

**Ю.Д. Копыгин, В.И. Кравцов, Н.К. Максимова,  
Б.В. Черников, Л.К. Чистякова, Н.Н. Дробышев**

### **ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ АТМОСФЕРУ ГАЗОВ**

Представлены результаты исследований тонких пленок из  $\text{SnO}_2$ , направленных на разработку чувствительных элементов для анализа окиси углерода и углеводородов. Исследовались технология изготовления и температурная зависимость проводимости. Показано, что сочетание объемного легирования серебром и поверхностного легирования платиной пленок, полученных катодным напылением, позволяет снизить рабочую температуру сенсоров и расширить область концентраций исследуемых газов. Описана конструкция малогабаритного анализатора CO.

Проблема экологического контроля газовых загрязнений атмосферы промышленными выбросами стимулировала развитие как дистанционных методов, так и методов исследований, направленных на разработку относительно дешевых и технически надежных способов анализа газовых примесей, использующих различные физико-химические процессы взаимодействия газов с веществом.

Одним из уникальных свойств металлоокисных полупроводниковых материалов, например,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , является возможность обратимой хемосорбции на их поверхности активных газов  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  и других, сопровождающейся изменением электропроводности полупроводника, что представляет несомненный интерес для исследователей [1–11].

Рассмотрим явление хемосорбции на примере полупроводников *n*-типа, характеризующихся дефицитом кислорода. На воздухе на поверхности полупроводника происходит адсорбция кислорода, который, захватывая электроны, переходит в состояние  $\text{O}^-$ , снижая таким образом количество свободных носителей заряда. У поверхности полупроводника возникает область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная свободными электронами, и проводимость элемента снижается. При помещении такого элемента в атмосферу исследуемого газа последний адсорбируется на поверхности полупроводника с захватом предварительно ионсорбированного  $\text{O}^-$ . Снижение концентрации адсорбированного кислорода приводит к сужению ОПЗ и росту проводимости чувствительного элемента. Например,  $\text{CO}$  окисляется до  $\text{CO}_2$ , который десорбируется с поверхности. Адсорбция метана сопровождается диссоциацией молекулы  $\text{CH}_4 - \text{CH}_3 + \text{H}$ , затем метильная группа  $\text{CH}_3$  и атом водорода взаимодействуют с кислородом, адсорбированным на поверхности полупроводника. Рассмотренные явления широко используются за рубежом для создания чувствительных элементов газовых сенсоров на основе метало-окисных полупроводниковых материалов, так как концентрация носителей заряда в определенных условиях изменяется практически линейно с концентрацией (парциальным давлением) газа в анализируемой среде.

В таблице представлены сведения о некоторых материалах чувствительных элементов и условиях, при которых они могут быть использованы для обнаружения различных газов.

Анализируемое вещество	Чувствительный элемент	Рабочая температура, °С	Источник информации
Оксид углерода CO	керамический SnO <sub>2</sub> : Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pt	10–100	[9]
	пленочный SnO <sub>2</sub> : Cu	250–450	[3]
Оксид азота NO <sub>x</sub>	керамический ZnO: Pt	250–400	[9]
	пленочный SnO <sub>2</sub>	400	[9]
	керамический Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450–500	[6]
Сероводород H <sub>2</sub> S	керамический SnO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	[6]
	Керамический SnO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	175	[10]
	керамический SnO <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,		
Углеводороды (метан CH <sub>4</sub> , пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , изобутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	оксиды Ca и Mg	200	[10]
	пленочный SnO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	[7]
	Керамический SnO <sub>2</sub> (ZnO): Cr, Ru	500	[6]
Пары спирта C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	пленочный ZnO: Jn	410	[9]
	керамический SnO <sub>2</sub> : Pt(Pd)	500	[6]
Пары спирта C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Тонкопленочный SnO <sub>x</sub> : Pd, Au	250	[9]
	керамический SnO <sub>2</sub> : Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CaCl	450–500	[9]

В России отсутствуют промышленные технологии создания чувствительных элементов и серийный выпуск соответствующих приборов, хотя исследования такого рода ведутся в ряде организаций [5, 7–10] и представляют интерес в области атмосферной оптики, в том числе при разработках методов экологического мониторинга газовых загрязнений. Малогабаритные, высокочувствительные полупроводниковые сенсоры могут быть незаменимы в лидарных комплексах в качестве эталонных приборов для калибровки лидаров, а также в качестве измерителей локальных атмосферных загрязнений в приземном слое, в том числе для получения исходных данных при построении высотных профилей газовых концентраций и т.д.

В данной статье представлены результаты исследований, направленных на разработку чувствительных элементов на основе тонких пленок SnO<sub>2</sub> для анализа окиси углерода и углеводородов (например метана) и описана конструкция малогабаритного анализатора CO.

### Технология изготовления чувствительных элементов и их свойства

Поскольку процесс, ответственный за изменение проводимости, происходит на поверхности чувствительного элемента, наибольший эффект достигается при создании тонких пленок оксидов металлов, легированных различными добавками (см. таблицу).

Создание пленок из SnO<sub>2</sub> осуществлялось нами с использованием групповой технологии микроэлектроники, которая обеспечивает высокую производительность при изготовлении и позволяет в одном технологическом цикле изготовить несколько чувствительных элементов с высокой воспроизводимостью параметров.

В качестве подложки использовались стандартные пластины поликора толщиной ~500 мкм, имеющие одну полированную и одну шлифованную стороны. Гребенчатые электроды к чувствительному элементу и нагреватель изготавливались с помощью напыления сплошного слоя платины с последующей фотолитографической гравировкой для формирования рисунка на полированной и шлифованной сторонах подложки соответственно. Чувствительную пленку SnO<sub>2</sub> напыляли катодным способом в кислородно-аргонной плазме. После напыления чувствительного элемента пластины, содержащие шесть сенсоров, подвергались лазерной резке. Затем образцы отжигались при 600°С в течение 3-х часов на воздухе с целью стабилизации параметров сенсоров.

Обычно для обнаружения метана сенсоры на основе SnO<sub>2</sub> следует нагревать до 500°С. Нами достигнуто снижение рабочей температуры датчиков до 350–400°С путем легирования объема пленки серебром и напыления на поверхность тонкого полупрозрачного слоя платины, которая играет роль катализатора химических реакций, происходящих на поверхности полупроводника при адсорбции CH<sub>4</sub>.

Снижение рабочей температуры и увеличение чувствительности сенсоров CO достигнуты при объемном легировании пленок SnO<sub>2</sub> медью и поверхностном легировании платиной.

Исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) полученных пленок SnO<sub>2</sub> в интервале температур от комнатной до 450°C показало, что ВАХ являются омическими. Это означает, что в слоях на межзеренных границах отсутствуют энергетические барьеры с высотой больше  $KT$  (где  $K$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура). Для более детального изучения механизма электропроводности была исследована температурная зависимость сопротивления пленок. Типичные зависимости  $\ln R$  от  $10^3/T$  для пленок, легированных серебром, представлены на рис. 1. При повышении температуры от комнатной до ~260–280°C наблюдается снижение сопротивления, причем можно выделить два линейных участка. Значения энергии активации, вычисленные на основе экспериментальных данных в области температур ~20–180°C (участок AB) составляют  $E_{a1} = 0,18 \div 0,28$  эВ, что соответствует значениям энергии ионизации собственных донорных уровней в объеме SnO<sub>2</sub> ( $E_D < 3$  эВ). В области температур 180–280°C (участок BC) энергия активации  $E_{a2} \approx 0,58 \div 0,62$  эВ. Можно предположить, что происходит ионизация глубоких уровней, связанных с серебром. Однако их однозначная идентификация затруднена, поскольку в литературе отсутствуют сведения об энергетическом положении иницированных серебром уровней в запрещенной зоне SnO<sub>2</sub>. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в изученных структурах толщина области пространственного заряда меньше толщины пленки и ее проводимость определяется проводимостью объема слоя, не истощенного носителями заряда.

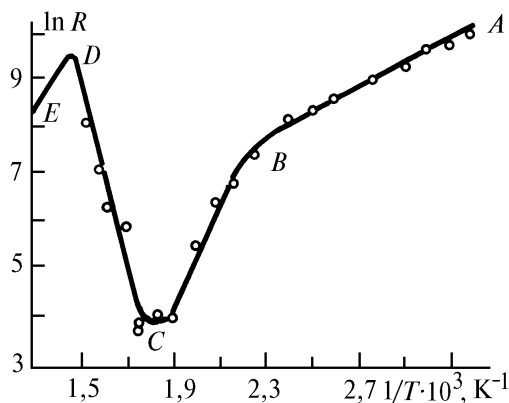


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления при нагреве пленки SnO<sub>2</sub>: Ag, Pt

В области температур ~300–400°C (участок CD, рис. 1) наблюдается увеличение сопротивления пленок SnO<sub>2</sub>, что согласно литературным данным обусловлено испарением воды [2].

На рис. 2, 3 представлено относительное изменение сопротивления  $\Delta R/R$  сенсоров при воздействии смеси воздуха с метаном в зависимости от температуры чувствительного элемента и от содержания метана. Общий характер этих зависимостей согласуется с литературными данными [4, 11]. Зависимость  $\Delta R/R$  от температуры имеет вид кривой с максимумом, однако для пленок SnO<sub>2</sub>, легированных серебром, максимум наблюдается при 450–460°C, в то время как для керамических сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>, легированного платиной, максимум имеет место при 500°C [11]. Концентрационная зависимость отклика исследованных нами сенсоров свидетельствует о насыщении сигнала при достаточно высоком содержании метана в воздухе (0,2–0,4 об. %). Для пленок SnO<sub>2</sub> с поверхностным легированием палладием насыщение сигнала наблюдалось при 200 ppm метана в воздухе [4], что затрудняет анализ практически важных концентраций, близких к взрывоопасным (0,2–0,5 об. %).

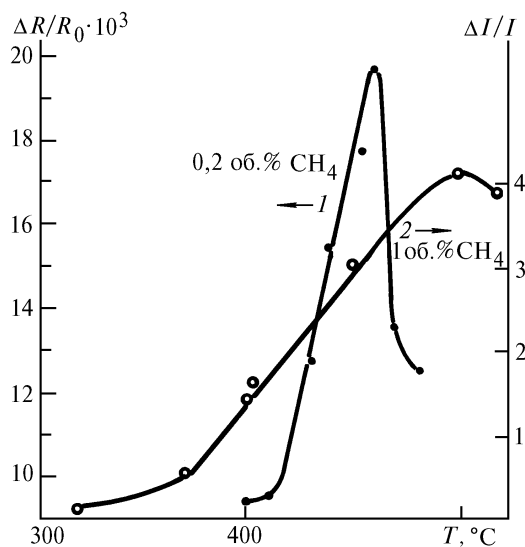


Рис. 2. Зависимость относительного измерения сопротивления пленки SnO<sub>2</sub>: Ag, Pt от температуры при воздействии смеси 0,2 об.% метана в воздухе (кривая 1). Для сравнения показаны данные из работы [11] для датчика на основе керамики (кривая 2) для смеси 1 об.% CH<sub>4</sub> с воздухом, полученные по методике измерений относительного изменения тока  $\Delta I/I$  в цепи мостовой схемы

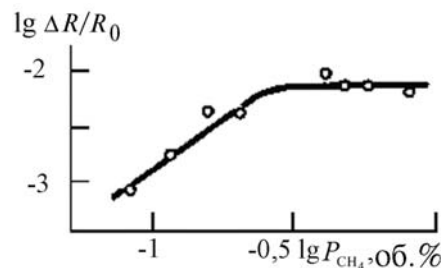


Рис. 3. Относительное изменение сопротивления пленки SnO<sub>2</sub>: Ag, Pt при взаимодействии смеси метана в воздухе в зависимости от концентрации метана. Измерения проведены при 450°C

Таким образом, сочетание объемного легирования серебром и поверхностного легирования платиной пленок SnO<sub>2</sub>, полученных катодным напылением, позволяет снизить рабочую температуру сенсоров и расширить область концентраций исследуемого газа в воздухе, изменение которых может быть осуществлено без разбавления пробы.

### Конструкция газоанализатора

Разработанный на базе рассмотренных выше свойств полупроводниковых сенсоров малогабаритный газоанализатор включает следующие компоненты (рис. 4): забор пробы анализируемого объема 1, 2, 3, устройство измерений и вывода информации 4, блок питания 5.

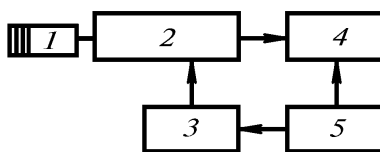


Рис. 4. Блок-схема газоанализатора

Блок забора пробы позволяет подавать на чувствительный элемент контролируемый объем испытуемого газа и состоит из шланга и фильтров 1 для очистки исследуемой среды от аэрозольных компонентов и водяного пара, побудителя воздуха 3, дозатора оригинальной конструкции 2, схема которого представлена на рис. 5, а, б.

Побудитель воздуха представляет собой малогабаритный компрессор для прокачки воздуха через дозатор и чувствительный элемент.

Дозатор предназначен для подачи на чувствительный элемент заданного объема исследуемого газа (воздуха) и смешения его с чистым воздухом для уменьшения концентрации при высоких условиях загазованности с целью предотвращения разрушения чувствительного элемента. Кроме того, с помощью дозатора чувствительный элемент приводится в состояние готовности к измерениям путем прокачки через него чистого воздуха. Работа дозатора осуществляется в две фазы. Первая фаза действия дозатора (см. рис. 5, а) включает в себя забор пор-

ции воздуха (газа) через отверстие 1 и заполнение им перехода 2, объем которого известен. Одновременно очищенный фильтрами, в том числе и от исследуемого газа, воздух через отверстие 3 прокачивается через чувствительный элемент, в результате чего последний приводится в состояние готовности к измерениям. Вторая фаза начинается после перемещения стержня 4 до упора вниз (см. рис. 5, б). Исследуемый воздух из объема 2 прокачивается через чувствительный элемент для проведения измерений. Следует отметить, что объем 2, содержащий очищенный воздух, кроме соединительного моста в данной фазе выполняет роль смесителя, уменьшая концентрацию газа в заданной пропорции (что учитывается с помощью соответствующей поправки при калибровке прибора), и предохраняет чувствительный элемент от чрезмерной перегрузки.

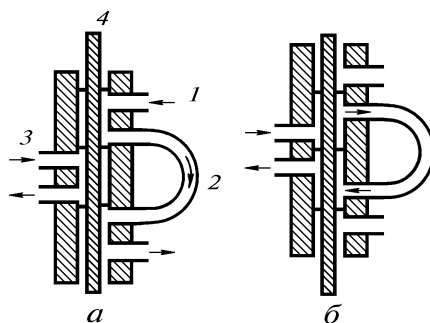


Рис. 5. Дозатор

Блок питания преобразует постоянное напряжение 12 В в стабилизированное питающее напряжение для каждого узла. Для нагревательного элемента сенсора используется ключевой бестрансформаторный преобразователь напряжения на основе таймера NE 555, включающий удвоитель, где выходной каскад таймера моделируется переключателем, генератор и экономичный плавный регулятор отрицательного напряжения. Источник питания для регистрирующего устройства является двухполярным и выполнен по схеме однотактного преобразователя с двумя параметрическими стабилизаторами напряжения. Преобразователь имеет большое выходное сопротивление, поэтому для ослабления зависимости выходного напряжения от нагрузки включен стабилитрон, который его дополнительно стабилизирует.

Измерительный блок прибора выполнен на базе сдвоенных операционных усилителей, так как они обладают синхронным изменением параметров и большим коэффициентом усиления, и интегрального аналого-цифрового преобразователя (АЦП) серии К 572 ПВ2, работающего по принципу двойного интегрирования на 3,5 десятичных разряда с выходом для управления семисегментными светодиодными индикаторами. Погрешность измерений из-за смещения нуля и температурного дрейфа у АЦП данной серии достаточно мала и не превышает 10 мкВ. В состав АЦП входят также внутренний источник напряжения и тактовый генератор, в котором частота следования импульсов выбрана из типового ряда значений 40, 50, 100, 200 кГц. Измерительная часть представляет собой цифровой вольтметр с максимальным входным напряжением 200 мВ.

**Технические данные газоанализатора:**

Напряжение питания, Вт	12 ± 1,2
Максимальная потребляемая мощность, Вт	3,5
Рабочая температура датчика, °С	150–200
Напряжение, подаваемое на чувствительный элемент, В	0,4
Потребляемая мощность нагревателя, Вт	0,3
Время приведения датчика в рабочее состояние, °с	20
Постоянная времени измерения, с	0,5
Габаритные размеры:	
электронный блок, мм	200×100×70
заборник проб, мм	∅ 10 × 100
масса газоанализатора, кг	0,9

### Измеряемые параметры

Массовая концентрация чувствительности, г/м <sup>3</sup> . . . . .	не менее	10 <sup>-6</sup>
Концентрационная чувствительность к содержанию СО, г/м <sup>3</sup> . . . . .		0,1÷1
Относительная погрешность измерений, % . . . . .		10

Таким образом, нами получены характеристики пленочных чувствительных элементов не хуже имеющихся мировых образцов, достигнуто снижение рабочей температуры сенсоров для регистрации СН<sub>4</sub> и СО на основе SnO<sub>2</sub> до 350–400 и 150–200°С соответственно за счет сочетания поверхностного и объемного легирования пленок, показаны пути увеличения диапазона измеряемых концентраций исследуемых газов без разбавления пробы. Необходимо отметить, что предложенные структурные решения и технология изготовления сенсорных датчиков не уступают мировым образцам по чувствительности, температурным режимам и техническим характеристикам, но в то же время нужны дальнейшие усилия по улучшению стабильности параметров чувствительных элементов и увеличению времени их работы в реальных атмосферных условиях.

1. Göpel W. // Sensors and Actuators. 1989. V 16. P. 167–183.
2. Mc Alur J.F., Mosely P.T., Norris J.O.N., Williams D.E. // J.Ches. Soc. Faraday Trans. 1987. V.83. P.1326–1346.
3. Heiland G., Kohl D. // Chem. Sensor Techn. 1988. V. 1. P 15–38.
4. Huck R., Böttger U., Kohl D., Heiland G., // Sensors and Actuators. 1989. V. 17. P. 355–359.
5. Сухарев В.Я., Мясников И.А. Теоретические основы метода полупроводниковых сенсоров в анализе активных газов // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. №10. С. 2385–2401.
6. Мясоедов Б.Ф., Давыдов А.В. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45 №7. С.1259–1278.
7. Арутюнян В. М. // Микроэлектроника. 1991. Т.20. №4. С. 337–355.
8. Мальченко С.Н., Баран С.В., Лычковский Ю.Н. и др. // Приборы и системы управления. 1992. №5. С. 28.
9. Бутурлин А.И., Габузян Т.А., Голованов Н.А. и др. // Зарубежная электронная техника. 1983. № 10. С. 3–39.
10. Максимович Н.П., Дышель Д.Е., Еремина Л.Э. и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. №7. С. 1312–1316.
11. Hulz I. W. // Wiss. Tag. Techn. Univ Karl-Marx-Stadt. 1989. №6. P.272–278.

Институт оптики атмосферы  
СО РАН, Томск  
Сибирский физико-технический институт  
им. В.Д. Кузнецова, Томск

Поступила в редакцию  
30 октября 1993 г.

Yu.D. Kopytin, V.I. Kravtsov, N.K. Maksimova, B.V. Chernikov,  
L.K. Chistyakova, N.N. Drobyshev. **Semiconductor Sensors for Proximate Analysis of Gases Contaminating the Atmosphere.**

This paper presents some results of investigations of thin films of SnO<sub>2</sub> aimed at the development of sensors of the carbon monoxide and hydrocarbons. A technology of the sensors production and temperature dependence of the sensors electric conductivity was studied. It is shown that a combination of the volume doping by silver with the surface doping with platinum of the films obtained by the cathode sputtering allows a decrease of the sensors operation temperature and a widening of the range of measured concentrations of gases under study to be achieved. An example of a small size compact CO analyzer is described.