

Литвинов Артур Васильевич

**Стабилизация характеристик и модель механизма
чувствительности МДП-сенсоров к газам**

01.04 07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Автор



003 17 17 15

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

Научный руководитель

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

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор Троян В И , МИФИ
кандидат физико-математических наук Михайлов А А., НПФ «Инкрам»

Ведущая организация

Московский энергетический институт (Технический университет)

Защита состоится «25» июня, 2008г в 14 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 «__» _____ 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 темы. Сенсорные измерители химического состава газообразных сред (газоанализаторы) широко применяются в современной науке и технике. Основными элементами газоанализаторов являются сенсоры (чувствительные элементы). В настоящее время наибольшее распространение получили электрохимические и резистивные сенсоры, отличающиеся простотой изготовления и невысокой стоимостью. Однако эти типы сенсоров имеют ряд существенных недостатков, таких как, низкая селективность, невысокая чувствительность, малый срок службы. Это ограничивает их применение в ряде задач, например, контроле экологического состояния атмосферного воздуха, когда необходимо измерять очень малые концентрации газов. Для подобных целей хорошо было бы использовать сенсоры на основе МДП (металл-диэлектрик-полупроводник)-структур, которые среди других типов сенсоров выделяются высокой чувствительностью, простотой изготовления и длительным сроком службы. Однако, и МДП-сенсоры обладают рядом недостатков, в частности, непостоянством характеристик в различных условиях эксплуатации, невысокой селективностью, невысоким быстродействием и др. В связи с этим, проблемы разработки новых типов сенсоров и улучшения характеристик уже существующих по-прежнему остаются актуальными.

Настоящая работа посвящена радикальному улучшению характеристик МДП-сенсоров на основе понимания физических механизмов их чувствительности к различным газам и использования новых технологий их изготовления.

Цель данной работы состояла в выяснении причин непостоянства свойств МДП-структур и разработке способов стабилизации их характеристик. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Разработать модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам.

2 Добиться постоянства характеристик МДП-сенсоров за счет понимания физических механизмов их чувствительности и использования технологии лазерного напыления тонких пленок металлов и диэлектриков

3 Разработать и изготовить макеты газоанализаторов нового типа на водород, дейтерий, сероводород и меркаптан на базе созданных МДП-сенсоров

Научная новизна.

1 Впервые подробно исследованы причины непостоянства характеристик МДП-сенсоров. В частности, изучена деградация (изменение первоначальных характеристик) сенсоров при воздействии на них H_2 , H_2S и NO_2 . Показано, что деградация может быть обратимой и необратимой. Предложены способы устранения обратимой деградации.

2 Обнаружена «интерференция» чувствительностей МДП-сенсоров на примере газов H_2 , H_2S и NO_2 в воздухе, суть которой состоит в том, что чувствительность сенсора к измеряемому газу зависит от состава газовой среды.

3 Создана новая модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам, позволяющая качественно объяснить зависимости характеристик МДП-сенсоров от технологии их изготовления и условий работы.

Положения, выносимые на защиту

1 Результаты исследований явлений деградации МДП-сенсоров на примере трех газов H_2 , H_2S и NO_2 , а также объяснение явлений деградации с помощью созданной модели механизма чувствительности.

2 Обнаруженное явление «интерференции» чувствительностей МДП-сенсоров, состоящее в том, что величина чувствительности к измеряемому газу зависит от сорта и концентраций присутствующих в атмосфере газов, а также объяснение этого явления на основе предложенной модели чувствительности МДП-сенсоров.

3 Модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам и парам жидкостей, согласно которой чувствительность возникает за счет воздействия на полупроводник электрического поля от ориентированно-

го слоя электрических дипольных моментов молекул газа, продиффундировавших через мсталлический электрод сенсора и захваченных ловушками в области границы раздела металл-диэлектрик

Практическая ценность диссертационной работы состоит в следующем

Детальное исследование явлений деградации и интерференции, а также их объяснение на основе созданного механизма чувствительности позволило найти способы для устранения обнаруженных ранее недостатков МДП-сенсоров. Это открывает возможность использования МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов для большого количества газов. В рамках данной работы созданы первые образцы макетов газоанализаторов на сероводород и этилмеркаптан. Тем самым продемонстрирована возможность создания нового класса портативных, недорогих, простых в эксплуатации газоанализаторов различных газов. На базе разработанных сенсоров уже начаты разработки серийных газоанализаторов Российскими фирмами (например, НПФ «Инкрам»)

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на

- Международной конференции «Неразрушающий контроль», Москва, 2003 г.
- Научной сессии МИФИ-2005 в разделе “Физика твердого тела”
- Ежегодных Всероссийских научных семинарах «Система планета Земля», МГУ, 2006 г , 2007 г

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 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. Работа изложена на 91 странице, содержит 39 рисунков и 6 таблиц

Краткое содержание работы

В Главе 1 сделан обзор литературы по распространенным в настоящее время типам сенсоров для измерений химического состава газов резистивным, термокаталитическим, чувствительным к изменениям массы, оптическим, сенсорам на поверхностных акустических волнах, электрохимическим. Рассмотрен принцип их действия, технические характеристики, достоинства и недостатки. Подробно рассмотрены МДП-сенсоры. Принцип действия МДП-сенсоров основан на изменении емкости МДП-конденсатора за счет изменения концентрации свободных носителей заряда в приповерхностной области полупроводника, вызванного проникновением молекул измеряемого газа в область границы раздела металл-диэлектрик. Наличие в структуре МДП-сенсоров полупроводника служит причиной их высокой чувствительности.

Впервые чувствительность МДП-структур типа $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$ к водороду была открыта в 1975 г [1]. Эта работа привлекла внимание многих исследователей, в научной литературе появилось множество публикаций на эту тему. Были открыты чувствительности МДП-структур к целому ряду газов. Так, в 1976 г опубликована статья [2], в которой впервые показано, что МДП-транзистор с палладиевым затвором чувствителен к сероводороду в воздухе. В 1983 г была открыта чувствительность МДП-транзисторов с тонким затвором из каталитических металлов Pd, Pt, Ir к аммиаку [3]. В том же году открыта чувствительность МДП-транзисторов к CO [4]. В 1981-86 г г в работах [5-7] обнаружена чувствительность МДП-сенсоров с палладиевым затвором к углеводородам. В 1989 г открыта чувствительность к NO [8]. В результате проведенных исследований обнаружилось и существенные недостатки МДП-сенсоров, а именно происходит отслаивание (вздутие) палладиевого электрода при высоких концентрациях водорода [9], наблюдается медленный временной дрейф характеристик МДП-сенсоров со структурой $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$, выявилась плохая воспроизводимость показаний сенсоров из-за метаста-

бильности тонкопленочных структур, из которых, собственно, и состоит сенсор, обнаружилась деградация сенсоров при воздействии на них некоторых газов, например H_2S [10]

Перечисленные недостатки явились причинами, по которым МДП-сенсоры не нашли практического применения в качестве чувствительных элементов газоанализаторов

Однако, несмотря на это, исследования МДП-сенсоров, начиная с 1988 года, непрерывно продолжаются в Московском инженерно-физическом институте. Отличительная черта этих исследований состоит в том, что с самого начала в МИФИ применялась лазерная технология при изготовлении сенсоров. Применение лазерной технологии напыления тонких пленок позволило достигнуть аномально большой адгезии пленок к подложке [11,12], повысить чувствительность сенсоров на 2-3 порядка, преодолеть часть из перечисленных выше недостатков. Эти успехи дали надежду и на возможность преодоления остальных недостатков МДП-сенсоров.

Глава 2 посвящена описанию устройства и принципа действия МДП-сенсоров, а также экспериментальной технике исследования их свойств и характеристик.

Типичная схема устройства МДП-сенсора показана на рис. 1. В качестве основы для МДП-структур нами использовались стандартные пластины (4) кремния КЭФ-15. На слой SiO_2 (3) напылялась пленка Ta, которая затем окислялась в воздухе до Ta_2O_5 . На пленку Ta_2O_5 (2) наносилась пленка каталитического металла (1) (Pd, Pt). Температура МДП-структуры варьировалась в интервале 80-200 °С и стабилизировалась электронной схемой прибора – газоанализатора.

На рис. 2 показаны типичные C-V (вольт-фарадные)-характеристики сенсора при различных температурах.

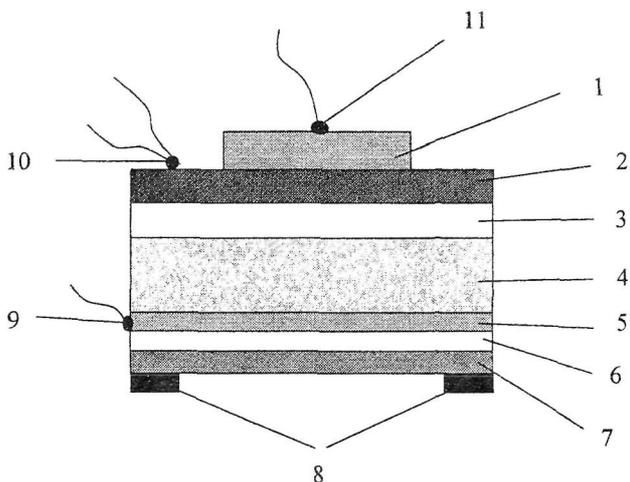


Рис. 1. Схема МДП-сенсора: 1 – пленка Pd; 2 – пленка Ta_2O_5 ; 3 – слой SiO_2 ; 4 – пластина кремния; 5 – металлический электрод; 6 – изолирующая пластина; 7 – пленочный нагреватель; 8 – электрические контакты нагревателя; 9, 11 – электрические контакты МДП-конденсатора; 10 – терморезистор.

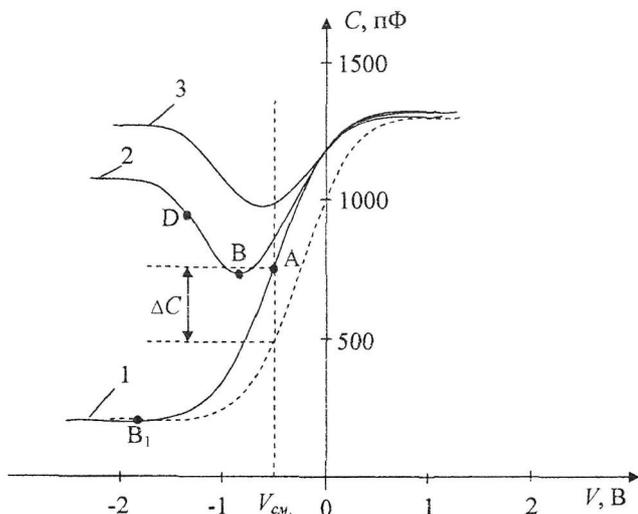


Рис. 2. C-V-характеристики сенсора: 1 – 100 °C; 2 – 150 °C; 3 – 200 °C. Пунктирная кривая показывает, для примера, вид C-V-характеристики при воздействии исследуемого газа. $V_{см}$ – напряжение "смещения". Точки A, B, B₁, D – соответствуют различным вариантам выбора величины $V_{см}$.

Принцип измерения концентрации газа с помощью сенсора состоит в следующем. Под действием испытываемого газа C-V-характеристика смещается влево (или вправо) по оси V (см. рис. 2). При заданном фиксированном напряжении "смещения" на сенсоре, $V_{см}$, измеряется величина ΔC , которая с помощью электронной схемы газоанализатора преобразуется в стандартный сигнал для наблюдения.

Установка для напыления пленочных структур сенсоров (рис. 3) состояла из двух основных частей: твердотельного лазера ЛТИ-205 с длиной волны излучения 1,06 мкм и вакуумной камеры ВУП-5. Вакуум в камере составлял около 10^{-4} мм рт.ст. Лазер работал в режиме модулированной добротности с длительностью импульса ~ 10 нс и энергией импульса 0,1 Дж. Лазерное излучение вводилось в вакуумную камеру через оптический ввод (2) и фокусировалось линзой (3) на поверхности мишени (7). Испаряемое вещество осаждалось через маску на поверхности помещенной перед мишенью подложки (10). Нагрев подложки осуществлялся ламповым нагревателем (11). Контроль температуры осуществлялся термопарой (9). Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени периодически контролировалась с помощью прибора ИМО-1.

Лазерное напыление имеет ряд особенностей по сравнению с другими способами напыления пленок. Высокая плотность мощности лазерного излучения ($\sim 2 \cdot 10^9$ Вт/см²) и малая длительность импульса (~ 10 нс) способствуют образованию однородного плазменного облака, свободного от капель испаряемого материала. Высокая энергия частиц испаряемого материала (атомов и ионов) приводит к тому, что передний фронт лазерного факела при каждом импульсе очищает поверхность подложки от «грязи», и последующее осаждение происходит на чистую подложку. При столь высокой энергии осаждаемых частиц ($\sim 10 - 100$ эВ) [13,14] происходит их глубокое проникновение в подложку (на глубину порядка 100 Å [15, 16]). В результате этого получаемые при лазерном напылении пленки имеют очень высокую адгезию к подложке.

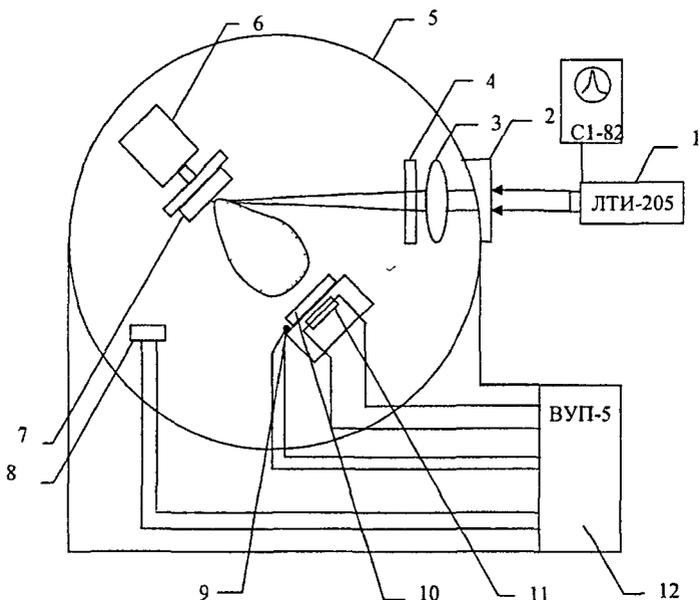


Рис 3 Схема установки для лазерного напыления 1 – лазер ЛТИ-205, 2 – окно ввода излучения в вакуумную камеру, 3 – фокусирующая линза, 4 – защитное стекло, 5 – вакуумная камера, 6 – устройство сканирования, 7 – мишень, 8 – датчик давления в камере, 9 – датчик температуры, 10 – подложка, 11 – нагреватель, 12 – блок управления

Для измерений вольт-фарадных характеристик использовалась стандартная схема С-V-метрии на основе прецизионного усилителя УПИ-1

Для оценки работоспособности и качества сенсора необходимо также знать, кроме С-V-характеристики, его динамическую и статическую характеристики. На рис 4 показана, для примера, “идеальная” динамическая характеристика – зависимость отклика и релаксации сенсора от времени при ступенчатом импульсе концентрации, K , исследуемого газа

Из вида динамической характеристики определяются следующие характеристики сенсора

$\tau_{0,9}$ – время, за которое сигнал с сенсора достигает 0,9 от максимальной при данной концентрации величины U_0

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

при данной концентрации величины U_0 при релаксации

S – чувствительность сенсора, U_0/K_0 Обычно U_0 измеряется в вольтах (милливольтмах) сигнала газоанализатора, а K_0 в единицах ppm (1 ppm = 10^{-4} об %) Тем самым, показания газоанализатора измеряются в относительных единицах, т к их величина зависит от коэффициента усиления электронного блока Истинной чувствительности сенсора соответствует S в единицах пФ/ppm ($\Delta C_0/K_0$) Между U_0/K_0 и $\Delta C_0/K_0$ существует однозначное соответствие

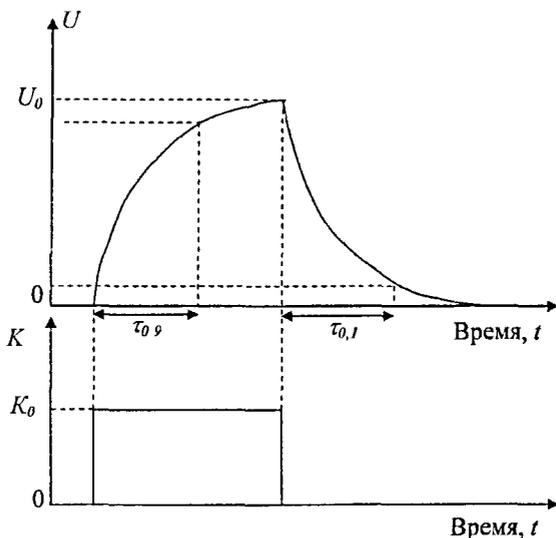


Рис 4 “Идеальная” динамическая характеристика сенсора K – концентрация исследуемого газа, U – показания газоанализатора

При работе сенсора в составе газоанализатора необходимо 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 при наших измерениях она составляла ± 20 мВ На приведенных в даль-

нейшем графиках зависимостей $U(t)$ эта ошибка, как правило, не превышает толщины изображенной линии. В специальных случаях величина ошибки будет оговорена отдельно.

K_{min} – минимальная обнаружимая концентрация для данного газа и для данного сенсора. Она вычисляется по формуле

$$K_{min} = 2 \Delta U / S$$

Так, например, для H_2S чувствительность $S = 40$ В/ррм. Тогда $K_{min}(H_2S) = 0,001$ ррм = 1 ррб. Из тех же соображений чувствительность к водороду $S = 1$ В/ррм, тогда $K_{min}(H_2) = 0,02$ ррм. Таким образом, K_{min} оценивается методом экстраполяции в область очень малых концентраций. Получить K_{min} экспериментально пока не представляется возможным, т.к. на сегодняшний день не существует метрологически аттестованных источников столь малых концентраций.

Для создания газовых проб требуемой концентрации использовались поверочные газовые смеси, изготовленные и аттестованные Балашихинским кислородным заводом, а также источники микроконцентраций газов (H_2S , NO_2 , C_2H_5SH), изготовленные ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург).

В **Главе 3** приводятся результаты исследований явлений деградации характеристик и интерференции чувствительностей МДП-сенсоров.

В ходе исследований МДП-сенсоров было обнаружено непостоянство их характеристик при выдержке даже в очень малых концентрациях H_2S (уменьшались чувствительность и быстродействие сенсора). На рис. 5 показана реакция сенсора на несколько последовательных эквидистантных импульсов концентрации H_2S . Видно, что с увеличением номера импульса максимальный отклик сенсора (U_i) не изменяется, а остаточный эффект (после релаксации) увеличивается (пунктирная кривая). При большом числе последовательных импульсов отклик на очередной импульс концентрации уменьшается в течении около 2 ч, а затем стабилизируется. Аналогичные эффекты наблюдаются и для NO_2 . В этом и проявляются эффекты деградации.

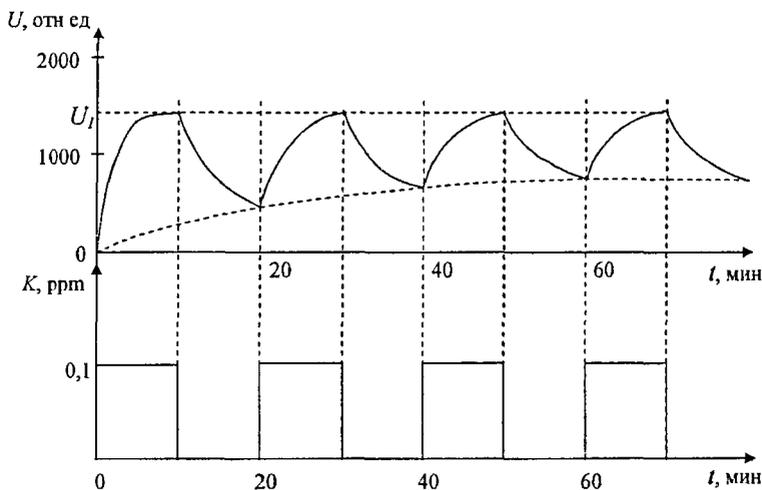


Рис 5 Отклик и релаксация сенсора при нескольких последовательных эквидистантных импульсах концентрации H_2S

Было замечено, что эти остаточные явления исчезают в результате длительного отжига сенсора при $130\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, но снова возникают при очередной подаче импульсов газа

Для выяснения этих процессов были проведены измерения в следующей последовательности. Сначала измерялись реакции сенсора на заданные концентрации H_2 , H_2S и NO_2 при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$. Затем сенсор выдерживался в герметичном сосуде, содержащем H_2S , в течение 20 часов при той же температуре. Полученная сенсором доза воздействия H_2S (в единицах ppm ч) фиксировалась. После набора дозы вновь измерялись реакции сенсора на H_2 , H_2S и NO_2 при тех же концентрациях, что и перед выдержкой. Затем сенсор выдерживался (отжигался) на воздухе при $130\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 часов. После этого измерялись реакции сенсора на те же выбранные ранее концентрации. Несколько последовательных циклов “выдержка в H_2S – отжиг в воздухе” показали следующее (рис 6)

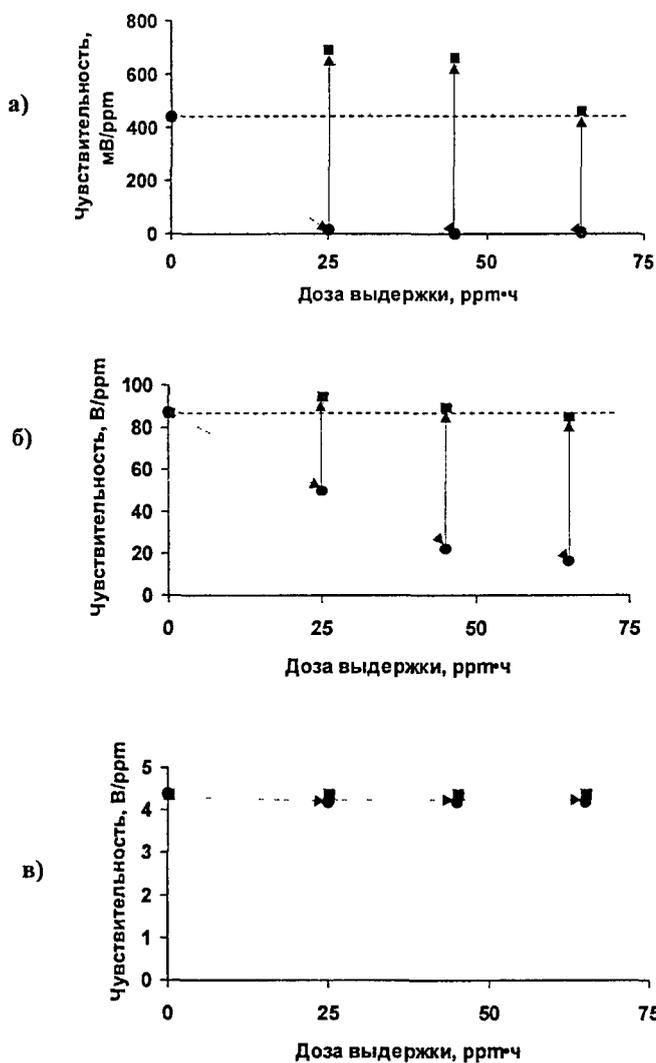


Рис 6 Зависимость чувствительности МДП-сенсора к H₂, H₂S и NO₂ от дозы выдержки в H₂ а – H₂, б – H₂S, в – NO₂
 ● – чувствительность после выдержки в H₂S
 ■ – чувствительность после отжига в воздухе

1) В результате выдержки в H_2S отклик сенсора на H_2S (рис 6, б) уменьшается в несколько раз (при дозе до 70 ppm ч), но длительный отжиг сенсора при сравнительно невысокой температуре возвращает сенсор в исходное состояние 2) Чувствительность сенсора к H_2 после выдержки в H_2S (рис 6, а) также подавляется, а затем восстанавливается отжигом в воздухе в пределах случайных ошибок измерений, связанных со временем отжига Отжиг сенсора в H_2S практически не изменяет чувствительность к NO_2 (рис 6, в)

В следующей серии экспериментов сенсор выдерживался в NO_2 и проводились аналогичные измерения чувствительности к H_2 , H_2S и NO_2 после выдержки в NO_2 и после отжига в воздухе Качественно были получены зависимости, подобные предыдущему случаю (выдержка в NO_2 приводит к деградации как по отношению к NO_2 , так и по отношению к H_2 с последующим восстановлением чувствительности отжигом)

Иной эффект возникает при выдержке сенсора в H_2 При увеличении дозы чувствительность к H_2S стремится к нулю Отжиги после очередной дозы H_2 не увеличивают чувствительности сенсора к H_2S Однако чувствительность к H_2 и NO_2 восстанавливается после отжига

Несколько сенсоров были отожжены при температуре 200 °С в течении 1 часа Динамическая характеристика сенсора такого типа на ступенчатый импульс концентрации сероводорода показана на рис 7. Вид полученной динамической характеристики МДП-сенсора существенно отличается от стандартной Видно, что реакцию сенсора можно представить в виде суммы “положительного” эффекта (кривая 1) и “отрицательного” эффекта (кривая 2) Заметим, что реакция на H_2 на том же сенсоре вообще отсутствует Полученный результат противоречит утвердившемуся ранее в литературе мнению о том, что чувствительность МДП-сенсоров к водородсодержащим газам обеспечивается атомами водорода, образующимися в результате диссоциации молекул исследуемого газа (в данном случае H_2S)

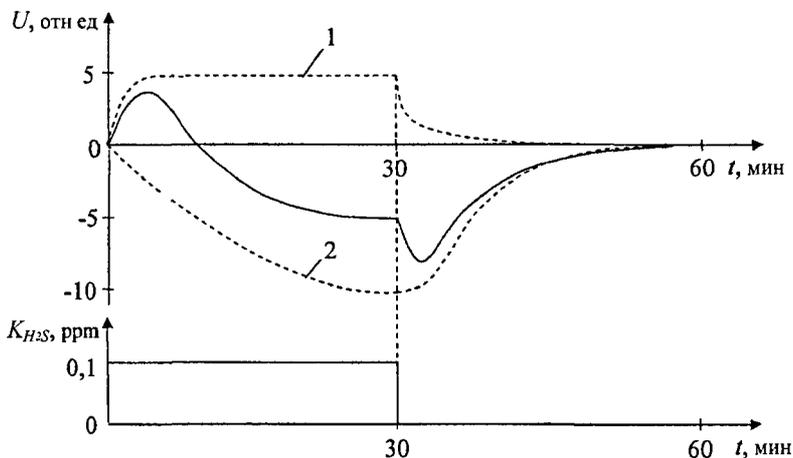


Рис 7. Динамическая характеристика сенсора, отожженного при температуре 200 °С 1 – “положительный” эффект, 2 – “отрицательный” эффект

Предыдущие опыты были проведены при рабочей температуре сенсора 100 °С. Казалось бы, повысив рабочую температуру сенсора до 130-170 °С, можно избежать эффектов “памяти”, показанных на рис 5. Но оказалось, что при повышении рабочей температуры появляются новые особенности в поведении сенсоров. На рис 8 показаны реакции МДП-сенсора на концентрацию сероводорода 0,1 ppm при температурах 100 °С, 130 °С, 150 °С и 170 °С. Из рисунка видно, что быстрый отклик сенсора вначале сменяется более медленным и длительным. Вид релаксации имеет такую же особенность – быстрое уменьшение показаний вначале и очень медленный спад в дальнейшем. Для объяснения такого поведения сенсора при высокой рабочей температуре можно сделать следующие предположения:

- 1) либо происходит разложение молекул сероводорода на поверхности палладия,
- 2) либо проявляется диффузия сероводорода вглубь диэлектрика

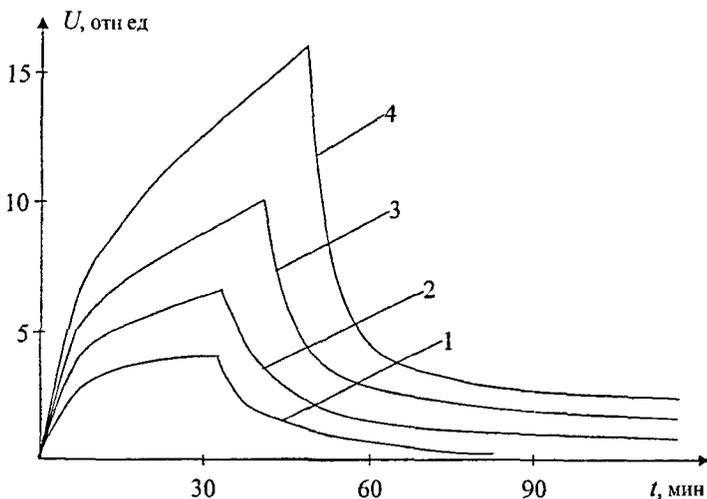


Рис 8 Реакции МДП-сенсора на концентрацию 0,1 ppm H_2S при различных рабочих температурах сенсора 1 – 100 °C, 2 – 130 °C, 3 – 150 °C, 4 – 170 °C

Если справедливо первое предположение, то эффект деградации должен быть необратим благодаря химическому взаимодействию серы с палладием, поскольку при такой сравнительно низкой температуре испарение атомов серы с поверхности палладия в составе молекул SO_2 представляется маловероятным. Если справедливо второе предположение, то быстрая часть отклика и релаксации соответствует прохождению молекул сероводорода через межкристаллитные поры в пленке палладия, а медленная часть соответствует диффузии молекул H_2S в диэлектрике.

Специальными опытами по измерению электросопротивления пленок палладия в атмосфере сероводорода было установлено, что реакция разложения сероводорода действительно может происходить, но при высоких температурах ($T > 180$ °C). При $T \leq 150$ °C (рабочие температуры сенсоров) разложения не происходит.

Следовательно, остается в силе предположение о том, что затяжной

характер отклика и релаксации сенсора при температурах $T \geq 100$ °С объясняется диффузией молекул сероводорода в диэлектрике

Результаты исследований деградации МДП-сенсоров навели на мысль о том, что чувствительность сенсора к измеряемому газу зависит от его предыстории, т.е. от условий, в которых он находился перед измерением чувствительности в данный момент. Поэтому, естественно было предположить, что состав фоновых газов отразится на чувствительности к измеряемому газу. Ниже описаны эксперименты по детальному исследованию этого явления.

В качестве газов были взяты H_2 , H_2S , NO_2 , к которым МДП-сенсоры наиболее чувствительны. Были изготовлены МДП-сенсоры со структурой $Pd-Ta_2O_5-SiO_2-Si$. Температура сенсоров варьировалась в интервале 100-140 °С и стабилизировалась с точностью $\pm 0,3$ °С.

Измерения проводились на 2-х группах сенсоров, отличающихся технологией их изготовления, при парных комбинациях газов H_2-NO_2 , H_2-H_2S и H_2S-NO_2 . Последовательность измерений состояла в следующем (рис. 9). Например, для комбинации H_2S-H_2 сначала снималась динамическая характеристика МДП-сенсора при фиксированной концентрации H_2S в воздухе (кривая 1), из которой вычислялась чувствительность к H_2S в воздухе, $S(H_2S) = \Delta U_1 / K_{H_2S}$, где ΔU_1 – отклик сенсора, K_{H_2S} – концентрация H_2S . После релаксации на сенсор подавалась концентрация H_2 и сенсор выдерживался до стабилизации отклика (кривая 2). Затем дополнительно на сенсор подавалась концентрация H_2S и измерялась реакция сенсора на H_2S на фоне реакции от H_2 (кривая 3). После этого вычислялась чувствительность $S(H_2S/H_2) = \Delta U_2 / K_{H_2S}$. Для проверки корректности измерений затем вновь определялась чувствительность к H_2S в воздухе, $S_1(H_2S)$. Опыт считался корректным, если $S(H_2S)$ и $S_1(H_2S)$ в пределах случайной погрешности измерений совпадали. И, наконец, вычислялось отношение $S(H_2S/H_2) / S(H_2S)$.

В следующей серии для той же пары газов H_2S-H_2 проводились аналогичные измерения, только теперь фоновым газом был H_2S вместо H_2 . Из этих

измерений вычислялось отношение $S(\text{H}_2/\text{H}_2\text{S})/S(\text{H}_2)$ Подобные измерения проводились и для других пар газов $\text{H}_2\text{-NO}_2$ и $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{S}$

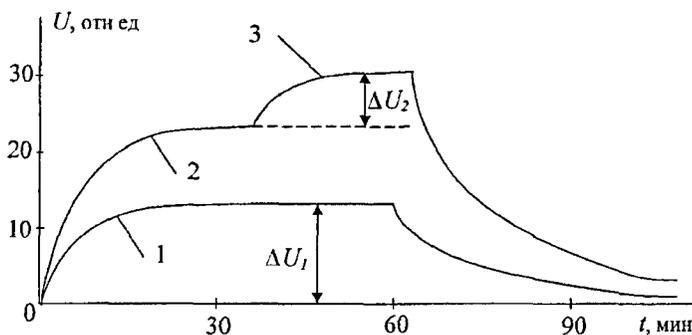


Рис 9 Реакции МДП-сенсора на H_2S и H_2 1 – H_2S в воздухе, 2 – H_2 в воздухе, 3 – H_2S на фоне H_2 в воздухе

В табл 1 приведены результаты измерений для 4-х сенсоров, изготовленных по стандартной технологии Из этих результатов отметим следующие факты

1) Для каждого из сенсоров отношение чувствительности на фоне другого газа к чувствительности в чистом воздухе не равно единице Это означает, что сенсор “чувствует” присутствие другого газа. Иными словами, нарушается принцип аддитивности чувствительностей, согласно которому $S(A+B) = S(A) + S(B)$ Назовем это явление термином “интерференция”

2) Отношения $S(A/B)/S(A)$ бывают как меньше, так и больше единицы Если бы это отношение было всегда меньше единицы, то наблюдаемое явление можно было бы объяснить тем, что газы А и В химически взаимодействуют на поверхности металла – катализатора (Pd), при этом обе чувствительности уменьшаются вследствие уменьшения концентраций газов Однако тот факт, что $S(A/B)/S(A) > 1$ свидетельствует о более сложном механизме “интерференции”

Таблица 1

Отношения чувствительностей стандартных сенсоров для различных пар газов Величины концентраций $H_2 - 10$ ppm, $H_2S - 0,16$ ppm, $NO_2 - 2,3$ ppm
 Прочерк в таблице означает, что эксперимент не проводился Ошибка измерений составляет $\pm 20\%$

Номер сенсора	Отношение чувствительностей					
	$\frac{S(H_2/NO_2)}{S(H_2)}$	$\frac{S(NO_2/H_2)}{S(NO_2)}$	$\frac{S(H_2/H_2S)}{S(H_2)}$	$\frac{S(H_2S/H_2)}{S(H_2S)}$	$\frac{S(H_2S/NO_2)}{S(H_2S)}$	$\frac{S(NO_2/H_2S)}{S(NO_2)}$
Сенсор 1	0,4	1,6	0,1	0,6	-	-
Сенсор 2	0,3	1,7	0,1	0,4	0,7	1,4
Сенсор 3	0,4	1,6	0,1	0,7	0,3	1,5
Сенсор 4	-	-	-	-	0,2	2,0

Аналогичные измерения были выполнены для 2-го типа МДП-сенсоров Эти сенсоры с той же структурой Pd-Ta₂O₅-SiO₂-Si были отожжены в смеси “воздух + 2 % H₂” при 130 °С в течении 20 часов У этих сенсоров $S(H_2S) = 0$ (причина этого явления пока неизвестна) По результатам измерений можно отметить следующие факты Для второго типа сенсоров отношение $S(H_2/NO_2)/S(H_2) \geq 1$, в то время как для сенсоров 1-го типа оно меньше единицы. Отношение $S(NO_2/H_2)/S(NO_2) < 1$, в то время как для сенсоров 1-го типа оно больше единицы

Эти факты свидетельствуют о том, что “интерференция” чувствительностей существенно зависит от микроструктуры палладиевой пленки и слоя Ta₂O₅ в сенсоре, и, возможно, от стехиометрического состава пленок Ta₂O₅, который может изменяться в результате отжига

Для дальнейшего обсуждения результатов сформулируем понятие “деградация” сенсоров Назовем “деградацией” потерю первоначальных характеристик сенсора, таких как чувствительность и быстродействие ($\tau_{0,9}$, $\tau_{0,1}$) Обратимую деградацию, которая ликвидируется отжигом на воздухе, назовем “памятью”, а необратимую – “отравлением”

В Главе 4 предложена новая модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к концентрациям газов, качественно объясняющая полученные экспериментальные результаты и позволяющая найти пути преодоления ряда недостатков МДП-сенсоров

С момента открытия чувствительности МДП-сенсоров к водороду и другим газам были предприняты попытки построить модель чувствительности МДП-сенсоров к газам. Наибольшее внимание этому вопросу было уделено лабораторией под руководством Лундстрема (Швеция). Лундстромом и его коллегами был накоплен большой экспериментальный материал, на основе которого ими была предложена модель чувствительности МДП-сенсоров [17]. Рассмотрим ее основные положения

Согласно этой модели, молекулы водорода на поверхности металлического электрода сенсора (пленке палладия) диссоциируют на атомы. Часть адсорбированных на поверхности атомов диффундирует через пленку палладия к границе раздела палладий – диэлектрик, где захватывается ловушками и образует дипольный электрический слой. Электрическое поле образовавшегося дипольного слоя через диэлектрик проникает в полупроводник и изменяет концентрацию носителей тока в приповерхностной области полупроводника, что приводит к сдвигу $C-V$ -характеристики МДП-сенсора

Первоначально эта модель была предложена и для объяснения чувствительности МДП-сенсоров с палладиевым затвором ко всем водородсодержащим газам. Предполагалось, что молекулы этих газов разлагаются на поверхности затвора с образованием атомов водорода, которые и являются причиной чувствительности. Но потом было обнаружено, что чувствительность МДП-сенсоров к водороду практически не зависит от толщины пленки металла, а чувствительность к водородсодержащим газам от толщины затвора зависит сильно. Этот факт заставил авторов выдвинуть другую модель чувствительности, согласно которой молекулы газа, имеющие электрический дипольный момент, изменяют поверхностный потенциал островков металла тонкой пленки затвора, образуя емкостную связь с полупроводником через

поры между островками металла. Следует отметить, что данная модель была предложена еще в 1989 г. С тех пор чего-либо нового по механизму чувствительности МДП-сенсоров не было представлено. Так, в обзорной статье [18] за 2007 год авторы лишь повторяют свою точку зрения на механизм чувствительности, высказанную в 1989 г.

Для объяснения чувствительности МДП-сенсоров к водороду выдвинутая модель возражений не вызывает, т.к. водород очень легко диффундирует непосредственно через палладий. В остальных случаях предложенный механизм чувствительности представляется спорным.

Прежде, чем представить новую модель механизма чувствительности, рассмотрим детальнее наноструктуру металлического электрода МДП-конденсатора. На рис. 10 показана топограмма поверхности металлического электрода сенсора.

Из рисунка видно, что пленка Pd состоит из нанокристаллов с размера-

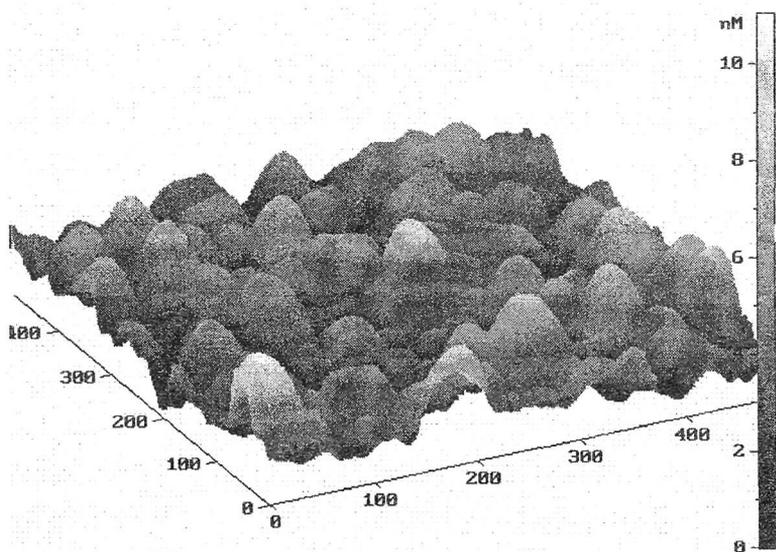


Рис. 10. Изображение поверхности пленки палладия, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Размер исследованной поверхности 500x500 нм.

ми < 40 нм, т.е. при средней толщине около 30 нм, она состоит в среднем из слоя крупных нанокристаллов, погруженных в мелкие, и содержит многочисленные поры разных размеров. Поэтому адсорбированные молекулы газа легко достигают границы раздела металл-диэлектрик по межкристаллитным порам, минуя диффузию через толщу кристаллитов Pd. Такая диффузия через поры может осуществляться даже молекулами многоатомных газов. В этом и состоит одна из причин чувствительности к большому числу газов. При лазерном напылении область раздела металл-диэлектрик имеет толщину около 10 нм [15,16] и представляет собой слой переменного состава – от чистого Pd до окисла Ta_2O_5 . Схематически структура показана на рис. 11. Диффузия молекул, по-видимому, происходит и на некоторую глубину этого переходного слоя, при этом коэффициенты диффузии через поры и через вещество переходного слоя различны.

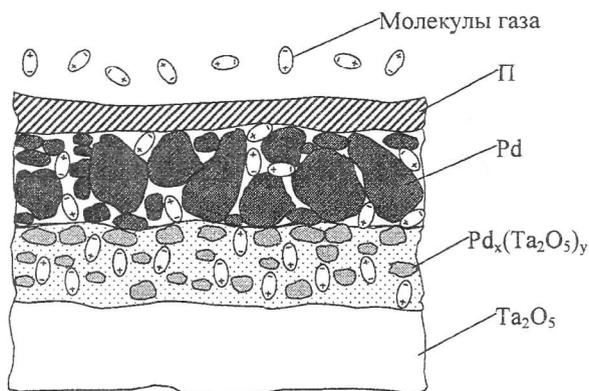


Рис. 11. Схема наноструктуры приповерхностной части МДП-конденсатора. П – поверхностная пленка толщиной около 2 нм, состоящая из различных газов и паров, содержащихся в атмосферном воздухе; Pd – мелкодисперсная пленка палладия; $Pd_x(Ta_2O_5)_y$ – переходный слой с переменным стехиометрическим составом толщиной около 10 нм; Ta_2O_5 – пленка окисла толщиной около 100 нм.

Теперь о модели чувствительности. Здесь следует отметить, что работа [19] выполнена в соавторстве с моим научным руководителем, профессором

И Н Николаевым и аспирантом Е В Емелиным Основные положения модели состоят в следующем.

1 Для воздействия молекул газа на емкость МДП-конденсатора они должны создать электрическое поле, проникающее через слой диэлектрика и влияющее на распределение свободных носителей тока в полупроводнике Это поле может возникнуть только за счет образования зарядо-ориентированного слоя молекул, обладающих собственными дипольными электрическими моментами (В этой части предлагаемая модель полностью согласуется с предложенной авторами работы [17])

2 Ориентацию и удержание дипольных моментов осуществляют ловушки, расположенные в области границы раздела металл-диэлектрик

3 Для отрыва от ловушки молекуле необходимо иметь энергию активации E_a Поскольку граница раздела не является зеркальной, а представляет собой слой переменного стехиометрического состава (от Pd до Ta₂O₅), то существует целый набор конфигураций ловушек и, соответственно, различных значений E_{a_i} , где i – номер сорта ловушки

4 Ловушки электрически активны, т е имеют либо положительный, либо отрицательный заряд Ориентация диполя на ловушке соответствует ее заряду. Это определяет знак эффекта от соответствующего газа

5 При диффузии от внешней поверхности металлического электрода к поверхности раздела металл-диэлектрик и обратно молекулам приходится преодолевать поры между кристаллитами, для чего также необходима некоторая энергия активации E_d Так как размеры пор различны, то и в этом случае существует набор различных энергий E_{d_i} Поэтому коэффициент диффузии D должен зависеть от технологии изготовления пленок, рабочей температуры сенсора и глубины залегания ловушек

6 Молекулы проникают и в переходный слой Pd_x(Ta₂O₅)_y, при этом коэффициент диффузии в этом слое существенно меньше, чем в пленке Pd

Распределение концентрации молекул n по глубине схематически представлено на рис 12

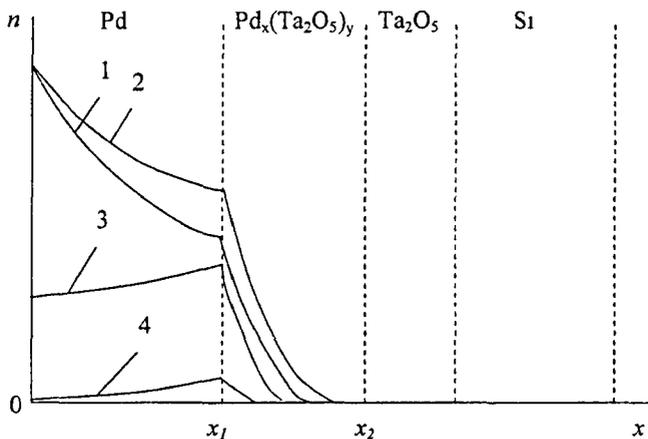


Рис 12 Схематическое распределение концентрации молекул газа в направлении, перпендикулярном поверхности МДП-конденсатора 1, 2 – распределения молекул газа при отклике сенсора, 3, 4 – при релаксации.

При подаче на сенсор исследуемого газа возникает диффузионный поток в пленке Pd от поверхности к границе раздела металл-диэлектрик. На границе раздела и далее (при $x > x_1$) происходит захват молекул ловушками. В начальный момент времени после поступления газа распределение концентрации молекул примерно соответствует кривой 1. Кривая 2 соответствует установившемуся равновесию. Переход от распределения 1 к распределению 2 соответствует отклику на динамической характеристике сенсора. Обратный процесс (при удалении газа) соответствует переходу от распределения 2 к 4 через распределение 3. Если есть ловушки с энергией $E_{at} > kT$, где T – рабочая температура сенсора, то после удаления газа часть ловушек останется заполненной и релаксация до конца не произойдет.

Процессы, схема которых показана на рис 12, можно представить в аналитическом виде. Согласно уравнению непрерывности, для зависящей от координаты и времени концентрации n молекул исследуемого газа в пленке Pd и слое $Pd_x(Ta_2O_5)_y$ имеем

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

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

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

Здесь

$N_i(t)$ – концентрация занятых молекулами центров захвата, которыми являются поры между кристаллитами в пленке Pd (при $x \leq x_1$) и заряженные ловушки в слое $\text{Pd}_x(\text{Ta}_2\text{O}_5)_y$ (при $x_1 \leq x \leq x_2$),

i – сорт центра захвата,

$N_k(t)$ – концентрация свободных центров захвата 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 коэффициент диффузии молекул

Измеряемый с сенсора сигнал 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 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 сенсора, рабочей температуры сенсора. Их очень 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 позволяет качественно описать свойства сенсоров в

различных условиях Более того, понимание происходящих процессов подсказывает способы преодоления ряда недостатков МДП-сенсоров за счет специальных режимов работы сенсоров в газоанализаторах

Обратимся к сопоставлению экспериментальных данных с предложенной моделью

“Память” сенсора (см рис 5), когда $\tau_{0,9} \ll \tau_{0,1}$, может означать, что максимальная $E_{an} > kT$

Смену знака реакции сенсора для H_2S (см рис 7) можно объяснить тем, что на границе раздела существуют ловушки двух типов с двумя знаками зарядов Первые удерживают положительный заряд диполя, а вторые – отрицательный, при этом наблюдаемая результирующая кривая есть результат сложения двух эффектов с противоположными знаками

Длительный рост (спад) показаний сенсора при повышенных температурах (см рис 8) свидетельствует о том, что в пленке Pd есть диффузия двух типов через поры палладия и в переходном слое $Pd_x(Ta_2O_5)_y$ Быстрый рост (спад) вначале – результат диффузии через поры, а замедленный рост (спад) – результат диффузии в $Pd_x(Ta_2O_5)_y$

Эффекты “интерференции” можно объяснить следующим образом При подаче на сенсор газа А часть ловушек заполняется Если теперь дополнительно подать газ В, то, во-первых, число вакансий для молекул газа В уменьшилось из-за газа А, во-вторых, микроскопические свойства ловушек уже изменились под действием газа А и, в-третьих, часть легко проницаемых пор в пленке Pd занято молекулами газа А Это и приводит к неаддитивности чувствительностей

Необратимая деградация сенсоров (“отравление”) возникает тогда, когда исследуемый газ химически взаимодействует с веществом диэлектрика и может вообще ликвидировать ловушки данного сорта

Отсюда следует, что наличие водорода в составе молекул газа не является необходимым условием чувствительности сенсора

Таким образом, представленная модель удовлетворительно объясняет полученные экспериментальные данные

Понимание причин непостоянства характеристик МДП-сенсоров, достигнутое благодаря предложенной модели чувствительности, подсказывает методы преодоления этих явлений, препятствующих практическому применению сенсоров

Для преодоления эффекта “памяти” сенсор в газоанализаторе должен периодически отжигаться в процессе работы. Подбирая время работы при повышенной температуре для каждого конкретного газа, можно избежать эффектов “памяти”

Преодолеть эффекты “интерференции” сложнее. Дело в том, что величина этих эффектов зависит от сорта сопутствующих газов и их концентрации. Поэтому, если состав атмосферы существенно изменяется во время измерений концентрации интересующего нас газа, то предсказать их невозможно и ввести поправки в показания газоанализатора также невозможно. В этом случае показания газоанализатора будут недостоверны. Одним из способов борьбы с этими явлениями является повышение селективности сенсора, например, с помощью селективных (химических) фильтров. Такой вариант нам удалось осуществить при создании газоанализатора на H_2 . К сожалению, трудно найти селективные фильтры на другие газы.

В состав МДП-сенсора входят тонкие пленки металлического электрода и диэлектрика, свойства которых неизбежно изменяются со временем, т.к. они метастабильны. Чувствительность сенсора и его быстродействие однозначно определяются физическими свойствами этих пленок, поэтому эффекты метастабильности приводят к постепенному изменению характеристик сенсоров (к их “старению”). В МДП-сенсорах это проявляется в уменьшении чувствительности и быстродействия. Ликвидировать эти явления, в принципе, невозможно. Однако, можно предпринять меры к тому, чтобы они были не очень велики, т.е. не приводили к ошибкам измерений, превышающим допустимые значения. Применительно к МДП-сенсорам, можно уменьшить

скорость “старения”, если выдержать (отжечь) сенсор некоторое время при $T_{отж} > T_{раб}$, при которой он используется в газоанализаторе. Для разных газов $T_{отж}$ подбирается индивидуально с учетом $T_{раб}$. Применение такой термообработки существенно уменьшает временную деградацию сенсоров.

В Главе 5 рассматриваются методы повышения селективности МДП-сенсоров.

Проблему селективности следует решать в каждом конкретном случае индивидуально. Так, например, если состав сопутствующих газов в данных условиях измерений постоянен, то измерения концентрации исследуемого газа будут корректны, если сенсор заранее прокалибровать по измеряемому газу в данной газовой атмосфере. Если состав атмосферы изменяется медленно по сравнению со временем измерений, то не селективностью можно пренебречь.

Селективность можно повысить с помощью подбора режима работы сенсора, за счет специальной конструкции газоанализатора, в состав которого входит сенсор. Рассмотрим применение указанных способов на примере газов H_2S и C_2H_5SH .

Большинство существующих типов газоанализаторов не могут различить сероводород от этилмеркаптана (C_2H_5SH) в их смеси, так они чувствительны к обоим этим газам. МДП-сенсоры также чувствительны и к сероводороду, и к этилмеркаптану. Однако, есть способ решения этой задачи, изменив традиционно используемую схему газоанализатора [20].

Предлагаемый способ разделения состоит в следующем. Перед сенсором установлен нагреватель из платиновой проволоки, который может создавать на пути газовой пробы температуру $600\text{ }^\circ\text{C}$. Смесь H_2S и C_2H_5SH в воздухе прокачивается побудителем потока через сенсор. Предварительными опытами было установлено, что H_2S и C_2H_5SH сгорают при различных температурах: H_2S – при $600\text{ }^\circ\text{C}$, а этилмеркаптан – при $500\text{ }^\circ\text{C}$. В результате сгорания H_2S и C_2H_5SH образуются H_2O , SO_2 и CO_2 . По данным [21], чувствительность МДП-сенсора к H_2O , SO_2 и CO_2 на 5-6 порядков меньше, чем к H_2S .

и C_2H_5SH , т.е. сенсор практически не «чувствует» продукты сгорания. Вследствие этого, при температуре нагревателя $500\text{ }^\circ\text{C} < T < 600\text{ }^\circ\text{C}$ сенсор реагирует только на H_2S (рис. 13). Этот факт и дает возможность измерить концентрации H_2S и C_2H_5SH в их смеси. Так, если газовая проба, содержащая H_2S и C_2H_5SH , поступает к сенсору при выключенном нагревателе, то сигнал газоанализатора есть

$$U_1 = S_{H_2S} K_{H_2S} + S_{мерк} K_{мерк} \quad (4),$$

где S_{H_2S} , $S_{мерк}$ – чувствительности, а K_{H_2S} , $K_{мерк}$ – концентрации сероводорода и этилмеркаптана, соответственно (Здесь мы не учитываем возможные эффекты интерференции чувствительностей, рассмотренные в главе 3). Этот режим работы газоанализатора соответствует традиционной схеме. При включенном нагревателе, когда $T=550\text{ }^\circ\text{C}$,

$$U_2 = S_{H_2S} K(1)_{H_2S} \quad (5),$$

где $K(1)_{H_2S}$ – концентрация сероводорода при $550\text{ }^\circ\text{C}$. В данном случае отношение $K_{H_2S}/K(1)_{H_2S} \approx 2$, как видно из кривой 1 (рис. 13). Заметим, что чувствительности S_{H_2S} при включенном и выключенном нагревателе одинаковы, т.к. они определяются только температурой сенсора. По известным чувствитель-

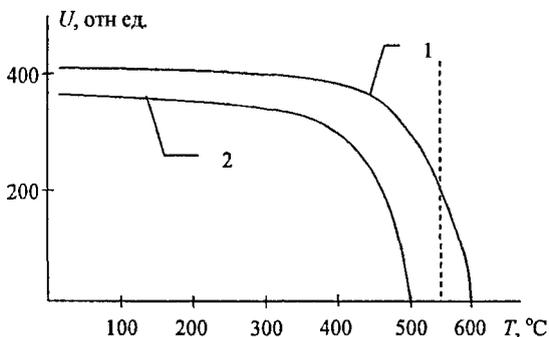


Рис. 13 Зависимости реакций сенсора от температуры нагревателя 1 – H_2S , 2 – C_2H_5SH

ностям S_{H_2S} и $S_{чирк}$ и измеренным U_1 и U_2 , решая систему уравнений (4) и (5), получим K_{H_2S} и $K_{чирк}$

Повышение селективности МДП-сенсора подбором режима его работы реализовано в газоанализаторе с 2-х канальным методом отбора газовой пробы. Рассмотрим принцип его работы на примере газоанализатора H_2S

Поток газовой смеси прокачивается побудителем поочередно через фильтр Ф1 или фильтр Ф2, установленные перед сенсором. Материалы фильтров подобраны так, чтобы сопутствующие газы, влага и др. либо одинаково пропускались, либо одинаково поглощались фильтрами, а H_2S хорошо пропускался одним из фильтров, но поглощался другим фильтром. Тогда, вычитая показания прибора, полученные при поочередной работе каналов, можно получить сигнал только от H_2S . Таким образом, датчик становится селективным по отношению к H_2S .

При работе прибора в 2-х канальном режиме чувствительности к сопутствующим газам и влаге могут быть подавлены полностью за счет подбора материала и толщины фильтра. Однако, результирующая чувствительность к H_2S уменьшается при этом в несколько раз. Это связано с тем, что коэффициент поглощения фильтра всегда меньше 100 % и время измерений по каналам меньше $\tau_{0,9}$.

Основные результаты и выводы

С помощью лазерной технологии напыления тонких пленок металлов были изготовлены МДП-сенсоры с различными параметрами их структуры. Получены рекордные величины чувствительностей МДП-сенсоров к H_2 , H_2S , NO_2 , этилмеркаптану, которые на 2-3 порядка выше известных в мировой практике для сенсорных измерителей концентраций.

1. На основе исследования явления деградации МДП-сенсоров на примере газов H_2 , H_2S и NO_2 установлено, что деградация под действием H_2S и NO_2 полностью ликвидируется длительным отжигом сенсоров на воздухе при сравнительно низкой температуре (~ 130 °C), деградация при выдержке в H_2

необратима по отношению к H_2S Обратимая деградация названа “памятью”, а необратимая – “отравлением” Эффекты деградации объясняются предложенной моделью чувствительности МДП-сенсоров

2 Обнаружено явление “интерференции” чувствительностей МДП-сенсоров, состоящее в том, что величина чувствительности сенсора к измеряемому газу зависит от сорта и концентрации присутствующих в атмосфере газов Это явление также объяснено на основе механизма чувствительности МДП-сенсоров

3 Предложена модель механизма чувствительности МДП-сенсоров к различным газам Согласно этой модели, чувствительность сенсора определяется диффузией молекул газа через межкристаллитные поры металлического электрода к границе раздела металл-диэлектрик с последующим взаимодействием дипольных моментов молекул с центрами захвата (ловушками) на границе раздела Чувствительность возникает за счет воздействия на полупроводник электрического поля от электрически ориентированного слоя дипольных моментов молекул газа Модель удовлетворительно объясняет большинство полученных к настоящему времени экспериментальных результатов

4 Разработаны методы повышения селективности МДП-сенсоров, заключающиеся в подборе режима работы сенсоров или вариации технологии их изготовления Достигнута селективность по отношению к H_2S за счет применения двухканального способа отбора анализируемой пробы Предложен метод измерений концентраций сероводорода и этилмеркаптана в их смеси в воздухе

5 Предложены и частично осуществлены способы преодоления эффектов “интерференции” и “памяти” Это открывает реальную возможность для широкого практического использования МДП-сенсоров в качестве чувствительных элементов газоанализаторов

6 На основе созданных МДП-сенсоров разработаны макеты газоанализаторов для H_2 , D_2 , H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, которые уже успешно применяются в

экологии, медицине, геологии, геофизике, водородной энергетике. Таким образом, подготовлены условия для создания нового класса портативных газоанализаторов, которые вполне конкурентоспособны по отношению к широко используемым в современной практике газоанализаторам на основе электрохимических, резистивных и оптических сенсоров.

Список цитируемой литературы

- 1 I Lundstrom, M S Shivaraman, C Svensson and L Lundkvist Hydrogen sensitive MOS field-effect transistor - Applied Physics Letters, 1975, v 26, p 55.
- 2 M S Shivaraman Detection of H₂S with Pd-gate MOS field-effect transistors - Journal of Applied Physics, 1976, v 28, №8, p 3592
- 3 F Winquist, A Spetz, M Armgarth, C Nylander and I Lundstrom Modified palladium metal oxide semiconductor structures with increased ammonia gas sensitivity - Applied Physics Letters, 1983, v 43, p 839
- 4 K Dobos, D Krey and G Zimmer CO-sensitive MOSFET with SnO₂- Pd- and Pt-gate - Proc Int Meet Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, 1983, p 464
- 5 T L Poteat and B Lalevie Pd-MOS hydrogen and hydrocarbon sensor device - IEEE Electron Devices Lett , 1981, EDL-2, p 82
- 6 U Ackelid, F Winquist and I Lundstrom - Metal oxide semiconductor structures with thermally activated sensitivity to ethanol vapour and unsaturated hydrocarbons - Proc 2nd Int Meet Chemical Sensors, Bordeaux, France, 1986, p 395
- 7 U Ackelid, M Armgarth, A Spetz and I Lundstrom Ethanol sensitivity of palladium-gate metal oxide semiconductor structures - IEEE Electron Devices Lett , 1986, EDL-7, p 353
- 8 H Dannelun and L -G Petersson NO dissociation on polycrystalline palladium studied with a Pd-metal-oxide-semiconductor structure - J Appl Phys , 1989, Vol 66, №3
- 9 M Armgarth, C Nylander Blister formation in Pd gate MIS hydrogen sensors - IEEE Electron Devices Lett , 1982, EDL-3, p 384

- 10 А В. Литвинов, И Н Николаев Дegrаdация характеристик МДП-сенсоров под действием H_2S , NO_2 и H_2 - Метрология, 2005, №8, с 41
- 11 Е В Жованик, И Н Николаев, Д Г Ставкин, Ю А Уточкин Адгезия при лазерном напылении пленок - Физика и химия обработки материалов, 1996, №6, с 72
- 12 Е В Жованик, И Н Николаев Механизм адгезии при лазерном напылении пленок - Физика и химия обработки материалов, 1998, №6, с 42
- 13 Ю А Быковский, Н Н Дегтяренко, В И Дымович, В Ф Елесин, Ю П Козырев, Б И Николаев, С В Рыжих, С М Сильнов Об энергетическом распределении ионов, образуемых при воздействии гигантского импульса ОКГ на твердую мишень - Журнал технической физики (краткие сообщения), 1969, том XXXIX, в 9, с 1694
- 14 Ю А Быковский, В Г Дегтярев, Н Н Дегтяренко, В Ф.Елесин, И Д Лаптев, В Н Неволин Кинетические энергии ионов лазерной плазмы - Журнал технической физики, 1972, том XLII, в 3, с 658
15. Е В Жованик, Р М Имамов, А.А Ломов, И Н Николаев, Д Г Ставкин, В М Шевлюгаю Исследование переходной области Pd-Si(111) при лазерном напылении палладия - Физика и химия обработки материалов, 1998, №5, с 48
- 16 Е В Жованик, В С.Куликаускас, И Н Николаев Структура переходной области Pd-Si(111) при лазерном напылении палладия - Физика и химия обработки материалов, 1998, №6, с 42.
- 17 I Lundstrom, M Armgarth, L-G Petersson Physics with catalytic metal gate chemical sensors - Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1989, volume 15, issue 3
- 18 I Lundstrom, H Sundgren, F Winquist, M Eriksson, C Krantz-Rulcker, A Lloyd-Spetz Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linköping - Sensors and Actuators, 2007, B-121, p 247

- 19 И Н Николаев, А В Литвинов, Е В Емелин Механизм чувствительности МДП-сенсоров к концентрациям газов - Датчики и системы, 2006, №7, с 66
- 20 И Н Николаев, А В Литвинов, П Униченко Способ измерений концентраций сероводорода и этилмеркаптана в их смеси в воздухе - Измерительная техника, 2007, №5, с 41
- 21 Е В Емелин, И Н Николаев, А В Соколов Чувствительность МДП-сенсоров к содержанию различных газов в воздухе - Датчики и системы, 2005, №10, с 37

Основные публикации по теме диссертации.

- 1 И Н Николаев, Р Р Галиев, Е В Емелин, А В Литвинов Сенсорные измерители химического состава газов - Контроль Диагностика, 2003, №10, с 50-51
- 2 И Н Николаев, А В Литвинов Методика измерений малых концентраций H_2 и H_2S над поверхностью воды - Измерительная техника, 2004, №5, с.59-60
- 3 И Н Николаев, Р Р Галиев, А В Литвинов, Ю А Уточкин Сенсорный селективный газоанализатор малых концентраций сероводорода - Измерительная техника, 2004, №6, с 67-69
- 4 И Н Николаев, А В Литвинов Сенсорный водородный течеискатель - Тяжелое машиностроение, 2004, №6, с 47-48
- 5 И Н Николаев, А В Литвинов, Т.М Халфин Автоматизированные газоанализаторы водорода в диапазоне 10^{-6} – 1,0 об % - Измерительная техника, 2004, №8, с 54-56
- 6 А В Литвинов, И Н Николаев Дegrаdация характеристик МДП-сенсоров под действием H_2S , NO_2 и H_2 - Метрология, 2005, №8, с 41-48
- 7 А В Литвинов, И Н Николаев О механизме чувствительности МДП-сенсоров к сероводороду - Датчики и системы, 2005, №8, с 42-45

- 8 А В Литвинов, И Н Николаев Интерференция чувствительностей МДП-сенсоров к концентрациям газов в воздухе - Измерительная техника, 2006, №2, с 62-64
- 9 И Н Николаев, А В Литвинов, Е В Емелин Механизм чувствительности МДП-сенсоров к концентрациям газов - Датчики и системы, 2006, №7, с 66-73
- 10 Н Николаев, А В Литвинов, П Униченко Способ измерений концентраций сероводорода и этилмеркаптана в их смеси в воздухе - Измерительная техника, 2007, №5, с 41-43

Подписано в печать 16 05 2008 г
Печать трафаретная

Заказ № 412
Тираж 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(495) 975-78-56, (499) 788-78-56
www.autoreferat.ru