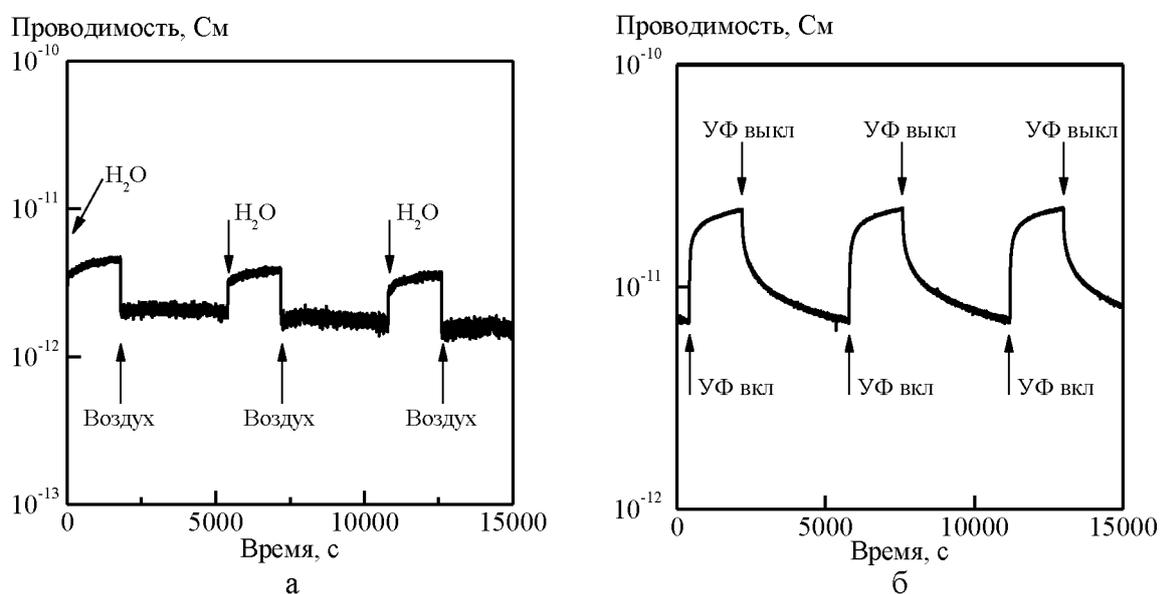


Рис. 1. Динамика изменения проводимости сенсора: а – при напуске паров воды с концентрацией 90% в темноте; б – при освещении светодиодом в атмосфере паров воды с концентрацией 90%.

При ступенчатых напусках паров воды в условиях освещения происходило уменьшение проводимости сенсора, т.е. адсорбция молекул

воды оказывала акцепторное действие на проводимость активного слоя сенсора газа (см. рис. 2).

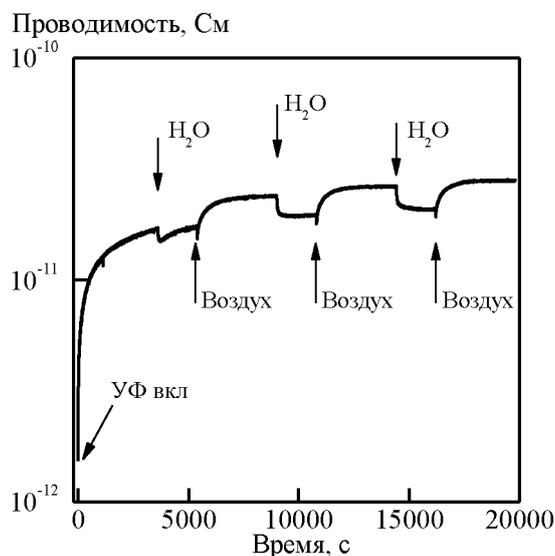


Рис. 2. Динамика изменения проводимости сенсора при напуске паров воды с концентрацией 90% в условиях освещения.

Влияние освещения на характер изменения проводимости диоксида олова при напуске паров воды (см. рис. 1 а и рис. 2) можно объяснить в рамках модели нескольких типов центров адсорбции на поверхности тонкой пленки диоксида олова [14]. На одном типе центров возможна как адсорбция молекул воды, так и частиц кислорода, а на другом типе центров адсорбируются только молекулы воды. Адсорбированные на поверхности частицы кислорода и воды индуцируют локализованные поверхностные состояния акцепторного типа с различной глубиной залегания: акцепторный уровень кислорода находится глубже, чем акцепторный уровень воды, относительно дна зоны проводимости. Эти поверхностные центры акцепторного типа могут заполняться электронами проводимости из объема зерна поликристаллического диоксида олова. Поэтому на поверхности частицы кислорода и молекулы воды могут адсорбироваться в нейтральной и заряженной форме, а с поверхности могут десорбироваться частицы только в незаряженном состоянии.

Напуск паров воды в измерительную камеру приводит к вытеснению частиц кислорода молекулами воды с адсорбционных центров, и проводимость активного слоя сенсора увеличивается (см. рис. 1 а), т.к. вода более мелкий акцептор, чем кислород. И в присутствии паров воды (см. рис. 1 б), и в кислородсодержащей атмосфере (см. рис. 2) освещение активного слоя приводит к увеличению его проводимости, по-видимому, из-за фотогенерации электронов с глубоких ловушек в объеме зерна активного слоя сенсора. При этом положение уровня Ферми относительно

акцепторных уровней воды и кислорода определяется интенсивностью освещения. Если в условиях освещения уровень Ферми лежит выше акцепторного уровня, индуцированного адсорбированными молекулами воды на центрах второго типа, носители заряда из объема зерна локализируются на этом акцепторном уровне, и проводимость активного слоя сенсора уменьшается (см. рис. 2).

Таким образом, в темноте напуск паров воды оказывает донорное действие на проводимость диоксида олова (проводимость возрастает), а при освещении – акцепторное действие (проводимость уменьшается). Наблюдаемый эффект смены знака изменения проводимости при освещении имеет перспективы практического использования для детектирования паров воды газовыми сенсорами на основе тонких пленок диоксида олова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-07-00821 и № 16-07-00818_a) и при поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4).

Библиографический список:

1. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461.
2. **Korotchenkov, G.** Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? / G. Korotchenkov // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – V. 139. – I. 1. – P. 1-23.
3. **Ao, D.** UV irradiation effects on hydrogen sensors based on SnO_2 thin films fabricated by the photochemical deposition / D. Ao, M. Ichimura // Solid-State Electronics. – 2012. – V. 69. – P. 1-3.
4. **Comini, E.** UV light activation of tin oxide thin films for NO_2 sensing at low temperatures / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – V. 78. – I. 1-3. – P. 73-77.
5. **Гуляев, А.М.** О воздействии оптического излучения на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок SnO_{2-x} / А.М. Гуляев, Ле Ван Ван, О.Б. Сарач, О.Б. Мухина // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – Вып. 6. – С. 742-746.
6. **Chizhov, A.S.** Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with $CdSe$ quantum dots / A.S. Chizhov, M.N. Romyantseva, R.B. Vasiliev et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – V. 205. – P. 305-312.
7. **Рембеза, С.И.** Влияние оптического излучения на адсорбционные процессы взаимодействия газов-восстановителей с пленкой SnO_2 / С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева и др. // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – Вып. 23. – С. 32-39.
8. **Симаков, В.В.** Влияние освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синёв,

А.В. Смирнов и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2017. – Т. 19. – № 1. – С. 34-40.

9. **Симаков, В.В.** Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов и др. // Нанотехника. – 2011. – № 3. – С. 45-46.

10. **Симаков, В.В.** Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем / В.В. Симаков, Л.В. Никитина, И.В. Синёв // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 5. – С. 125-127.

11. **Malyshev, V.V.** Response of semiconducting metal oxides to water vapor as a result of water molecules chemical transformations on catalytically active surfaces / V.V. Malyshev // Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. – 2008. – V. 82. – I. 13. – P. 2329-2339.

12. **Кисин, В.В.** Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова / В.В. Кисин, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев, В.В. Симаков // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69. – Вып. 4. – С. 112-113.

13. **Slater, B.** Competitive adsorption of O_2 and H_2O at the neutral and defective SnO_2 (110) surface / B. Slater, C.R.A. Catlow, D.E. Williams, A.M. Stoneham // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2001. – V. 658. – P. GG9.33.1-GG9.33.6.

14. **Williams, D.E.** Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide / D.E. Williams, K.F.E. Pratt // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – V. 94. – I. 23. – P. 3493-3500.