

41

На правах рукописи

Емелин Евгений Валерьевич

**Механизм чувствительности МДП-сенсоров и возможности их
использования в качестве чувствительных элементов газоанализаторов**

01 04 07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Автор



Москва, 2008 г

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте
(Государственном университете)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор Николаев И Н , МИФИ

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор Гуляев А М , МЭИ

кандидат физико-математических наук, доцент Пушкин М А , МИФИ

Ведущая организация

Научно-исследовательский физико-химический институт им Л Я Карпова

Защита состоится «30» октября 2008г в 15 час 00 мин на заседании
диссертационного совета Д 212 130 04 МИФИ по адресу 115409, г Москва,
Каширское шоссе, д 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ

Автореферат разослан «25» сентября 2008г

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенный печатью организации, по адресу МИФИ

Ученый секретарь диссертационного совета
МИФИ, д.ф.-м.н., профессор



И И Чернов

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Приборы для измерений химического состава газообразных сред (газоанализаторы) широко применяются для решения научных и технических задач. Основной частью прибора-газоанализатора является чувствительный элемент (сенсор). От типа сенсора, его характеристик зависят возможности газоанализатора в решении той или иной научно-технической задачи. Поэтому не прекращаются разработки различных типов сенсоров путем привлечения новых технологий и материалов. Можно выделить несколько наиболее распространенных на сегодняшний день типов чувствительных элементов. Среди них сенсоры на основе МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) – структура отличаются очень высокой чувствительностью, а также обладают рядом других преимуществ. Однако в процессе исследований МДП-сенсоров обнаружилось существенные недостатки, связанные, в основном, с метастабильностью пленочных структур сенсора, а также с наличием чувствительности к сопутствующим газам при измерениях концентраций исследуемого газа. Из-за этих недостатков МДП-сенсоры пока не нашли практического применения.

К настоящему времени ряд принципиальных недостатков МДП-сенсоров уже удалось устранить за счет модификации технологии их изготовления и подбора оптимальных режимов термообработки. В общих чертах была сформулирована модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам, согласно которой захват и удержание молекул газа осуществляется электрически активными ловушками, локализованными в области раздела металл-диэлектрик МДП-структуры. В связи с этим приобретает актуальность задача о возможностях широкого практического применения МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов. С научной точки зрения представляет интерес подтвердить сформулированную ранее модель чувствительности МДП-сенсоров

Целью настоящей диссертационной работы являлось подтверждение нового механизма чувствительности МДП-сенсоров и оценка возможности применения МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- 1) экспериментально проверить предложенную модель чувствительности МДП-сенсоров,
- 2) определить зависимости характеристик МДП-сенсоров от различных параметров внешней среды, таких как газовый состав атмосферы, температура, влажность,
- 3) оценить степень соответствия характеристик МДП-сенсоров требованиям, предъявляемым к чувствительным элементам газоанализаторов.

Научная новизна.

- 1 Впервые измерены чувствительности МДП-сенсоров к большому числу газов в воздухе. Показано, что МДП-сенсоры чувствительны к газам, молекулы которых обладают дипольными электрическими моментами.
- 2 При исследовании чувствительности МДП-сенсоров к ряду газов в различных газовых средах, а также в вакууме, показано, что МДП-сенсоры работоспособны не только в воздухе, но и в любых других газовых средах (за исключением химически агрессивных).
- 3 Определено влияние влажности газовой среды на характеристики МДП-сенсоров. Показано, что влияние влажности на чувствительность МДП-сенсоров пренебрежимо мало.
- 4 Экспериментально доказана определяющая роль границы раздела металл-диэлектрик МДП-структуры в механизме чувствительности МДП-сенсоров.
- 5 Конкретизирована и окончательно подтверждена ранее предложенная модель чувствительности МДП-сенсоров к различным газам.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Полученные впервые результаты измерений величин чувствительностей МДП-сенсоров к 12-ти газам в воздухе.

2 Экспериментальные результаты, подтверждающие работоспособность МДП-сенсоров в различных газовых средах, в вакууме, а также во влажной атмосфере.

3 Окончательно сформулированная модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам, основанная на дополнительной экспериментальной проверке

4 Утверждение о возможности использования МДП-сенсоров для создания нового класса газоанализаторов, обладающих высокой чувствительностью, портативностью, малой себестоимостью и простотой эксплуатации

Практическая ценность. В результате проведенных исследований было установлено соответствие характеристик МДП-сенсоров всем требованиям, предъявляемым к чувствительным элементам газоанализаторов В настоящее время МДП-сенсоры представляют собой новый тип чувствительных элементов, которые по своим характеристикам не уступают, а зачастую и превосходят сенсоры других типов Первые макеты газоанализаторов водорода на основе МДП-сенсоров уже изготовлены и прошли апробацию в качестве средств контроля взрывобезопасности На момент написания рукописи диссертации изготовлены макеты газоанализаторов для малых концентраций H_2 , H_2S , NO_2 , NH_3 в воздухе, которые проходят испытания с целью применения для обнаружения взрывчатых веществ, а также медицинской диагностики заболеваний человека

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на научных сессиях МИФИ-2004 и МИФИ-2005 в разделе “Физика твердого тела”

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 статей, перечень которых приведен в конце автореферата

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, приложения Объем диссертации составляет 103 страницы, включая 42 рисунка и 7 таблиц

Краткое содержание работы

В Главе 1 рассмотрены наиболее распространенные на сегодняшний день типы газовых сенсоров электрохимические, термокаталитические, на поверхностных акустических волнах, резистивные, оптические, чувствительные к изменению массы, с барьером Шотки, на основе МДП-структур Кратко обсуждается принцип работы каждого из перечисленных типов, а также их достоинства и недостатки Основное внимание уделяется рассмотрению свойств МДП-сенсоров О чувствительности МДП-сенсоров со структурой Pd-SiO₂-Si к водороду было впервые сообщено в [1] В [2] была сформулирована модель чувствительности МДП-сенсоров к водороду Согласно этой модели, молекулы водорода на поверхности палладия диссоциируют на атомы, затем атомы водорода диффундируют сквозь палладий до границы раздела металл-диэлектрик и образуют зарядо-ориентированный дипольный слой, который посредством электрического поля влияет на распределение свободных носителей тока в полупроводнике и изменяет емкость МДП-структуры

Дальнейшие исследования свойств МДП-сенсоров показали, что они обладают чувствительностью и к другим газам Так, были открыты чувствительности к H₂S [3] и NH₃ [4] В рамках предложенной модели [2] было высказано предположение о диссоциации молекул сероводорода и аммиака с образованием водорода на металлическом электроде - катализаторе Однако позже была открыта чувствительность МДП-сенсоров

и к другим газам, не содержащим водород, к CO [5] и CO₂ [6]. В рамках модели [2] эти явления не находили объяснения.

По мере накопления экспериментальных результатов обнаружилось также существенные недостатки МДП-сенсоров, такие как временной дрейф характеристик сенсора при взаимодействии с водородом, отслаивание металлического электрода МДП-структуры, плохая воспроизводимость показаний, плохая селективность, изменение характеристик сенсора при долговременном воздействии некоторых газов. Эти недостатки стали препятствием к практическому применению МДП-сенсоров.

Несмотря на эти обстоятельства, в Московском инженерно-физическом институте в течение 20 лет продолжают работы по исследованию свойств МДП-сенсоров. Некоторые из перечисленных выше недостатков удалось устранить применением метода лазерного напыления для изготовления МДП-структур. Параллельно были открыты явления "памяти" и "интерференции" чувствительностей МДП-сенсоров, а также найдены способы борьбы с ними [7,8]. В [9] была в общих чертах сформулирована новая модель механизма чувствительности МДП-сенсоров. В результате было показано, что МДП-сенсоры могут стать, в принципе, вполне конкурентоспособными по сравнению с другими типами сенсоров. В связи с этим приобретает актуальность задача о возможностях широкого практического применения МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов. Для решения этой задачи, в первую очередь, необходимо детальнее исследовать физико-химическую природу процессов, происходящих в МДП-сенсорах под действием измеряемых газов. Затем, необходимо определить перечень газов, к которым чувствительны МДП-сенсоры, а также исследовать характеристики сенсоров в различных условиях их работы, таких как состав газовой атмосферы, температура и влажность окружающей среды. На основании полученных экспериментальных данных это позволило бы оценить степень соответствия

характеристик МДП-сенсоров требованиям, предъявляемым к чувствительным элементам газоанализаторов

Глава 2 посвящена технологии изготовления и экспериментальной технике исследований свойств МДП-сенсоров. Схема устройства МДП-сенсора показана на рис 1. В качестве подложки для МДП-конденсаторов нами использовались пластины кремния p-типа КЭФ-15 (4) толщиной 0,4 мм, покрытые пленкой SiO_2 (3) толщиной 0,1 мкм, полученной окислением кремния в сухом кислороде. Для предотвращения пробоя МДП-конденсатора, а также для замедления диффузии молекул газа в поверхностные слои диэлектрика пленка SiO_2 покрывалась слоем Ta_2O_5 (2) толщиной 0,1 мкм. Затем наносилась пленка каталитического металла (Pd, Pt, Ni) толщиной 30 нм (1). На обратную сторону пластины наносился металлический электрод (5).

МДП-конденсатор монтировался на изолирующей пластине (6) и пленочном резистивном нагревателе (7). Температура конденсатора измерялась терморезистором (9).

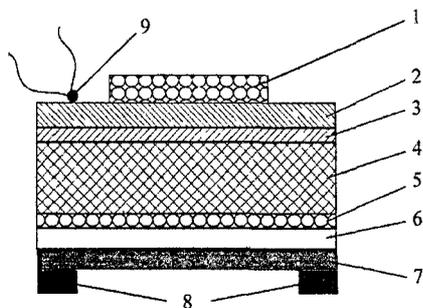


Рис 1 Схема устройства МДП-сенсора

1-металлический электрод, 2-слой Ta_2O_5 , 3-слой SiO_2 , 4-пластина кремния p-типа, 5-металлический электрод, 6-изолирующая пластина, 7-резистивный нагреватель, 8-контакты нагревателя, 9-терморезистор

На рис 2 приведены C-V-характеристики сенсора при различных рабочих температурах. Принцип действия сенсора состоит в следующем: Молекулы газа, попадая из атмосферы на поверхность металлического электрода, изменяют емкость конденсатора, при этом C-V-характеристика смещается влево (или вправо) вдоль оси напряжений. Смещение C-V-характеристики в ту или другую сторону определяет знак отклика сенсора. При поддержании на конденсаторе постоянного напряжения $V_{см}$ возникает изменение емкости

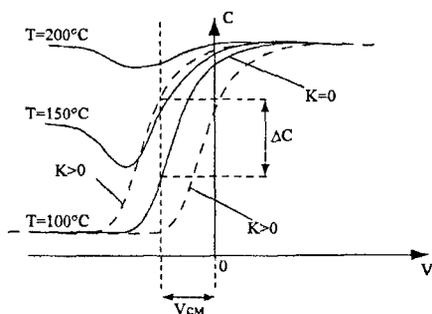


Рис 2 C-V-характеристики МДП-сенсора при различных температурах (K - концентрация измеряемого газа)

ΔC Детектирование и преобразование ΔC в аналоговый или частотный сигнал осуществлялось электронным блоком прибора, работающим на принципе синхронного детектирования. Оптимальная рабочая температура сенсора (100-120°C) стабилизировалась электронным блоком с точностью $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

МДП-конденсаторы изготавливались с помощью разработанной нами лазерной технологии напыления тонких пленок металлов и диэлектриков. Схема установки показана на рис 3. Использовался лазер ЛТИ-205 (1) на аллюмо-иттриевом гранате с длиной волны излучения $\lambda=1,06$ мкм. Напыление производилось в вакуумной установке ВУП-5 при давлении 10^{-3} Па. Лазер работал в режиме модулированной добротности с длительностью импульса 10 нс, энергией импульса 0,1 Дж и частотой

следования импульсов 25 Гц Излучение вводилось в камеру через оптический ввод (3) и фокусировалось линзой (4) на поверхность мишени (7) Для защиты линзы от запыления использовалось защитное стекло (5) Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла 10^9 Вт/см² Напыление пленок осуществлялось в течение 4-20 мин при температуре подложки около 400°С, расстояние от мишени до подложки (8) составляло 5-6 см Температура подложки контролировалась термопарой (9)

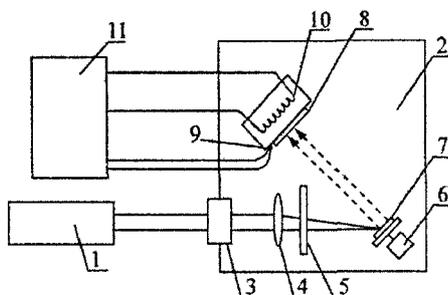


Рис 3 Схема установки лазерного напыления пленок

1-лазер, 2-вакуумный объем, 3-окно, 4-линза, 5-защитное стекло, 6-система сканирования, 7-мишень, 8-подложка, 9-термопара, 10-нагреватель, 11-блок контрольно-измерительных приборов

Перед началом исследований работоспособность каждого МДП-сенсора проверялась на стенде для снятия C-V-характеристик сенсоров Стенд включал в себя генератор измерительного сигнала синусоидальной формы, генератор напряжения смещения, мостовую схему для измерения сигнала с сенсора, усилитель и самописец C-V-характеристика снималась при частоте измерительного сигнала 18 кГц и амплитуде 100 мВ Скорость изменения напряжения смещения составляла 50 мВ/с, амплитуда развертки ± 3 В

Общая схема экспериментальной установки для определения характеристик МДП-сенсоров представлена на рис 4 Установка позволяла проводить комплексное исследование свойств МДП-сенсоров в различных

условиях Исследуемый сенсор (9) помещался в герметичный контейнер (8) С помощью форвакуумного насоса (1) и клапанов (5,6) в контейнере можно было создать вакуум до 10^{-2} мм рт ст или атмосферу заданного газового состава Для создания атмосферы использовался баллон (2) с поверочной газовой смесью, напуск производился при помощи клапана (4) Исследуемый газ подавался на МДП-сенсор или от баллона (2), или от контейнера (7) с источником микроконцентраций газа В первом случае постоянный поток газовой смеси устанавливался с помощью редуктора (на рисунке не показан), во втором – побудителем потока (3) Сигнал с МДП-сенсора обрабатывался электронной схемой (10) и выводился на компьютер (11)

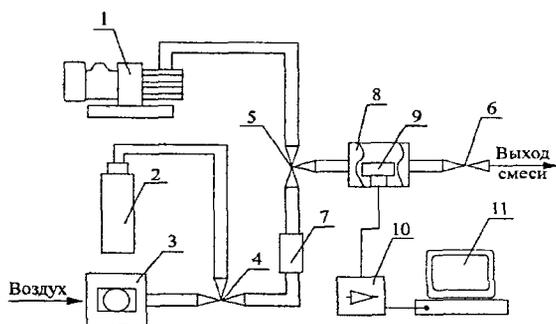


Рис 4 Схема установки для определения характеристик МДП-сенсоров

1-форвакуумный насос, 2-баллон с ПГС, 3-побудитель потока воздуха, 4,5,6-клапаны, 7-контейнер с источником микроконцентраций исследуемого газа, 8-герметичный контейнер, 9-МДП-сенсор, 10-электронная схема, 11-компьютер

Помимо С-V-характеристики, работоспособность и качество сенсора также определяются по его статической и динамической характеристикам Статическая характеристика представляет собой зависимость величины отклика сенсора от концентрации измеряемого газа До некоторой концентрации она линейна, затем наступает насыщение Верхний предел

этого интервала определяет диапазон доступных для измерения концентраций

Динамическая характеристика – это зависимость от времени отклика и релаксации сенсора при ступенчатом импульсе концентрации исследуемого газа По форме кривой определяются следующие характеристики сенсора

$\tau_{0,9}$ – время, за которое сигнал сенсора достигает 0,9 от максимальной величины при данной концентрации

$\tau_{0,1}$ – время, за которое сигнал сенсора достигает 0,1 от максимальной величины

$S=\Delta C/K$ – чувствительность сенсора Обычно ΔC измеряется в вольтах (милливольтах) сигнала газоанализатора, а K – в единицах ppm ($1 \text{ ppm}=10^{-4} \text{ об } \%$), т.е. показания газоанализатора измеряются, по существу, в относительных единицах, т.к. их величины зависят от коэффициента усиления электронного блока Истинная чувствительность сенсора соответствует S в единицах пФ/ppm ($\Delta C/K$) В наших измерениях 100 мВ/ppm соответствуют 1 пФ/ppm

В практике использования сенсоров важно знать еще две характеристики

ΔU – абсолютная погрешность измерений сигнала газоанализатора Ее минимальное значение зависит от соотношения сигнал/шум электронного блока и степени стабилизации температуры сенсора В лабораторных условиях в наших измерениях она составляла ± 20 мВ

$K_{\min}=2\Delta U/S$ – минимальная обнаружимая концентрация для данного газа и для данного сенсора

В Главе 3 приводятся результаты исследований трех типов МДП-сенсоров со структурами $M\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Si}$, где $M=\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni}$ Определялись чувствительности сенсоров к $\text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NO}_2$ Результаты экспериментов показали, что наибольшей чувствительностью обладают сенсоры с палладиевым электродом Соотношение чувствительностей сенсоров к $\text{H}_2\text{S}, \text{NO}_2$ и H_2 составляет примерно 100 10 1, соответственно Чувствительности двух других типов сенсоров намного ниже Таким образом, замена палладия

каталитическим металлом из той же группы таблицы Менделеева значительно ухудшает чувствительность сенсора.

Один из основных тезисов предложенной в [9] модели механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам состоит в том, что наличие (или отсутствие) чувствительности сенсора к газу определяется наличием (отсутствием) у молекул газа электрических дипольных моментов. Это предположение необходимо было проверить экспериментально, т.е. измерить чувствительность МДП-сенсоров, изготовленных по одной и той же технологии, к большому числу газов. В связи с этим в следующей серии экспериментов исследовались чувствительности Pd-сенсоров к 12-ти газам в воздухе. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Чувствительности МДП-сенсоров к содержанию различных газов в воздухе ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ об \%}$). В скобках указаны чувствительности МДП-сенсоров в единицах пФ/ppm)

№	Газ	Чувствительность в единицах мВ/ppm	Чувствительность в единицах мВ/ПДК
1	Cl ₂	$2 \cdot 10^3 (2 \cdot 10^3)^*$	$6 \cdot 10^3$
2	NO ₂	$10^4 (10^2)^*$	400
3	NO	$10^3 (10)^*$	300
4	NH ₃	200 (2)	50
5	HF	50 (0,5)	1,5
6	SO ₂	10 (0,1)	1,7
7	CO	1 (0,01)	4
8	CO ₂	0,03 ($3 \cdot 10^{-4}$)	—
9	O ₂	0,02 ($2 \cdot 10^{-4}$) *	—
10	N ₂	→ 0	—
11	He	→ 0	—
12	Ar	→ 0	—

* - отклик сенсора на газ имеет отрицательный знак

Как видно из таблицы, МДП-сенсоры проявляют очень высокую чувствительность к Cl_2 , NO_2 и NO . Некоторые исследованные газы являются, как известно, экологически вредными. В связи с этим в таблице приведены также чувствительности в единицах мВ/ПДК, где ПДК – предельно допустимая концентрация для санитарной (жилой) зоны. Из этих данных видно, что при абсолютной погрешности измерений ± 20 мВ МДП-сенсоры можно применять в качестве чувствительных элементов газоанализаторов в мониторинге окружающей среды для определения очень малых концентраций Cl_2 , H_2S , NO_2 и NH_3 (на уровне их ПДК).

МДП-сенсоры не чувствительны к азоту, гелию и аргону. Следует отметить, что молекулы этих газов не имеют электрических дипольных моментов.

Динамические характеристики МДП-сенсоров при взаимодействии с различными газами различаются как знаком наблюдаемого эффекта, так и формой. Для водорода время отклика $\tau_{0,9}$ сенсора приблизительно равно времени релаксации $\tau_{0,1}$, тогда как для всех остальных исследованных газов $\tau_{0,9} < \tau_{0,1}$. Отклик МДП-сенсора на водород всегда положительный, однако при взаимодействии с другими газами отклик может иметь как положительный, так и отрицательный знак. При взаимодействии МДП-сенсора с NH_3 наблюдалась смена знака отклика на противоположный.

В Главе 4 подробно обсуждается новая модель механизма чувствительности МДП-сенсоров [9]. Предпосылкой к созданию данной модели послужило открытие некоторых явлений, которые не могли быть объяснены с точки зрения предыдущей модели чувствительности [2]. Напомним, что основную роль в модели [2] играли каталитические свойства палладиевого электрода МДП-структуры, за счет которых на поверхности палладия может протекать реакция диссоциации молекул газа с образованием водорода. Однако подобный механизм не смог объяснить наличие чувствительности МДП-сенсоров к газам, молекулы которых не содержат водород. В рамках модели [2] невозможно также объяснить такие явления, как отрицательный знак

отклика и смена знака отклика в процессе воздействия газа на сенсор Поэтому эта модель не адекватна наблюдаемому поведению МДП-сенсоров для различных газов

В новой модели [9] наличие водорода в составе молекул газа не является обязательным условием для возникновения чувствительности сенсора к данному газу Перечислим основные тезисы первоначального варианта новой модели

1) Молекулы газа не диссоциируют на поверхности катализатора, а диффундируют вглубь металлического электрода до границы раздела металл-диэлектрик МДП-структуры

2) На границе раздела металл-диэлектрик присутствуют центры захвата (ловушки), которые захватывают и удерживают молекулы газа

3) Молекулы газа создают на границе раздела дипольный слой, который за счет наведенного электрического поля влияет на распределение свободных носителей тока в полупроводнике, в результате этого изменяется емкость МДП-конденсатора

Полученные в главе 3 экспериментальные результаты позволяют перейти к более детальной формулировке новой модели *)

Рассмотрим наноструктуру палладиевого электрода МДП-структуры, изготовленного методом лазерного напыления. Пленка палладия состоит из нанокристаллов с размерами 10-50 нм и содержит многочисленные поры разных размеров Поэтому молекулы газа при диффузии вглубь пленки легко достигают области раздела металл-диэлектрик, минуя диффузию через толщу кристаллитов Pd (такая диффузия через поры может осуществляться даже молекулами многоатомных газов) Поскольку размеры пор различны, то для преодоления пор молекулам требуются различные энергии активации E_{di} , где i – номер сорта ловушки-поры

*) В окончательной формулировке модель разработана в соавторстве с аспирантом А В Литвиновым и моим научным руководителем, профессором И Н Николаевым

Для воздействия на электроемкость МДП-конденсатора молекулы газа, подошедшие к границе раздела металл-диэлектрик, должны создать электрическое поле, проникающее через слой диэлектрика. Это поле может быть создано только за счет образования зарядо-ориентированного слоя нейтральных молекул, обладающих собственными электрическими дипольными моментами. Это подтверждают данные табл. 1.

Ориентацию и удержание дипольных моментов осуществляют ловушки, расположенные в области границы раздела металл-диэлектрик. Взаимодействие между диполями молекул и ловушками осуществляется кулоновскими силами притяжения, при этом ловушки должны быть электрически активны. Для отрыва от ловушки молекула должна обладать энергией активации E_a . Поскольку граница раздела представляет собой слой переменного стехиометрического состава, то имеется целый набор различных ловушек и, следовательно, различных значений энергий активации E_{a_i} , где i – номер сорта ловушки. Вероятность захвата молекулы порой (при диффузии) и ловушкой (на границе раздела) определяется сечениями захвата того или иного центра и тепловой скоростью молекулы. При удалении исследуемого газа идут обратные процессы, т.е. освобождение ловушек и диффузия к поверхности пленки Pd.

Распределение концентрации молекул n по глубине можно схематически представить кривыми рис. 5. При подаче на сенсор исследуемого газа возникает диффузионный поток в пленке Pd от поверхности к границе раздела металл-диэлектрик. При $x \leq x_1$ происходит захват и выброс молекул порами. При $x \geq x_1$ происходит захват и выброс молекул ловушками переходного слоя. В начальный момент времени после поступления газа распределение концентрации молекул соответствует кривой 1), а затем кривой 2) (рис. 5). Переход от распределения 1) к распределению 2) соответствует отклику на динамической характеристике сенсора. Обратный процесс (при удалении газа) соответствует переходу от равновесного распределения к 4) через распределение 3). Если $kT_{раб} < E_{a_{max}}$, где $T_{раб}$ –

рабочая температура сенсора, то после удаления газа часть центров захвата остается заполненной, поэтому релаксация сигнала сенсора происходит не до конца

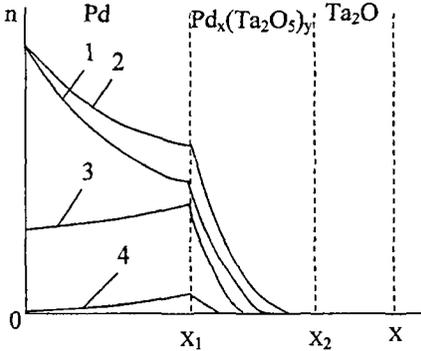


Рис 5 Схематическое распределение концентрации молекул газа в направлении, перпендикулярном поверхности МДП-конденсатора. 1,2 – распределение молекул газа при отклике сенсора, 3,4 – распределение при релаксации сенсора

Процессы отклика и релаксации МДП-сенсора можно представить также в аналитическом виде. Согласно уравнению непрерывности, для зависящей от координаты и времени концентрации молекул n исследуемого газа в пленках Pd и $Pd_x(Ta_2O_5)_y$, имеем:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial t} - \sum_k \alpha_k n N_k - \text{div } \vec{j} \quad (1)$$

$$\vec{j} = -D \nabla n \quad (2)$$

Первое слагаемое в (1) соответствует темпу выброса молекул с ловушек, второе – темпу захвата ловушками, третье – диффузии молекул

Здесь:

$N_i(t)$ – концентрация занятых молекулами ловушек, которыми являются поры между кристаллитами в пленке Pd (при $x \leq x_1$) и заряженные ловушки в слое $Pd_x(Ta_2O_5)_y$ (при $x_1 \leq x \leq x_2$),

l – сорт ловушки,

$N_k(t)$ – концентрация свободных ловушек сорта k ;

$\alpha_k = \sigma_k v$, где σ_k – сечение захвата, v – тепловая скорость молекул,

\vec{j} – плотность диффузионного потока молекул,

D – зависящий от координаты и времени коэффициент диффузии молекул

Измеряемый сигнал сенсора при отклике и релаксации

$$U(t) \sim N(t) = \int_{x_1}^{x_2} N_i(x, t) dx, \quad (3)$$

поскольку электрическое поле в полупроводнике создают только молекулы дипольного слоя, захваченные ловушками в области $\text{Pd}_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_y$,

Решение системы (1-3) могло бы дать различные формы кривых отклик-релаксация $U(t)$ при различных соотношениях параметров. Однако, решить эту систему не представляется возможным ввиду того, что входящие в нее параметры являются сложными и неизвестными функциями координаты и времени, и, кроме того, зависят от технологии изготовления сенсора (размеров пор, стехиометрии диэлектрического слоя), каталитических свойств палладия и $\text{Pd}_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_y$, режимов термообработки и рабочей температуры сенсора. Их трудно определить экспериментально в комплексе и даже достоверно оценить. Тем не менее, структура уравнений (1-3) не только дает представление о процессах взаимодействия молекул исследуемого газа с МДП-структурой, но и позволяет качественно объяснить свойства сенсоров в различных условиях.

С точки зрения данной модели можно объяснить все особенности динамических характеристик МДП-сенсоров при их реакции на различные газы. Динамические характеристики в зависимости от типа газа и технологии изготовления сенсора могут иметь различную форму (рис 6). Так, например, форма 1) на рис 6 (время отклика $\tau_{0,9}$ равно времени релаксации $\tau_{0,1}$) наблюдается только для H_2 . Для H_2S , в зависимости от технологии изготовления МДП-структуры, возможны различные формы 2), 3), 4), 6), 7). Отклики сенсоров на NO , NO_2 , Cl_2 (форма 5)) всегда имеют отрицательный

знак Отклик на NH_3 (форма 8)) в процессе реакции изменяет знак на противоположный Для всех газов, кроме H_2 , $\tau_{0,9} < \tau_{0,1}$

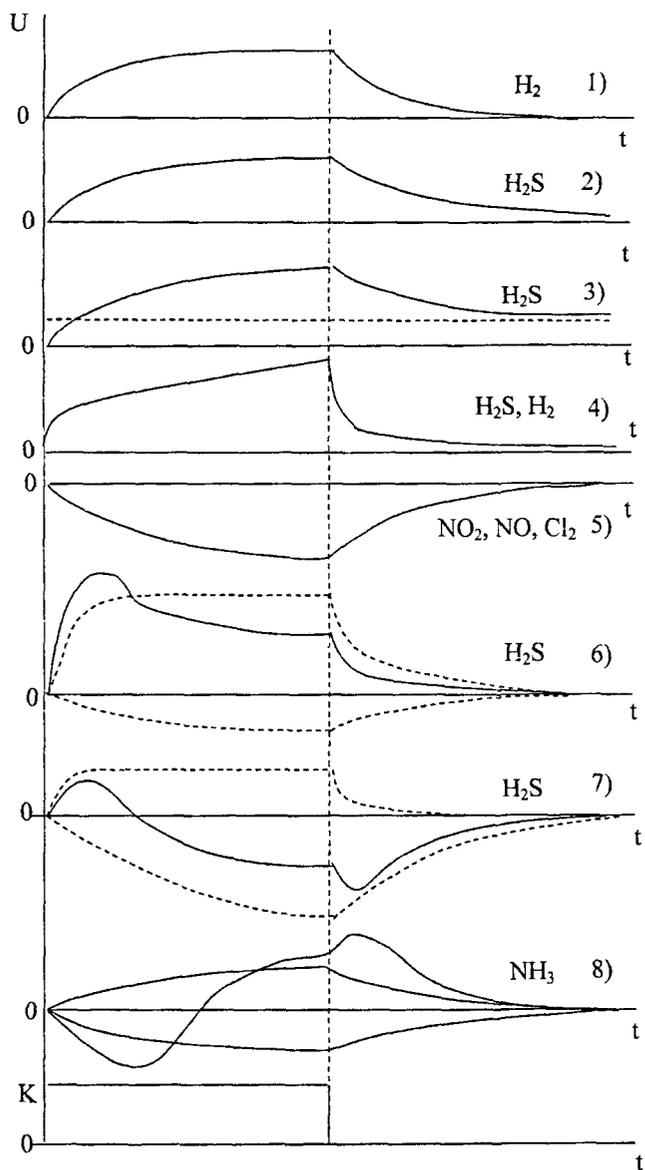


Рис 6 Варианты динамических характеристик МДП-сенсоров

К - концентрация газа (данные по H_2 и H_2S взяты из [7])

Форма динамической характеристики, когда $\tau_{0,9} \approx \tau_{0,1}$, связана с тем, что для водорода, по-видимому, максимальная величина $E_{amax} < kT_{раб}$, т.е. водород очень слабо удерживается ловушками. Возможно, что это определяется малой величиной дипольного момента атома водорода (0,07D). Случай $\tau_{0,9} \ll \tau_{0,1}$, означает, что $E_{amax} > kT_{раб}$, и часть ловушек остается заполненной даже после удаления газа из атмосферы.

Чувствительность МДП-сенсоров ко многим газам (см. табл. 1) можно объяснить высокой проницаемостью тонкой мелкодисперсной пленки Pd. В связи с этим, наличие водорода в составе молекул газа не является необходимым условием чувствительности сенсора. Отсутствие чувствительности к N_2 , He, Ar, CH_4 , C_3H_8 связано с отсутствием у этих газов дипольных электрических моментов.

Существование двух знаков эффектов означает, что присутствующие на границе раздела металл-диэлектрик ловушки могут содержать либо положительный, либо отрицательный заряд. В зависимости от знака заряда диполи молекул газа ориентируются по-разному. Знак сигнала сенсора зависит от того, каким полюсом к поверхности раздела металл-диэлектрик ориентируется диполь. Наблюдаемая для NH_3 смена знака отклика означает, что на границе раздела металл-диэлектрик одновременно присутствуют ловушки с двумя знаками заряда, и оба типа ловушек заполняются почти в равной степени.

Для подтверждения достоверности предложенной модели были проведены дополнительные эксперименты.

Ранее было показано, что замена палладия металлом из той же группы таблицы Д.И. Менделеева уменьшает чувствительность сенсора. В дополнение к этим данным была произведена замена палладиевого электрода материалами из других групп таблицы Менделеева. Для эксперимента были отобраны следующие металлы: Mo, Ti, Al. Определялись чувствительности сенсоров к H_2 , H_2S , NO_2 . Результаты экспериментов показали, что такие

сенсоры вообще нечувствительны к перечисленным газам в диапазоне 10-1000 ppm

Далее были изготовлены МДП-структуры типа $M-Pd-Ta_2O_5-SiO_2-Si$, где M – тонкая (20-50Å) пленка пассивирующего материала. Для пассивации использовались следующие материалы: Cu , Al , Ta , Si , C , Au , Ag , Zr , фторопласт. Аналогично определялась чувствительность сенсоров с такими структурами к H_2 , H_2S , NO_2 . Было показано, что пассивация палладия сверхтонким слоем другого материала мало влияет на чувствительность сенсоров к перечисленным газам.

Если предположить, что уменьшение чувствительности в результате замены палладия другим каталитическим металлом (Pt , Ni) связано с поверхностными каталитическими свойствами, то нанесение на платиновый или никелевый электрод дополнительного палладиевого слоя должно повысить чувствительность сенсора. Для проверки этого предположения были изготовлены МДП-структуры типа $Pd-Pt-Ta_2O_5-SiO_2-Si$, $Pd-Ni-Ta_2O_5-SiO_2-Si$. Были определены чувствительности таких сенсоров к H_2 , H_2S , NO_2 . Результаты экспериментов показали, что чувствительности “платиновых” и “никелевых” сенсоров с дополнительным палладиевым слоем остались на прежнем уровне. Эти результаты подтверждают один из основных тезисов новой модели: при взаимодействии МДП-сенсора с газом ключевую роль играет состояние области раздела металл-диэлектрик.

Была исследована температурная зависимость чувствительностей МДП-сенсоров с палладиевым электродом к H_2 , NO_2 и Cl_2 в диапазоне рабочих температур 100-200°C. Температурная зависимость отклика сенсора на водород показана на рис. 7. Аналогичные зависимости были получены и для двух других газов.

Как видно из рисунка, с ростом температуры отклик МДП-сенсора уменьшается. Вблизи 200°C сенсор становится нечувствительным ко всем трем исследованным газам.

С точки зрения изложенной выше модели, такое влияние температуры на чувствительность сенсора объясняется тем, что ловушки перестают удерживать молекулы газов при повышенных температурах. При $T=200^{\circ}\text{C}$ тепловой энергии оказывается достаточно для быстрого отрыва молекулы от ловушки, т. е. выполняется условие $kT_{\text{раб}} \geq E_{\text{аmax}}$.

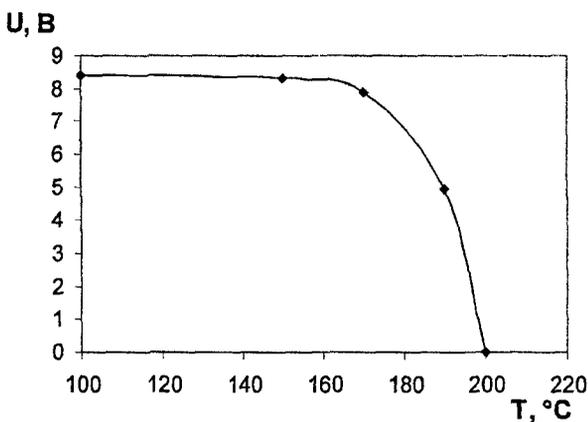


Рис 7 Зависимость отклика МДП-сенсора на 16,5 ppm H_2 от температуры сенсора

Полученные результаты позволяют оценить максимальную энергию активации $E_{\text{аmax}}$. Поскольку при $T=200^{\circ}\text{C}$ сенсор становится не чувствительным (удержания молекул газа ловушками не происходит), то $E_{\text{аmax}} \approx 0,04 \text{ эВ}$.

В Главе 5 обсуждается вопрос о возможности практического применения МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов. Для ответа на этот вопрос необходимо было выяснить работоспособность МДП-сенсоров при различных внешних условиях. В первую очередь была исследована зависимость чувствительности и быстродействия МДП-сенсоров от состава газовой среды. Чувствительности МДП-сенсоров к водороду, сероводороду и диоксиду азота определялись в воздухе, азоте, кислороде и в вакууме. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики МДП-сенсора при взаимодействии с водородом, сероводородом и диоксидом азота в различных газовых средах

Атм	Воздух			Азот			Кислород		
Газ	Параметры								
	S, B/ppm	$\tau_{0,9}$, мин	$\tau_{0,1}$, мин	S, B/ppm	$\tau_{0,9}$, мин	$\tau_{0,1}$, мин	S, B/ppm	$\tau_{0,9}$, мин	$\tau_{0,1}$, мин
Водород	0,82	8	8	1,38	14	$\rightarrow\infty$	1,1	8	8
Сероводород	35,5	37	23	87,5	$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	67,5	30	40
Диоксид азота	7	72	$\rightarrow\infty$	10,5	42	$\rightarrow\infty$	4,2	26	$\rightarrow\infty$

Как видно из таблицы, чувствительность МДП-сенсоров к водороду и сероводороду возрастает в атмосферах азота и кислорода по сравнению с чувствительностью в воздухе. Чувствительность к диоксиду азота возрастает в атмосфере азота и уменьшается в атмосфере кислорода. С точки зрения модели дипольного механизма, наблюдаемое изменение величин чувствительностей можно объяснить взаимодействием сопутствующих газов с ловушками. Часть ловушек может быть предварительно заполнена, в результате чего уменьшается чувствительность сенсора к исследуемому газу. Это предположение подтверждает увеличение чувствительности ко всем трем исследуемым газам в атмосфере азота. Молекулы азота не имеют электрических дипольных моментов, и, следовательно, не взаимодействуют с ловушками. Поэтому все ловушки остаются свободными и участвуют в захвате молекул измеряемого газа. Молекулы кислорода взаимодействуют с ловушками, следовательно, число вакантных состояний уменьшается, и чувствительность сенсора в кислороде и в воздухе меньше, чем в азоте.

Что касается быстродействия, то время релаксации сенсора в азоте существенно увеличивается для трех исследованных газов. В случае водорода десорбция с поверхности палладия может проходить двумя способами: в виде молекул H_2 или в составе H_2O . По-видимому, первый

способ менее вероятен, поэтому в отсутствие кислорода время релаксации сенсора существенно увеличивается

Молекулы H_2S и NO_2 не диссоциируют на поверхности палладия, однако времена отклика и релаксации сенсора в этом случае также будут определяться газовым составом атмосферы, т.к. скорость диффузии в палладиевой пленке зависит от состава адсорбированных на поверхности и растворенных в палладии молекул

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что МДП-сенсоры работоспособны не только в воздухе, но и в других атмосферах, в частности, в инертных газах. Ввиду того, что чувствительности сенсоров в различных атмосферах различны, для измерений в заданной атмосфере необходимо предварительно калибровать сенсор по измеряемому газу в этих условиях

Далее было исследовано влияние влажности окружающего воздуха на характеристики МДП-сенсоров. Были исследованы два типа сенсоров со структурой $Pd-Ta_2O_5-SiO_2-Si$: 1) изготовленные по стандартной технологии, 2) отожженные в воздухе с добавлением нескольких об. % H_2O . Чувствительность сенсоров обоих типов к парам воды составляет $S \approx 0,03$ мВ/ррм. Эта величина очень мала по сравнению с чувствительностью к другим газам.

Возможно, что причины столь малой чувствительности МДП-сенсоров к парам воды состоят в следующем. Во-первых, сенсоры работают при температурах не ниже $100^\circ C$. Следовательно, молекулы воды практически не адсорбируются на поверхности металлического электрода. Во-вторых, молекулы воды обладают большими дипольными моментами. В связи с этим увеличивается вероятность захвата молекул порами при диффузии сквозь палладиевую пленку, то есть в данном случае в основном заполняются ловушки в порах палладиевой пленки, не ориентирующие дипольные моменты, а ловушки на границе раздела металл-диэлектрик остаются незаполненными.

Далее было рассмотрено влияние влажности на чувствительность МДП-сенсоров к некоторым газам. Для исследования были выбраны газы, к которым МДП-сенсоры наиболее чувствительны H_2 , H_2S , NO_2 , NH_3 . Результаты экспериментов показали, что изменение влажности на 40 % вносит незначительную погрешность в измерения, так что влиянием влажности на чувствительность МДП-сенсоров к различным газам можно пренебречь.

Были также исследованы характеристики МДП-сенсоров в условиях высокой влажности ("точка росы") при комнатной температуре. Исследуемые образцы были прокальброваны по H_2 , H_2S , NO_2 и NH_3 , а затем помещены на двое суток в герметичный сосуд со 100 мл дистиллированной воды ("точка росы"). После выдержки при "точке росы" сенсоры снова калибровались по перечисленным газам, а затем подвергались суточному отжигу при $T=100^\circ C$. После отжига сенсоры были еще раз прокальброваны.

Полученные результаты показали, что длительная выдержка даже в условиях высокой влажности при комнатной температуре мало влияет на чувствительность сенсора к перечисленным газам, т.е. сенсоры не деградируют в условиях высокой влажности.

Итак, было выяснено, что МДП-сенсоры работоспособны в любой, химически не агрессивной среде, а изменение влажности окружающей среды оказывает незначительное влияние на показания сенсоров. Однако состав газовой среды влияет на быстродействие МДП-сенсоров. В некоторых случаях показания сенсора вообще не возвращаются к первоначальному значению. Сенсор с такими характеристиками нельзя использовать в газоанализаторе.

Быстродействие можно повысить, увеличив рабочую температуру сенсора. Однако этому препятствуют два обстоятельства. Во-первых, при повышенных температурах С-V-характеристика сенсора вырождается (см. рис 2), что приводит к понижению чувствительности из-за уменьшения наклона С-V-характеристики (dC/dV). Во-вторых, при $T=190-200^\circ C$ ловушки

практически не удерживают молекулы газа, в результате сенсор становится нечувствительным (см рис 7) Тем не менее, как было показано в [10], быстродействие можно повысить с помощью режима импульсного нагрева сенсора. Подробные исследования эффективности режима импульсного нагрева проведены в [7]. Практическая реализация режима импульсного нагрева сенсора осуществлена при создании газоанализатора NO₂ (см Приложение). Применение такого режима позволяет на порядок увеличить быстродействие сенсора.

В заключении главы 5 приводится обсуждение соответствия МДП-сенсоров требованиям, предъявляемым к чувствительным элементам газоанализаторов. В табл 3 характеристики МДП-сенсоров условно оценены по 5-ти бальной шкале. Средний балл равен 4. Проведенный анализ показывает, что МДП-сенсоры вполне конкурентоспособны по сравнению с широко используемыми в настоящее время электрохимическими и резистивными сенсорами, а в некоторых случаях имеют преимущества благодаря их высокой чувствительности.

Таблица 3

Оценка характеристик МДП-сенсоров по 5-ти бальной шкале

№	Техническое требование	Оценка
1	Чувствительность	5
2	Воспроизводимость показаний	4
3	Долговременная стабильность	4
4	Селективность	2 (сенсор сам по себе)
		3 (в составе газоанализатора)
5	Быстродействие	4
6	Работоспособность во внешних условиях	5
7	Энергопотребление	3
8	Простота технологии изготовления	4
9	Простота эксплуатации	5
10	Стоимость	4

В Приложении к диссертации представлен макет газоанализатора диоксида азота с МДП-сенсором в качестве чувствительного элемента, который был разработан в Московском инженерно-физическом институте. Для увеличения быстродействия в газоанализаторе применен метод импульсного нагрева сенсора. Приводится фотография газоанализатора и его технические характеристики.

Основные результаты и выводы

В процессе проведения диссертационной работы изготовлено большое количество МДП-сенсоров концентраций газов со структурами $M-Ta_2O_3-SiO_2-Si$ ($M=Pd, Pt, Ni, Mo, Ti, Al, Cu, Ta, Si, C, Au, Ag, Zr$, фторопласт) Исследованы их свойства, установлена возможность их практического использования в качестве чувствительных элементов газоанализаторов Получены рекордные величины чувствительностей МДП-сенсоров к Cl_2, NO_2, NH_3 , которые на 2-3 порядка превышают известные в мировой практике для сенсорных измерителей концентраций газов Результаты работы можно сформулировать следующим образом

1 С помощью методики лазерного напыления тонких пленок металлов и диэлектриков изготовлено свыше двухсот МДП-сенсоров с различными комбинациями пленочных структур

2 Разработана методика исследований свойств МДП-сенсоров в различных газовых средах в широком диапазоне рабочих температур и влажности окружающей среды

3 Впервые измерены чувствительности МДП-сенсоров к концентрациям 12-ти газов в воздухе, и показано, что перечень веществ, к которым чувствительны МДП-сенсоры, может быть расширен

4 Окончательно сформулирована и экспериментально подтверждена модель механизма чувствительности МДП-сенсоров, согласно которой чувствительность МДП-сенсоров определяется взаимодействием дипольных моментов нейтральных молекул газа с электрически заряженными центрами захвата (ловушками) на границе раздела металл-диэлектрик МДП-структуры Знак заряда ловушек определяет знак наблюдаемого эффекта Максимальная энергия захвата ловушек составляет 0,04 эВ

5 Впервые определены зависимости характеристик МДП-сенсоров от химического состава и влажности окружающей газовой среды Показано, что МДП-сенсоры работоспособны не только в воздухе, но и в других газовых

средах, а также в вакууме. Для повышения быстродействия МДП-сенсоров в вакууме предложен “шлюзовой метод” отбора газовой пробы. Показано, что изменение влажности мало влияет на чувствительности МДП-сенсоров к измеряемым газам, и даже длительная выдержка сенсоров при “точке росы” не вызывает деградации их характеристик.

6 Проведенный анализ характеристик МДП-сенсоров показал, что МДП-сенсоры в настоящее время представляют собой новый класс чувствительных элементов для газоанализаторов, которые не только конкурентоспособны, но и в ряде случаев обладают преимуществами по сравнению с другими типами.

7 Результаты проведенных исследований открывают возможности для практического использования МДП-сенсоров в газоанализаторах. На этом пути вслед за созданными ранее газоанализаторами водорода разработаны макеты газоанализаторов на H_2S , NO_2 и NH_3 . Благодаря высокой чувствительности и надежности такие приборы могут применяться в самых различных областях науки и техники: в экологическом мониторинге воздушной среды, медицине, геологии, геофизике, водородной энергетике, ракетной технике, автомобильной и химической промышленности, для обнаружения взрывчатых веществ.

Список цитируемой литературы

- 1 Lundstrom I, Shivaraman M S, Svensson C M, Lundkvist L Hydrogen sensitive field effect transistor // Applied Physics Letters – 1975 – v 26 – p 55
- 2 Lundstrom I, Shivaraman M S, Svensson C. Chemical reactions on palladium surfaces studied with Pd-MOS structures // Surface Science – 1977 – v. 64 – p 497
- 3 Shivaraman M S Detection of H₂S with Pd-gate MOS field-effect transistors // Journal of Applied Physics – 1976 – v 28 – № 8 – p 3592
- 4 Winqvist F, Spetz A, Armgarth M, Nylander C., Lundstrom I Modified palladium metal-oxide-semiconductor structures with increased ammonia gas sensitivity // Applied Physics Letters – 1983 – v 43 – № 9 – p 839
- 5 Dobos K, Krey D., Zimmer G CO-sensitive MOSFET with SnO₂- Pd- and Pt-gate // Proc Int Meet. Chemical Sensors, Fukuoka, Japan – 1983 – p 464
- 6 Poteat T L, Lalevie B Pd-MOS hydrogen and hydrocarbon sensor device // IEEE Electron Devices Letters – 1981 – v. 2 – p 82
- 7 Литвинов А В, Николаев И Н Дegradaция характеристик МДП-сенсоров под действием H₂S, NO₂ и H₂ // Метрология – 2005 – № 8 – с 41
8. Николаев И Н, Литвинов А В Интерференция чувствительностей МДП-сенсоров к концентрациям газов в воздухе // Измерительная техника – 2006 – № 2 – с 62
- 9 Литвинов А В, Николаев И Н. О механизме чувствительности МДП-сенсоров к сероводороду // Датчики и системы – 2005 – № 8 – с 42
- 10 Briand D, Wingbrant H, Sundgren H, Schoot B, Ekedahl L -G, Lundstrom I, Rooij N Modulated operating temperature for MOSFET gas sensors hydrogen recovery time reduction and gas discrimination // Sensors and Actuators B – 2003 – v 93 – p 276

Основные публикации по теме диссертации

- 1 Николаев И Н, Емелин Е В, Литвинов А В Чувствительность МДП-сенсоров к концентрациям H_2S и NO_2 в воздухе // Сенсор – 2004 – № 3 – с 37-40
- 2 Николаев И Н, Емелин Е В Портативный газоанализатор NO_2 в диапазоне концентраций 0,02-2 ppm на основе МДП-сенсора // Измерительная техника – 2004 – № 11 – с 54-55
- 3 Емелин Е В, Николаев И Н, Соколов А В Чувствительность МДП-сенсоров к содержанию различных газов в воздухе // Датчики и системы – 2005 – № 10 – с 37-39
- 4 Емелин Е В, Николаев И Н, Ноздря Д А, Соколов А В Особенности чувствительности МДП-сенсоров к аммиаку // Сенсор – 2005 – № 4 – с 7-11
- 5 Емелин Е В, Николаев И Н Чувствительность МДП-сенсоров к водороду, сероводороду и диоксиду азота в различных газовых средах // Измерительная техника – 2006 – № 5 – с 68-70
- 6 Емелин Е В, Николаев И Н Чувствительность МДП-сенсоров к хлору // Измерительная техника – 2006 – № 8 – с 65-67
7. Николаев И Н, Литвинов А В, Емелин Е В О механизме чувствительности МДП-сенсоров к концентрациям газов и паров жидкостей // Датчики и системы – 2006 – № 7 – с 66-73
- 8 Емелин Е В, Жарковский А Е, Николаев И Н Влияние влажности на характеристики МДП-сенсоров // Сенсор – 2006 – № 3 – с 15-18
9. Николаев И Н, Литвинов А В, Емелин Е В Возможности использования МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов // Датчики и системы – 2007 – № 5 – с 66-73

Подписано в печать 18 09 2008 г

Печать трафаретная

Заказ № 762
Тираж 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru