

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

На правах рукописи



Синёв Илья Владимирович

**Температурная зависимость сопротивления тонкопленочных
резисторов на основе диоксида олова**

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
В.В. Кисин

Саратов - 2014

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Газочувствительные резисторы на основе тонких пленок диоксида олова.....	10
1.1. Проводимость пленок диоксида олова.....	24
1.2. Строение и модификация поверхности оксидов металлов со структурой рутила	38
1.3. Математическое моделирование газочувствительных свойств слоев на основе диоксида олова.....	55
1.4. Применение тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова в системах распознавания газо-воздушных смесей	57
Основные результаты и выводы	60
2. Методика эксперимента и образцы	61
2.1. Получение пленок диоксида олова.....	61
2.2. Мультисенсорная система на основе пленки диоксида олова.....	68
2.3. Установка для исследования электрического сопротивления и газочувствительности.....	69
Основные результаты и выводы	83
3. Зависимость проводимости тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова от температуры.....	85
3.1. Влияние предыстории образца на его температурную зависимость проводимости.....	85
3.2. Влияние режима измерения на вид температурной зависимости проводимости плёнки диоксида олова	89
3.3. Динамика изменения проводимости плёнки диоксида олова при изменении состава окружающей среды	94
3.4. Влияние влажности на температурную зависимость проводимости слоев диоксида олова	97
Основные результаты и выводы	100

4.	Математическое моделирование температурной зависимости проводимости тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова.....	101
4.1.	Модель температурной зависимости проводимости тонкой пленки оксида металла	102
4.2.	Адсорбция кислорода.....	114
4.3.	Адсорбция воды.....	147
4.4.	Применение математической модели для аппроксимации экспериментальных данных	151
	Основные результаты и выводы	165
5.	Распознавание запахов на основе анализа отклика мультисенсорной микросистемы	166
5.1.	Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы.....	166
5.2.	Распознавание запаха дымов с помощью анализа кинетики изменения сигналов мультисенсорной системы	170
	Основные результаты и выводы	178
	Заключение	179
	СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	181

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование и развитие методов твердотельной электроники и микроэлектроники позволяют создавать новые виды приборов для получения, переработки, хранения и визуализации информации. Одним из направлений, развитие которого представляется перспективным, является создание микросхем и микроустройств, способных выполнять химический анализ, распознавать и синтезировать запахи, проводить индивидуальную медицинскую диагностику [1 – 9].

Область применения таких устройств включает в себя системы мониторинга экологической обстановки, системы безопасности объектов, устройства управления технологическими процессами, системы медицинской диагностики и т.д. [10 – 16].

Особый интерес с точки зрения микроэлектроники представляет разработка газочувствительных приборов, которые могут быть технологически совместимы с современными технологическими процессами микроэлектроники и интегрированы в сотовые телефоны, персональные компьютеры и другие мобильные устройства. Наиболее значительные успехи на этом направлении достигнуты в разработке газочувствительных транзисторов, приборов с барьером Шоттки и полупроводниковых газочувствительных резисторов [17 - 24].

В качестве объекта исследования были выбраны газочувствительные тонкопленочные резисторы на основе диоксида олова, которые широко исследуются в настоящее время, одновременно находя практическое применение как в лабораторных, так и в выпускаемых промышленностью сенсорах газа и мультисенсорных микросистемах для анализа сложных парогазовых смесей. Рассматривается температурная зависимость проводимости, отражающая с одной стороны физику процессов в газочувствительном резисторе и являющаяся, с другой стороны, одной из

важных характеристик сенсора как прибора. С помощью этой характеристики выбираются параметры режима работы сенсора. Измерение проводимости при циклическом изменении температуры позволяет получить информацию о парциальном давлении постороннего газа в воздухе и о сорте этого газа. То есть, знание температурной зависимости проводимости необходимо для корректного использования сенсора, а также для распознавания и анализа сложных газовых смесей. К началу настоящей работы в научной литературе отмечалось, что на зависимости сопротивления тонких газочувствительных пленок оксида олова наблюдается участок увеличения сопротивления с температурой, что не характерно для полупроводников. Такой участок не наблюдался для монокристаллов или сильно легированных пленок. В литературе предлагаются качественные объяснения указанной особенности температурной зависимости сопротивления, однако они противоречивы. Одни авторы связывают эту особенность с влиянием влажности, другие – с изменением заполнения поверхности пленок адсорбированными частицами. Таким образом, исследования температурной зависимости проводимости резистивных сенсоров газа до сих пор не завершены, а теория остается предметом дискуссии в научной литературе. Поэтому исследование процессов, определяющих вид температурной зависимости проводимости резистивных сенсоров газа, улучшение понимания механизма влияния температуры на проводимость, математическое описание температурной зависимости проводимости резистивных сенсоров газа актуальны и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения.

Целью диссертационной работы является выяснение механизма процессов, определяющих температурную зависимость проводимости тонких пленок диоксида олова, построение математической модели, описывающей температурную зависимость проводимости тонких пленок диоксида олова, и улучшение параметров полупроводниковых газовых сенсоров и мультисенсорных систем на их основе.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены и решены следующие **задачи исследования**:

1. формирование тонких пленок диоксида олова с морфологией, перспективной для их применения в сенсорах газа;
2. экспериментальное изучение особенностей температурной зависимости проводимости газочувствительных пленок диоксида олова;
3. выявление процессов на поверхности и в объеме газочувствительных полупроводниковых пленок, определяющих их проводимость;
4. разработка математической модели, описывающей влияние температуры на проводимость пленок диоксида олова в кислородсодержащей атмосфере и в присутствии паров воды;
5. поиск методов снижения дрейфа сопротивления сенсоров и улучшение распознавательной способности мультисенсорных систем на их основе.

Научная новизна работы заключается в разработке оригинальной математической модели проводимости резистивного сенсора на основе тонкой пленки металлоксидного широкозонного полупроводника, количественно описывающей температурную зависимость проводимости и зависимость проводимости от влажности окружающего воздуха. Особенностью и новизной предлагаемой модели является то, что она количественно разрабатывает гипотезу, согласно которой донорное действие паров воды обусловлено пассивацией гидроксильными группами центров адсорбции кислорода на поверхности пленки полупроводника. Образование локального максимума на температурной зависимости проводимости объяснено сменой форм адсорбции кислорода на поверхности полупроводника.

Практическая значимость работы. Предложена методика расчета температурной зависимости проводимости резистивных сенсоров газа на основе слоев диоксида олова. Полученные математические соотношения, связывающие друг с другом параметры активного слоя сенсора, параметры

режима его работы, параметры окружающей атмосферы, показали пути улучшения качества анализа газоздушных смесей, в частности, повышения надежности классификации сложных смесей. Эти возможности экспериментально продемонстрированы на действующих образцах сенсора газа и мультисенсорных систем на их основе.

Положения, выносимые на защиту.

1. На температурной зависимости сопротивления газочувствительных плёнок диоксида олова с открытыми наноразмерными порами, ориентированными перпендикулярно подложке, сформированными путем высокочастотного реактивного магнетронного распыления металлоксидной мишени при технологических параметрах, соответствующих максимуму зависимости плотности образования зародышей от давления в реакторе, наблюдаются наличие участка с положительным температурным коэффициентом сопротивления и насыщение зависимости сопротивления пленки от влажности при высоком уровне влажности.

2. Вид температурной зависимости сопротивления резистивного сенсора на основе тонкой пленки диоксида олова зависит от скорости изменения температуры. Участки увеличения сопротивления с ростом температуры становятся более выраженными при уменьшении скорости изменения температуры. Эти экспериментальные результаты объясняются процессами адсорбции, диссоциации адсорбированных частиц и их десорбции с поверхности полупроводника. Донорное действие паров воды интерпретируется как результат пассивации центров адсорбции кислорода гидроксильными группами.

3. Рассчитанная в рамках модели плоских зон зависимость концентрации свободных носителей заряда от температуры удовлетворительно объясняет особенности температурной зависимости сопротивления газочувствительных плёнок диоксида олова, в том числе участок увеличения сопротивления пленки с ростом температуры. При этом для расчета температурной зависимости сопротивления пленки при

фиксированном уровне влажности достаточно ограничиться предположением о наличии на поверхности одного типа центров адсорбции, тогда как для описания семейства зависимостей, полученных при разном уровне влажности, необходимо учитывать наличие трех типов центров адсорбции.

4. Предварительная температурная обработка тонких пленок диоксида олова путем выдержки при температуре 450°C в атмосфере сухого воздуха и последующим быстрым охлаждением до рабочей температуры стабилизирует температурную зависимость проводимости, уменьшает дрейф сопротивления сенсора в чистом воздухе и увеличивает распознавательную способность мультисенсорной системы на их основе, что объясняется стабилизацией заполнения центров адсорбции за счет замораживания высокотемпературного состояния поверхности на время измерения.

Достоверность полученных результатов исследования определяется применением современных, апробированных и взаимодополняющих методов и методик исследования, использованием передового технологического и измерительного оборудования, статистической обработкой экспериментальных результатов, соответствием полученных результатов современным научным представлениям, широкой апробацией результатов работы, практической реализацией результатов, имеющих научную новизну, в действующих образцах приборов.

Личный вклад автора. Представленные в диссертационном исследовании результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении идей, формулировке научных проблем и выборе направлений исследования, обсуждении результатов, направлений практического применения полученных результатов, написании статей и докладов на международные и всероссийские конференции. Работу по анализу литературы, основные экспериментальные исследования, обработку экспериментальных

данных, анализ результатов с помощью построенной математической модели автор выполнил лично. При использовании результатов других авторов и результатов, полученных в соавторстве, даются соответствующие ссылки.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях:

1. VII Международная научно-практическая конференция "Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования", 26 февраля 2009 г., г. Тамбов;

2. Международная конференция «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века», 21-24 апреля 2009 г., г. Санкт-Петербург;

3. Вторая научно-техническая конференция «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», 26-29 мая 2009г., г. Пенза;

4. XXII международная конференция «Математические методы в технике и технологиях», 25-28 мая 2009 г., г. Псков;

5. IV конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 7-9 сентября 2009 г., г. Саратов;

6. XXI симпозиум «Современная химическая физика», 25.09 – 06.10 2009 г., г. Туапсе;

7. "Второй международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий", 6-8 октября 2009 г., г.Москва;

8. Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 21-23 октября 2009 г., г. Харьков;

9. Международная конференция «Композит – 2010: Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология.», 30 июня – 2 июля 2010 г., г. Саратов;

10. Международное совещание заведующих кафедрами материаловедения и технологии конструкционных материалов, 21-23 сентября 2010 г., г. Саратов;

11. Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологии», 26-29 октября 2010 г., г. Саратов;

12. VI всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 13-15 сентября 2011 г., г. Саратов;

13. Пятая Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 12-14 октября 2011 г., г. Харьков;

14. VII всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 24-26 сентября 2012 г., г. Саратов; VIII всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 3-5 сентября 2013 г., г. Саратов.

Материалы диссертационной работы использовались при выполнении исследований по гранту РФФИ № 10-08-00631-а «Принципы создания аппаратно-программных комплексов многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем»

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 29 печатных работ, в том числе 10 статей в журналах, включенных в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав с выводами, заключения и списка литературы. Основная часть работы изложена на 209 страницах машинописного текста, включая 29 страниц библиографии, содержащей 277 наименований источников. Работа содержит 74 рисунка и 6 таблиц.

Краткое содержание работы.

В первой главе анализируются накопленные за последние пятьдесят лет исследований литературные данные о свойствах газочувствительных полупроводниковых материалов. В частности, отмечено следующее.

Экспериментально установлено, что температурная зависимость проводимости полупроводниковых сенсоров газа может иметь особенности. В широком диапазоне рабочих температур, для целого ряда газочувствительных материалов, не только металлооксидных, но и, например, CdS, наблюдается положительный температурный коэффициент сопротивления, хотя в других проявлениях материал демонстрирует полупроводниковые свойства. Это явление не наблюдается в объемных материалах и в тонких пленках, если они сильно легированы. Однако в этом случае не проявляется и газочувствительность материала.

Ряд авторов связывает данную особенность температурной зависимости проводимости с присутствием паров воды в окружающей атмосфере. Проявление положительного температурного коэффициента сопротивления на температурной зависимости проводимости, измеренной в атмосфере осушенного воздуха, объясняется неконтролируемыми остатками влаги в атмосфере. Другая точка зрения на природу этой особенности состоит в том, что она вызывается сменой форм адсорбции частиц, в первую очередь кислорода и воды, на поверхности полупроводника.

Большой прогресс в последние десятилетия наблюдается в экспериментальном и теоретическом исследовании устройства поверхности граней кристаллических зерен со структурой рутила и конкретных конфигураций адсорбирующихся на них частиц, в частности, кислорода и воды. Расчеты из первых принципов находят свое подтверждение как в спектроскопических исследованиях, так и в прямых экспериментах по наблюдению поверхности методами зондовой микроскопии. Это создает надежную базу для построения не только феноменологических, но и

микроскопических моделей газочувствительности и температурной зависимости проводимости.

Особое внимание в литературе уделено математическому моделированию температурной зависимости газочувствительности. Для некоторых моделей газочувствительности пленок, например, модели двойного барьера Шоттки, удалось рассчитать температурную зависимость проводимости пленок. Однако изучение и моделирование температурной зависимости проводимости газочувствительных тонкопленочных резисторов остаются актуальными и продолжают вызывать интерес исследователей во всем мире.

Во второй главе излагаются результаты исследований, полученные при отработке технологии формирования образцов для исследований. При формировании газочувствительных структур использовались технологии резистивного и электронно-лучевого испарения, ионной очистки, реактивного магнетронного распыления с высокочастотным смещением мишени и подложки, ионного травления в высокочастотном разряде.

Описывается разработанный метод получения газочувствительных поликристаллических плёнок диоксида олова с наноразмерным межкристаллитным пространством и зёрнами ориентированными перпендикулярно подложке, перспективных для применения в сенсорах газа. Показано, что такие слои можно формировать методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления стехиометрической мишени, управляя на первой стадии плотностью и размером зародышей в условиях высокой скорости осаждения материала на подложку и разрачивая полученные зародыши на второй стадии в режиме, обеспечивающем рост зёрен с совершенной кристаллической структурой. Определены технологические параметры, при которых наблюдается максимум плотности зародышей. В этом случае размер зёрен составлял порядка 30 нм, а характерный размер межзёренного пространства – 10 нм.

Кроме того, в главе описаны структура и оснащение установки для изучения электрофизических свойств газочувствительных тонких пленок и

структур. Установка автоматизирована и работает под управлением программы, разработанной в LabView 8.5. Приводятся результаты тестирования образцовых объектов, анализ которых позволил определить рабочий диапазон оборудования, оценить воспроизводимость и погрешность проводимых с его помощью измерений. Показано, что полученные образцы имеют газочувствительность, позволяющую применять их в приборах для определения парциального давления газа в кислородосодержащей атмосфере.

В третьей главе приводятся результаты исследования температурной зависимости проводимости газочувствительных пленок диоксида олова. Показано, что на температурной зависимости проводимости наблюдается участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления в диапазоне температур 300-400°C. Увеличение содержания паров воды в окружающей среде приводит к более ярко выраженному проявлению данной особенности и приводит к увеличению проводимости образца, но при относительной влажности окружающей среды выше 50% зависимость проводимости образца от уровня влажности воздуха насыщается.

Площадь под максимумом на температурной зависимости проводимости зависит от режима измерения и перестает изменяться при снижении скорости изменения температуры образца.

Проводимость пленок диоксида олова существенно зависит от условий хранения, режима предыдущей работы и т.д. Поэтому результаты измерения проводимости, сделанные через продолжительные промежутки времени могут отличаться друг от друга. Предварительная температурная обработка образца с последующим быстрым охлаждением или выполнением нескольких циклов нагрев – охлаждение приводит к стабилизации вида температурной зависимости проводимости.

Экспериментально определена зависимость проводимости образца при различных температурах от влажности окружающего воздуха.

В четвертой главе выделены и математически описаны основные процессы, которые определяют температурную зависимость проводимости

пленок диоксида олова в атмосфере, содержащей кислород и пары воды. Записана система уравнений, описывающая стационарную концентрацию свободных носителей заряда в объеме зерна пленки.

Уравнения отражают степень окисленности поверхности образца, условия окружающей среды в предположении о существовании на поверхности одного, двух и трех типов центров адсорбции. Полученная система уравнений проанализирована с помощью численных методов, а в частных случаях - аналитически. Показано, что особенности температурной зависимости проводимости могут быть описаны моделью, построенной с учетом одного типа центра адсорбции, но при этом не удается удовлетворительно аппроксимировать результаты экспериментов при высокой влажности окружающей атмосферы. Введение второго типа центра адсорбции в модель также не позволяет адекватно описывать влияние влажности. Только модель, построенная в предположении 3 типов центров адсорбции, позволила удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные результаты.

Определены диапазоны температур, в которых на результаты расчетов наиболее сильно влияют те или иные параметры модели. На этой основе предложен алгоритм выбора параметров аппроксимации.

В пятой главе на основе анализа результатов расчетов, выполненных с помощью разработанной модели, и экспериментальных данных по динамике отклика и восстановления сенсора сформулирована гипотеза о возможности улучшения параметров сенсора и мультисенсорной системы за счет более воспроизводимого заполнения поверхности адсорбированными частицами. Улучшение параметров сенсора основано на том, что при повышении температуры процессы установления равновесного заполнения поверхности (адсорбционно-десорбционные и диффузионные процессы, а также процессы электронного обмена между поверхностью и объемом) ускоряются. Предложен метод повышения стабильности сопротивления сенсора (базовой линии) и воспроизводимости отклика на появление в окружающем воздухе примеси анализируемого газа, основанный на замораживании высокотемпературного

заполнения поверхности адсорбированными частицами на время проведения измерений.

В главе приводятся результаты экспериментального исследования по стабилизации базовой линии. Результаты обработки отклика мультисенсорной микросистемы с помощью линейного дискрименантного анализа показали увеличение расстояния Евклида - Махаланобиса между классами при распознавании паров аммиака в воздухе с использованием предложенного метода предварительной температурной обработки.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы.

1. Газочувствительные резисторы на основе тонких пленок диоксида олова

История интенсивного изучения газочувствительных свойств полупроводниковых резисторов берет свое начало в 30-х годах XX века и пережила второе рождение в 90-х годах. Выполнено большое число обзорных работ [24 – 54], написан ряд монографий [55 – 87]. Однако и сейчас продолжается активная публикация новых работ развивающих теорию газочувствительности, т.к. не до конца ясны механизмы газочувствительности [88, 89].

Тонкие пленки диоксида олова наиболее широко применяют в трех областях:

- 1) прозрачные электроды;
- 2) катализаторы;
- 3) твердотельные сенсоры газов.

Применение в качестве прозрачных электродов связано с высоким коэффициентом пропускания слоев диоксида олова в оптическом диапазоне (97%) и их низким удельным сопротивлением (10^{-4} Ом*см). Прозрачные электроды на основе оксида олова применяются в солнечных батареях, светодиодах, дисплеях и т.д. Высокая прозрачность для видимого света обусловлена большой шириной запрещенной зоны (3,6 эВ) и достаточно низким коэффициентом преломления (от 1,74 до 2,11 в зависимости от пористости).

Чистый стехиометрический диоксид олова – диэлектрик. Его высокая проводимость связана с наличием собственных дефектов – вакансий кислорода, образующих мелкие донорные уровни. Энергия образования вакансий кислорода зависит от положения уровня Ферми. Когда уровень Ферми находится вблизи потолка валентной зоны, энергия образования вакансий кислорода отрицательна и составляет порядка -0,3 эВ. Это приводит к

спонтанному генерированию дефектов [90]. Поэтому чистый, но не стехиометрический, диоксид олова является полупроводником n-типа с высокой проводимостью при комнатной температуре.

В гетерогенном катализе оксиды металлов применяются, как правило, в качестве матрицы для активных металлов. Однако диоксид олова сам по себе является катализатором окисления по отношению к реакциям типа CO/O_2 и CO/NO [91 - 93]. Высокая каталитическая активность в реакциях окисления связана с тем, что олово в SnO_2 имеет переменную валентность. Решеточный кислород на поверхности легко вступает в реакцию окисления с поступающими на поверхность частицами и десорбируется вместе с продуктами реакции. Восстановление стехиометрии (т.е., окисление поверхности) происходит за счет адсорбции атмосферного кислорода. Однако при воздействии высоких концентраций восстанавливающего газа отмечено необратимое отравление сенсора [94].

Газочувствительные свойства проявляют многие оксиды металлов, при этом диоксид олова наиболее часто используется в газовых сенсорах [50]. Он наиболее изучен и фактически является «модельным» материалом для всех металл-оксидных сенсоров газа [31, 45]. Процессы на поверхности газочувствительных слоев сходны с процессами на поверхности катализаторов, но в газочувствительных слоях важную роль играет обмен зарядом между адсорбированными на поверхности частицами и объемом полупроводника.

Для изготовления газовых сенсоров используют легированный и нелегированный диоксид олова в форме: таблеток из прессованного порошка, толстых и тонких поликристаллических плёнок. Для формирования газочувствительного слоя применяют следующие способы: пиролиз аэрозоля [95 - 97, 98], гидропиролитический метод [99], осаждение путём химических реакций в газовой фазе (CVD) [100], в том числе в сильных электрических полях [101], ионно-лучевое напыление [102 - 104], реактивное магнетронное распыление металлической и оксидной мишени [105, 106], осаждение в плазме дугового разряда [42], золь-гель метод [107, 108, 168], химическое соосаждение

[109, 110, 143], осаждение методом химических реакций в газовой фазе, стимулированное плазмой (PECVD) [155] и стимулированное лазерным излучением [100], импульсное лазерное распыление (PLD) [111], испарение электронным пучком [112]. Современной тенденцией является создание композитных газочувствительных материалов [113 - 116].

Проводимость определяется концентрацией и подвижностью свободных носителей заряда, поэтому газочувствительность материала (зависимость проводимости от состава окружающей среды) может быть результатом модуляции концентрации свободных носителей заряда и изменением их подвижности. В зависимости от морфологии и структуры газочувствительного слоя главную роль играет тот или иной механизм. Подвижность носителей заряда определяет изменение проводимости в случае формирования на границах зерен газочувствительного материала барьеров Шоттки, вызванного адсорбцией кислорода или газа-окислителя на поверхности. В мелкодисперсных, слаболегированных тонких пленках изгиб энергетических зон сравним с тепловой энергией и основную роль играет изменение концентрации свободных носителей заряда. Подвижность в таких пленках приближается к подвижности носителей заряда в монокристаллах и слабо зависит от температуры, так как рассеяние носителей заряда в основном происходит на акустических фононах и ионизованных примесях.

Пример зависимости подвижности и концентрации носителей заряда в тонкой пленке SnO_2 от температуры представлен на Рис. 1.1 [105].

Из рисунка видно, что подвижность слабо меняется при температуре выше 100°C и составляет, как и в монокристаллах, $150 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Концентрация носителей заряда практически не меняется с температурой (доноры полностью ионизованы). Подвижность электронов зависит от способа и условий получения пленки диоксида олова. Так в работе [117] сообщается о подвижности электронов равной $18 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

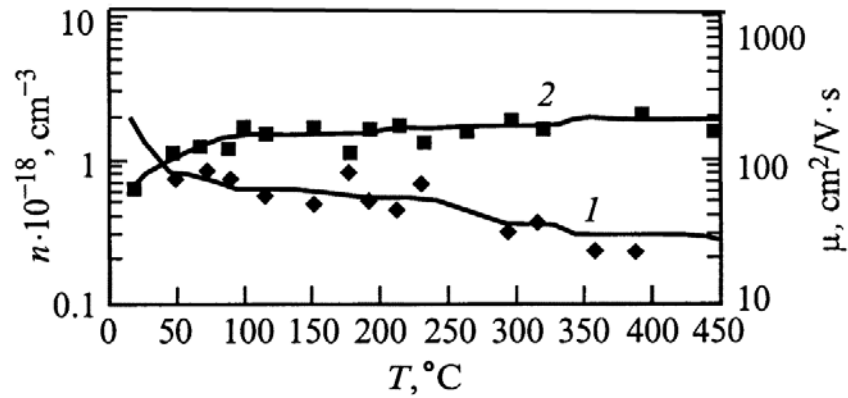


Рис. 1.1 Температурная зависимость концентрации (1) и подвижности (2) свободных носителей заряда в пленке диоксида олова [105]

Полупроводниковые газовые сенсоры преобразуют поток физической величины (парциального давления или концентрации газа в окружающей атмосфере) в сопротивление полупроводника. Возможны два механизма газочувствительности полупроводников: объёмная газочувствительность и поверхностная. Объёмная газочувствительность связана с генерацией вакансий кислорода на поверхности полупроводника и диффузией их в объём. Сенсоры на основе тонких пленок диоксида олова относятся к сенсорам с поверхностной газочувствительностью. Адсорбция кислорода приводит к возникновению в запрещенной зоне полупроводника акцепторных уровней. Захват электронов на этих уровнях формирует отрицательный заряд на поверхности, что приводит к изгибу энергетических зон и обеднению приповерхностного слоя носителями заряда.

Оценить концентрацию носителей в обедненной области можно, решив уравнение Пуассона. Для тонкой однородной пленки уравнение Пуассона можно записать в следующем виде:

$$\rho(x) = q(p(x) - n(x) + N_d(x) - N_a(x)) = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{d^2 \varphi}{dx^2}, \quad (1.1)$$

где $\rho(x)$ – плотность заряда, q – элементарный заряд, $n(x)$ – концентрация электронов, $p(x)$ – концентрация дырок, N_d – концентрация доноров, N_a –

концентрация акцепторов, ε – диэлектрическая проницаемость вещества, ε_0 – электрическая постоянная, φ – электрический потенциал, x - координата.

Для полупроводника n – типа можно пренебречь концентрацией дырок и акцепторов. Если считать, что доноры полностью ионизованы, то уравнение Пуассона примет вид:

$$q(N_d - n(x)) = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{d^2 \varphi}{dx^2} \quad (1.2)$$

Для области обеднения в первом приближении можно пренебречь $n(x)$ по сравнению с N_d . Тогда интегрирование (1.2) даст выражение:

$$E(x) = \frac{q \cdot N_d}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot x + C \quad (1.3)$$

где $E(x)$ – напряженность электрического поля, C – постоянная интегрирования.

Размер зоны обеднения характеризуется длиной Дебая L_D . Будем считать, что напряженность электрического поля в глубине образца, за пределами зоны обеднения, равна нулю. Тогда зависимость напряженности электрического поля от координаты имеет следующий вид:

$$E(x) = \frac{q \cdot N_d}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot (x - L_D) \quad (1.4)$$

Из условия электронейтральности образца в целом следует, что заряд на поверхности по абсолютной величине должен совпадать с зарядом обедненного слоя, т.е.

$$N_d \cdot L_D = N_s \quad (1.5)$$

где N_s – плотность локализованных на поверхности электронов.

Для нахождения распределения потенциала проинтегрируем (1.4), приняв потенциал в объеме за ноль:

$$\varphi(x) = \frac{q \cdot N_d}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot (x - L_D)^2 \quad (1.6)$$

Подставим (1.5) в (1.6) и при $x=0$ получим выражение для потенциала на поверхности:

$$\varphi_s = \frac{q^2 \cdot N_s^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_d} \quad (1.7)$$

Из последнего выражения видно, что величина изгиба зон зависит от заполнения поверхности акцепторными состояниями и легирования образца.

В зависимости от морфологии чувствительного слоя применимы различные модели газочувствительности. Обычно рассматривают два случая [118]:

1) Компактированный слой. Взаимодействие с газом происходит только на геометрической поверхности слоя. Такие слои обычно получают методами нанесения тонких пленок.

2) Пористые слои. В данном случае объем слоя доступен для проникновения газа и площадь взаимодействия полупроводника с газом существенно больше геометрической площади поверхности. Такие слои обычно получают методами толстопленочной технологии. Этой модели также соответствуют и тонкие пленки, если учитывать их зернистость.

В зависимости от соотношения длины Дебая и толщины слоя или размеров зерна возможно частичное или полное обеднение полупроводникового слоя.

В случае частично обедненного слоя реакции на поверхности влияют только на проводимость приповерхностной области, проводимость объема остается неизменной. Данный случай можно описать как включение двух параллельно соединенных резисторов: постоянного, относительно низкоомного, описывающего объем, и переменного, более высокоомного, сопротивление которого зависит от состава атмосферы. Поэтому

чувствительность таких сенсоров ограничена из-за существования немодулируемого проводящего канала.

В случае полного обеднения слоя максимально достижимая кратность изменения проводимости выше, чем для сенсоров, работающих в режиме неполного обеднения, но при этом снижается чувствительность сенсора к малым концентрациям анализируемого газа.

Увеличение концентрации газа восстановителя может переключить сенсор из режима полного обеднения в режим частичного обеднения. И наоборот, частичное обеднение сенсора при увеличении концентрации газа-окислителя может смениться режимом полного обеднения слоя.

Для пористых слоев ситуация осложняется наличием перешейков между зернами. Возможны следующие случаи:

1) Размер низкоомного перешейка существенно больше размера обедненного слоя. Данный случай аналогичен частичному обеднению в компактированных слоях.

2) Плохо спеченные зерна. При этом проводимость контролируется энергетическими барьерами на границах зерен, высота которых зависит от состава окружающей среды. Таким образом, адсорбция на поверхности зерен влияет на подвижность свободных носителей заряда [119].

3) Мелкозернистые слои с размерами зерна или толщиной меньше длины Дебая (случай плоских энергетических зон).

Электрические контакты к активному слою могут влиять на газочувствительные свойства сенсора. В месте соприкосновения чувствительного слоя и контакта появляется энергетический барьер. Для случая частично обедненного компактированного слоя возникновение это приводит к существенному влиянию процессов, происходящих в области контактов, на проводимость слоя [120]. Для пористых слоев влияние контактного барьера минимально, т.к. получаемое контактное сопротивление оказывается последовательно включенным с сопротивлением на границе зерен [121].

Таким образом, в литературе рассматривается три механизма влияния зарядового состояния поверхностного слоя на проводимость тонкой пленки: 1) образование барьера Шоттки на границе между отдельными зёрнами пленки [122 - 125]; 2) изменение геометрических размеров проводящих перешейков между отдельными зёрнами пленки [126, 127]; 3) изменение концентрации свободных носителей в объеме тонкой пленки [128].

Выражение, описывающее проводимость полупроводниковых сенсоров в случае, когда основным механизмом токопереноса является преодоление носителями заряда межзёрненных барьеров [54]:

$$G_0 = G_{00} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \varphi_s}{k \cdot T}\right), \quad (1.8)$$

$$G_{00} = \left(M \cdot \frac{e \cdot S_k}{2 \cdot k \cdot T}\right) \cdot \frac{e \cdot \mu_n \cdot E(0) \cdot n_0}{1 + 4 \cdot \frac{\mu_n \cdot E(0)}{v_n}}, \quad (1.9)$$

где M – геометрический фактор, S_k – площадь контакта зёрен, k – постоянная Больцмана, T – температура, μ_n – подвижность электронов, E – напряженность электрического поля, n_0 – концентрация электронов, v_n – средняя тепловая скорость электронов. Из него видно, что проводимость экспоненциально зависит от высоты барьера, а значит, модулируется заполнением поверхностных состояний.

Без принятия специальных мер при получении тонких пленок диоксида олова они не обладают стехиометрическим составом из-за дефицита кислорода. Вакансии кислорода являются донорами. Энергетические уровни имеют глубину залегания (относительно дна зоны проводимости) от 0,03 до 0,06 эВ для однократно, и от 0,013 до 0,21 эВ для двукратно ионизованной вакансии кислорода [98, 129 – 131]. Из-за высокой степени легирования длина экранирования в таких пленках лежит в нанометровом диапазоне. Поэтому для получения высокой газочувствительности стремятся сформировать нанокристаллические слои или использовать пленки толщиной менее 100 нм.

Для уменьшения концентрации вакансий кислорода в объеме пленки и увеличения газочувствительности плёнки диоксида олова подвергают высокотемпературной термообработке в атмосфере кислорода. Оттожённые пленки даже микронной толщины становятся высокоомными и чувствительными к воздействию газов-восстановителей. От температуры, времени и атмосферы, в которой производился отжиг, зависят результирующие сопротивление и газочувствительность слоев [132].

В работах [121, 133 – 135] показано, что сенсоры на основе диоксида олова имеют нелинейную вольтамперную характеристику и её вид зависит от состава окружающей среды [136]. При объяснении причин нелинейности вольтамперной характеристики рассматривают два процесса: изменение высоты барьера на границе зерен и туннелирование электронов через поверхностные состояния.

Условно все действующие на сенсор факторы можно разделить на обратимые, после прекращения воздействия которых проводимость возвращается к исходному уровню, и необратимые. Наличие необратимых и обратимых, но очень медленных процессов приводит к возникновению такого понятия как предыстория образца – зависимости электрофизических свойств газочувствительных пленок от множества факторов окружающей среды, режимов измерения и т.д. [137, 138].

1.1. Проводимость пленок диоксида олова

1.1.1. Поверхностные состояния

Поверхность является естественным дефектом структуры в том смысле, что на поверхности происходит обрыв атомной решетки. В результате нарушается периодичность электрического потенциала, и образуются поверхностные состояния [139]. Такие поверхностные состояния принято называть внутренними [140]. Также к внутренним состояниям относят поверхностные состояния, индуцированные примесями, загрязнениями,

вакансиями кислорода, дислокациями и т.д. Поверхностные состояния, образованные адсорбированными молекулами газа на поверхности, называют внешними. Для металлооксидных полупроводниковых газовых сенсоров большое значение имеет хемосорбция кислорода в молекулярной и атомарной формах O_2^- и O^- . Поверхностные состояния создают энергетические уровни в запрещенной зоне. В общем случае они представляют собой не одиночный уровень, а энергетическую зону. Эти энергетические уровни могут захватывать электроны и освобождаться от них. Электронные процессы влияют на адсорбцию, а адсорбционно-десорбционные процессы – на установление электронного равновесия между объемом и поверхностью. При этом общее характерное время установления равновесия при изменении состава окружающей среды составляет минуты, а в некоторых случаях - часы [141].

1.1.2. Температурная зависимость проводимости пленок диоксида олова

Температурная зависимость проводимости является важной характеристикой сенсора как прибора, а её исследование является методом выяснения физики внутренних процессов, происходящих при работе сенсора [142].

Модуляция температуры позволяет улучшить характеристик газовых сенсоров [143, 144]. Кратковременный нагрев до 400 – 600°C и охлаждение до комнатной температуры приводит к увеличению сопротивления [145] и повышает каталитическую активность диоксида олова [146]. Использование ступенчатого нагрева с быстрым нагревом и охлаждением позволяет существенно повысить чувствительность.

Увеличение рабочей температуры сенсора приводит к увеличению каталитической активности сенсора, но при этом снижается адсорбция анализируемого вещества на поверхности сенсора. Таким образом, чередование высокой и низкой температуры может позволить иметь высокую

каталитическую активность и высокую адсорбцию аналита, следовательно, увеличивать отклик сенсора на воздействие аналита.

Температурная зависимость проводимости сенсоров газа зависит как от состава окружающей среды, так и от параметров чувствительного слоя, например легирования [147]. Вид температурной зависимости проводимости во влажной атмосфере также зависит от максимальной температуры, до которой проводился предыдущий нагрев. Так превышение температуры 410-430°C приводит к появлению второй петли гистерезиса на графике. Это можно объяснить взаимодействием воды с поверхностью диоксида олова [148].

Для некоторых газочувствительных сенсоров на основе оксидов металла характерна аномальная температурная зависимость проводимости [127, 149, 150]. В отличие от «обычных» полупроводников, для которых проводимость описывается активационным законом с разными наклонами в разных температурных диапазонах, но имеющих один знак, для указанных газовых сенсоров характерен вид температурной зависимости проводимости, показанный на Рис. 1.2 [151]. При этом наличие такого вида температурной зависимости является критерием высокой газовой чувствительности сенсоров на основе диоксида олова [144, 152].

Такой вид температурной зависимости наблюдается для сенсоров полученных различными методами и при измерении, как в сухом, так и во влажном воздухе [153 - 155]. Однако температурная зависимость проводимости пленок диоксида олова в атмосфере воздуха может иметь и характерный для полупроводников вид, без участков, на которых увеличение температуры приводит к уменьшению проводимости [157].

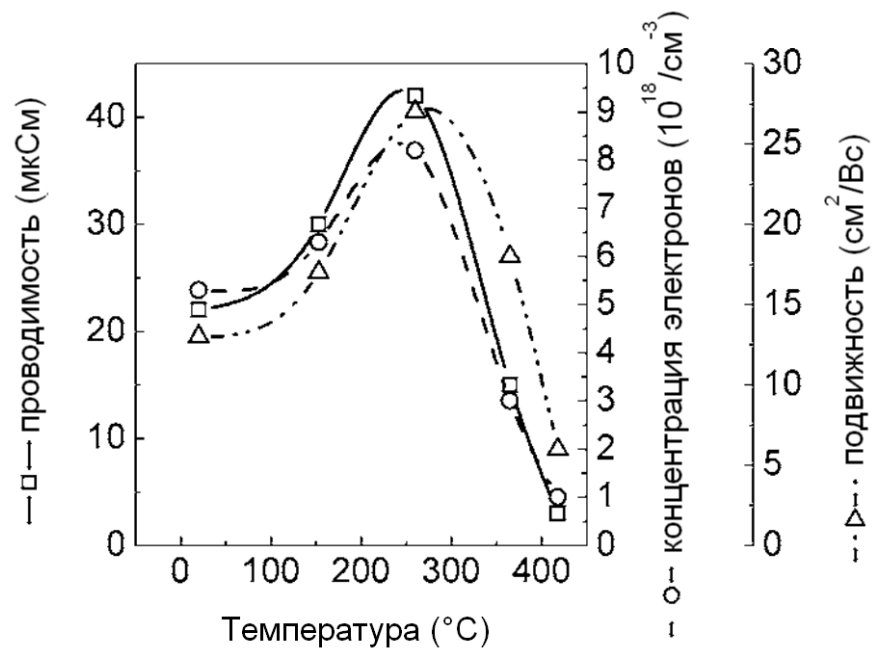


Рис. 1.2 Зависимость проводимости, концентрации электронов, подвижности от температуры для образца SnO₂ [151]

Зависимость чувствительности к газам-восстановителям от температуры имеет колоколообразный вид (Рис. 1.3). В работе [156] дано объяснение такому виду, и построена математическая модель газочувствительности. Объяснение основывается на предположении, что скорость химической реакции газа-восстановителя с кислородом на поверхности оксида имеет экспоненциальную зависимость от температуры – чем выше температура, тем выше скорость реакции. Концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается вследствие уменьшения количества захваченных на поверхностных состояниях электронов. С другой стороны, увеличение температуры приводит к уменьшению заполнения поверхности адсорбированным кислородом.

В атмосфере аргона температурная зависимость проводимости пленок диоксида олова демонстрирует характерную для полупроводников экспоненциальную зависимость проводимости от обратной температуры с энергией активации 0,72 эВ [157].

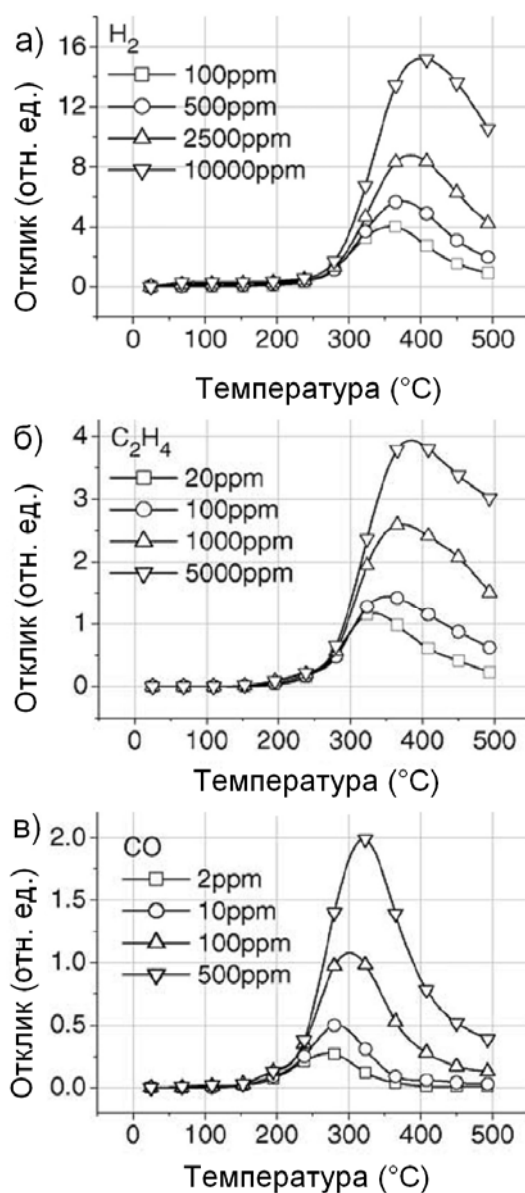


Рис. 1.3 Зависимость отклика сенсора на основе диоксида олова к: а) водороду, б) метану, в) угарному газу от температуры при различных концентрациях указанных газов [156]

В вакууме температурная зависимость проводимости также монотонная [158]. Энергия активации проводимости зависела от легирования образца:

- чистый SnO₂ – 0.12 эВ;
- 0.15 ат. % Sb – 0.11 эВ;
- 0.50 ат. % Sb – 0.06 эВ.

В работе [142] выдвигается предположение, что причиной «аномального» хода кривой температурной зависимости проводимости является присутствие паров воды в окружающей атмосфере. Увеличение температуры приводит к

десорбции физически адсорбированной воды и гидроксильных групп. Это приводит к увеличению количества мест адсорбции на поверхности для кислорода, что приводит к снижению проводимости. Дальнейшее повышение температуры приводит к десорбции кислорода и повышению проводимости. Наличие «аномального» хода кривой зависимости проводимости от температуры в атмосфере сухого воздуха объясняется наличием следов паров воды.

На температурной зависимости проводимости оксидов металлов может наблюдаться гистерезис. В работе [159] показано, что температурная зависимость проводимости тонкой пленки оксида индия-олова, содержащей наноразмерные поры, необратимо меняется после нагрева до температуры 210°C (Рис. 1.4). При десорбции воды уменьшается количество свободных электронов из-за уменьшения количества поверхностных доноров, а освободившиеся места адсорбции заполняются кислородом, который захватывает электрон из зоны проводимости. Затрудненная диффузия молекул воды и кислорода в наноразмерных порах делает процессы газообмена медленными, при этом на зависимости проводимости от температуры возникает гистерезис.

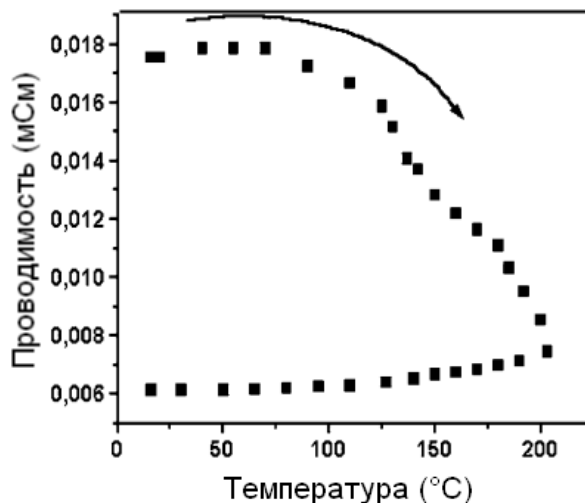


Рис. 1.4 Зависимость проводимости тонкой пленки оксида индия-олова от температуры [159]

1.1.3. Кинетика изменения проводимости пленок диоксида олова при воздействии газов

Для сенсоров газа на основе диоксида олова характерен долговременный дрейф сопротивления (дрейф базовой линии) [87]. Из-за этого сенсоры требуют частой калибровки для получения воспроизводимых результатов измерений. Временные константы отклика сенсора на основе SnO_2 к воздействию CO имеют активационную зависимость от температуры с энергией активации порядка 1,2 эВ. Кинетика восстановления после воздействия газа имеет более сложный вид. Характерное время восстановления зависит как от температуры, так и от потенциала на поверхности. Таким образом, процесс восстановления после воздействия газа содержит в себе как быструю, так и медленную составляющие [145]. Аналогичные зависимости проявляет и другие сенсоры на основе оксидов металла, например In_2O_3 [160].

На Рис. 1.5 [161] показан отклик сенсора газа на основе SnO_2 к импульсному воздействию влажного воздуха. Особенностью отклика является проявление первоначального выброса проводимости, т.е., возникновение пика на графике, с дальнейшим уменьшением проводимости. При продувке сухим воздухом проводимость испытывает провал в первый момент времени, а затем медленно растет.

На Рис. 1.6 показана аналогичная зависимость проводимости сенсора на основе SnO_2 от времени при ступенчатом изменении температуры. Из рисунка видно, что при повышении температуры проводимость быстро растет, а затем снижается с меньшей скоростью. При уменьшении температуры наоборот: быстрый спад проводимости сменяется медленным ростом.

В работе [140] дано объяснение такому поведению проводимости. Была построена математическая модель кинетики отклика сенсора на основе SnO_2 для модели проводимости, ограниченной потенциальными барьерами.

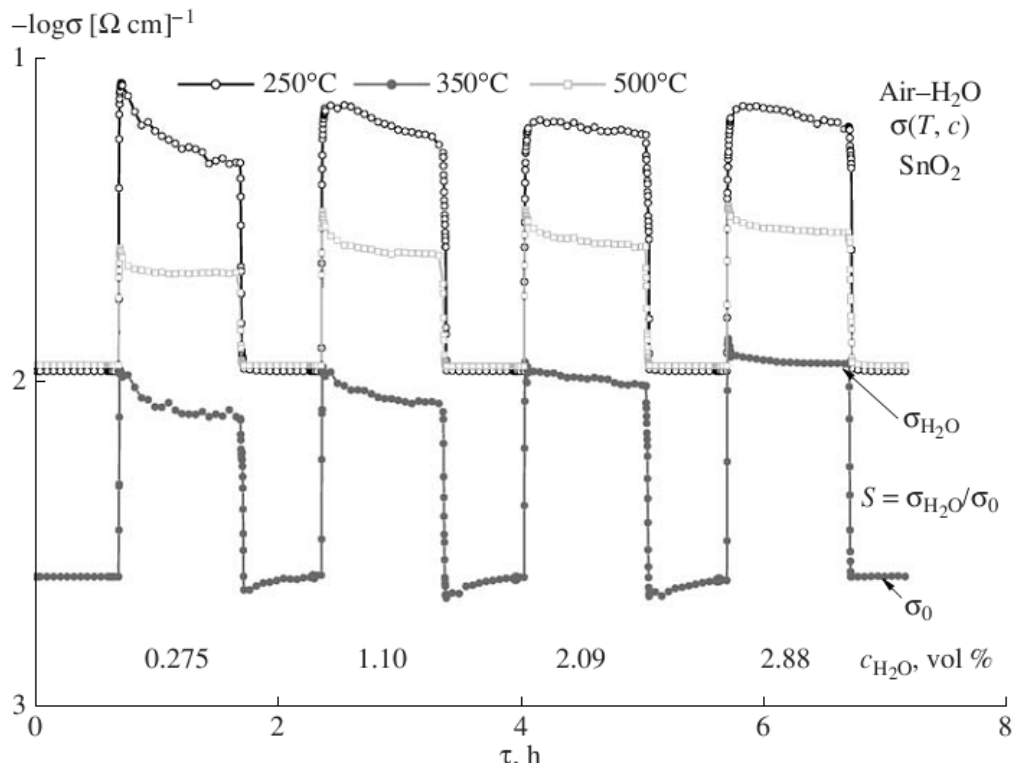


Рис. 1.5 График зависимости проводимости сенсора на основе пленки SnO_2 от времени при импульсном воздействии влажного воздуха с последующей продувкой сухим [161]

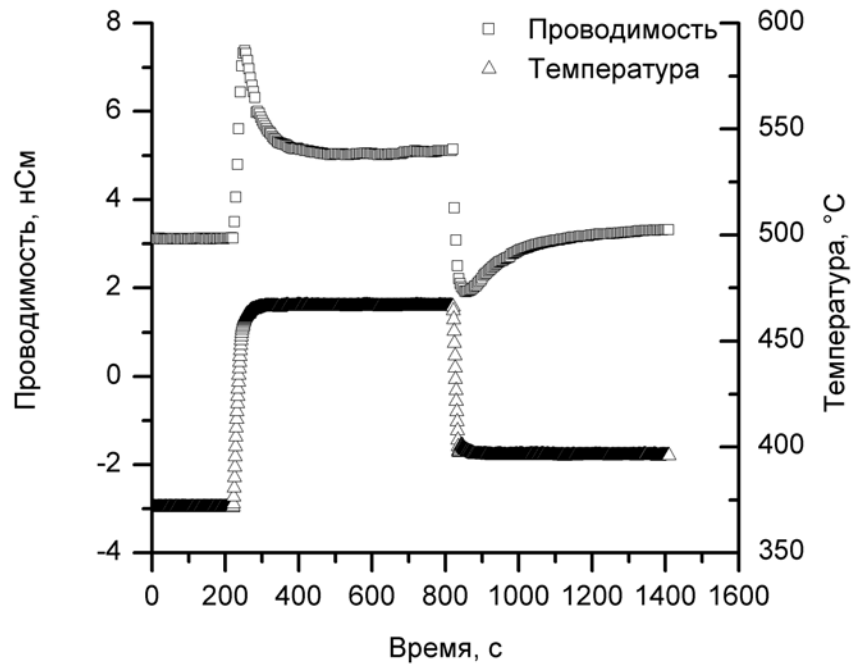


Рис. 1.6 Зависимость проводимости газового сенсора на основе SnO_2 от времени при ступенчатом изменении температуры [140]

Рассмотрим случай, когда в процессах участвуют только внутренние поверхностные состояния. Это соответствует эксперименту, проведенному в атмосфере аргона. Увеличение температуры приводит к температурному возбуждению электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этот процесс очень быстрый. Вторым протекающим при увеличении температуры процессом – это захват свободных электронов поверхностными состояниями. Часть возбужденных электронов имеет энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера в приповерхностной области, и может быть захвачена поверхностными состояниями. Поэтому степень заполнения поверхностных состояний растет. Это приводит к увеличению изгиба зон, т.е., к увеличению потенциального барьера и замедлению процесса захвата свободных электронов на поверхностных акцепторах. Таким образом, процесс захвата – освобождения электронов на поверхностных акцепторах является более медленным по сравнению с температурным возбуждением процессом. Это проявляется в медленном спаде проводимости после резкого роста (Рис. 1.6).

Проводимость газочувствительного слоя можно записать в следующем виде:

$$G = G_0 \cdot e^{\frac{q^2 \cdot N_s^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_d \cdot k \cdot T}} + G_c, \quad (1.10)$$

где $G_0 = g \cdot q \cdot \mu \cdot N_d$, g – геометрический фактор, зависящий от размеров чувствительного слоя, q – элементарный заряд, μ – подвижность электронов, N_d – концентрация доноров, N_s – плотность заполненных поверхностных состояний, ε – диэлектрическая проницаемость материала чувствительного слоя, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, k – постоянная Больцмана, T – температура, G_c – параметр, компенсирующий дрейф базовой линии.

Скорость заполнения поверхностных состояний пропорциональна концентрации свободных электронов на поверхности и плотности незанятых поверхностных состояний:

$$\text{Trap} = k_{\text{trap}} \cdot n_s \cdot (N_t - N_s), \quad (1.11)$$

где Trap – скорость заполнения поверхностных состояний, k_{trap} – константа,

$n_s = N_d \cdot e^{-\frac{q \cdot \varphi}{k \cdot T}}$ – концентрация свободных электронов около поверхности,
 N_t – плотность поверхностных состояний.

Скорость опустошения поверхностных состояний пропорциональна количеству заполненных состояний:

$$\text{Release} = k_{\text{release}} \cdot N_s, \quad (1.12)$$

где k_{release} – константа.

Тогда скорость изменения заполнения поверхностных состояний будет описываться формулой:

$$\frac{dN_s}{dt} = \text{Trap} - \text{Release} = k_{\text{trap}} \cdot n_s \cdot (N_t - N_s) - k_{\text{release}} \cdot N_s \quad (1.13)$$

Связь между k_{trap} и k_{release} можно найти для стационарного случая, когда скорость изменения заполнения поверхностных состояний равна нулю:

$$k_{\text{release}} = \frac{k_{\text{trap}} \cdot n_{s0} \cdot (N_t - N_{s0})}{N_{s0}}, \quad (1.14)$$

где n_{s0} – концентрация электронов на поверхности в равновесии,
 N_{s0} – заполнение поверхностных состояний в равновесии.

С другой стороны заполнение энергетических уровней подчиняется статистике Ферми, следовательно:

$$N_{s0} = \frac{N_t}{1 + e^{\frac{E_s - E_f}{k \cdot T}}}, \quad (1.15)$$

где $E_s - E_f$ – глубина залегания энергетического уровня, индуцированного поверхностным состоянием. В данном случае предполагается, что поверхностные состояния создают моноэнергетический уровень.

Таким образом, (1.14) можно переписать в виде:

$$k_{\text{release}} = k_{\text{trap}} \cdot N_d \cdot e^{-\frac{q \cdot \varphi_0}{k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_s - E_f}{k \cdot T}} \quad (1.16)$$

Коэффициент k_{trap} можно представить в виде:

$$k_{\text{trap}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{trap}}}{k \cdot T}}, \quad (1.17)$$

где E_{trap} – энергия активации, k_0 – константа.

В итоге (1.13), учитывая (1.7), можно записать следующим образом:

$$\frac{dN_s}{dt} = k_0 \cdot N_d \cdot e^{-\frac{q^2 \cdot N_s^2}{2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot N_d \cdot k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{trap}}}{k \cdot T}} \cdot \left(N_t - N_s \left(1 + e^{-\frac{E_f - E_s}{k \cdot T}} \right) \right) \quad (1.18)$$

Таким образом, для нахождения зависимости проводимости от времени нужно проинтегрировать правую часть (1.18) по времени и полученную зависимость $N_s(t)$ подставить в (1.10).

Теперь рассмотрим процессы, происходящие при нагреве образца в атмосфере кислорода. В отличие от предыдущего случая необходимо учесть изменение концентрации внешних поверхностных состояний, связанных с адсорбцией кислорода. Выражение для кинетики заполнения внешних поверхностных состояний получается аналогично приведенному выше примеру.

Концентрация хемосорбированного кислорода на поверхности образца описывается Арениусовской зависимостью:

$$N_t = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{k \cdot T}}, \quad (1.19)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔH – теплота адсорбции кислорода.

На поверхности SnO_2 при температурах ниже 150°C происходит ионизация кислорода, которую можно описать следующим уравнением:



Будем считать, что ионизированный кислород представляет собой занятое поверхностное состояние, тогда изменение заполнения поверхностных состояний от времени можно записать в виде:

$$\frac{dN_s}{dt} = k_1 \cdot n_s \cdot N_t^{\frac{1}{2}} - k_2 \cdot N_s \quad (1.21)$$

Найдем соотношение между k_1 и k_2 в условиях стационарного состояния, когда плотность заполненных поверхностных состояний постоянна:

$$k_2 = \frac{k_1 \cdot n_{s0} \cdot N_{t0}^{\frac{1}{2}}}{N_{s0}} \quad (1.22)$$

Аналогично (1.15) можно записать:

$$N_{s0} = \frac{N_t}{1 + 2 \cdot e^{\frac{E_{\text{O}_2} - E_f}{k \cdot T}}} \quad (1.23)$$

где $E_{\text{O}_2} - E_f$ – глубина залегания энергетического уровня, индуцированного адсорбцией кислорода, относительно уровня Ферми.

Выражение для зависимости скорости изменения плотности заполнения поверхностных состояний можно записать в виде:

$$\frac{dN_s}{dt} = \frac{k_0}{\sqrt{A}} \cdot N_d \cdot e^{-\frac{q^2 \cdot N_s^2}{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot N_d \cdot k \cdot T} - \frac{E_1 - \frac{\Delta H}{2}}{k \cdot T}} \cdot x \left(A - N_s \left(e^{-\frac{\Delta H}{k \cdot T}} + 2 \cdot e^{-\frac{E_{\text{O}_2} - E_f - \Delta H}{k \cdot T}} \right) \right) \quad (1.24)$$

В таблице 1 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных полученным выражением. При аппроксимации предполагалось, что $\exp(\Delta H/kT) \approx 0$.

Таблица 1. Набор оптимальных параметров, полученных при аппроксимации экспериментальных данных.

Параметр	Атмосфера аргона	Атмосфера воздуха
$N_d, \text{м}^{-3}$	$9,629 \cdot 10^{24}$	$9,146 \cdot 10^{24}$
$N_t, \text{м}^{-2}$	$9,365 \cdot 10^{16}$	$1,191 \cdot 10^{17}$
$K_0, \text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$	$2,449 \cdot 10^{-26}$	$1,122 \cdot 10^{-26}$
$E_n, \text{эВ}$	$3,490 \cdot 10^{-2}$	$1,528 \cdot 10^{-1}$
$\Delta E_t, \text{эВ}$	$5,138 \cdot 10^{-3}$	$2,350 \cdot 10^{-2}$
ε	13,50	13,50

На Рис. 1.7 показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных полученным при моделировании выражением.

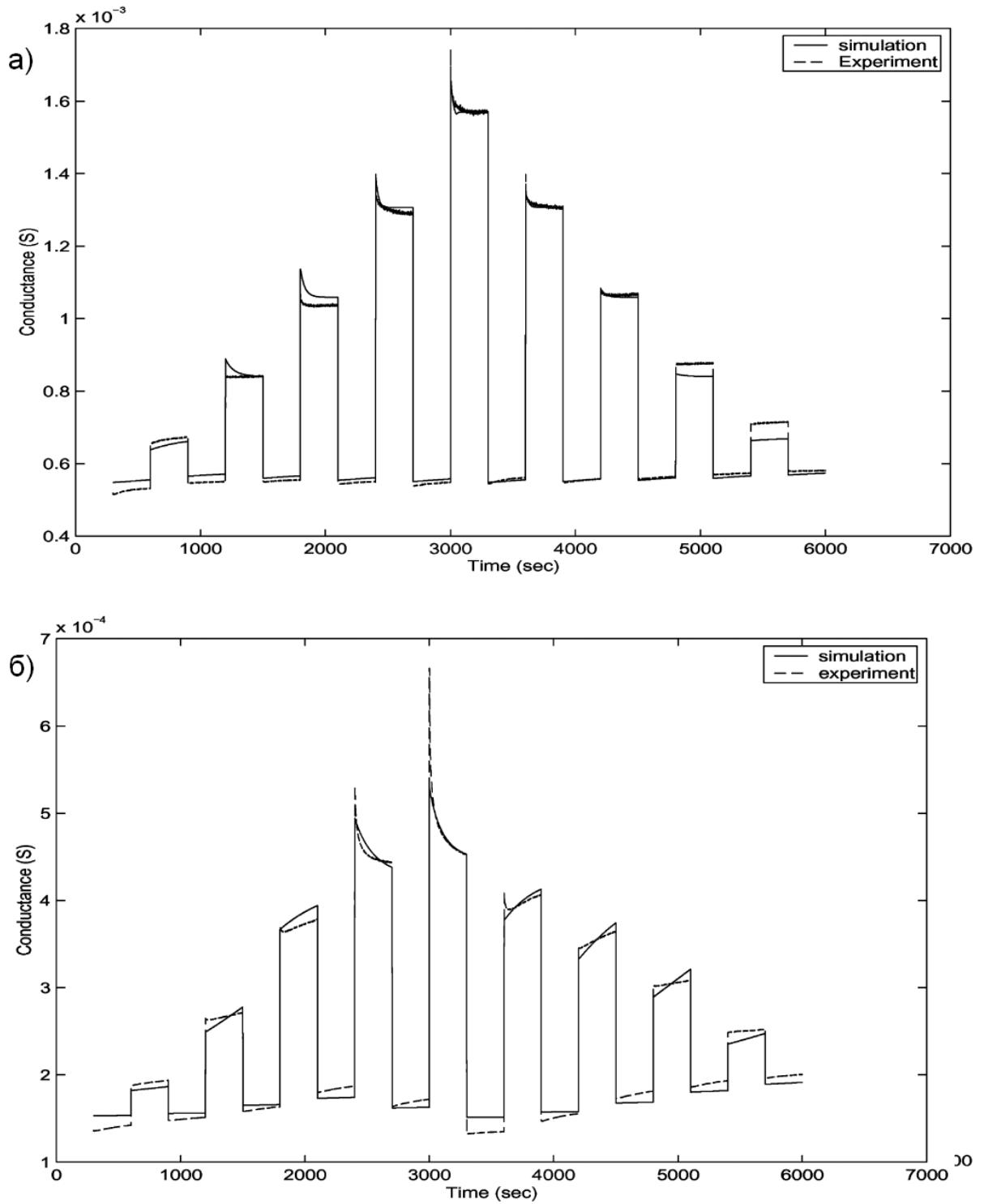


Рис. 1.7 Экспериментально измеренная зависимость проводимости газочувствительного слоя на основе SnO₂ от времени при ступенчатом изменении температуры и результаты её математического моделирования в атмосфере: а) аргона б) воздуха [140]

1.2. Структура и модификация поверхности оксидов металлов со структурой рутила

Элементарная ячейка диоксида олова содержит шесть атомов олова и четыре атома кислорода (Рис. 1.8 [163]).

Принято различать следующие характерные места адсорбции на поверхности SnO_2 : 6-ти координированное олово, 5-и координированное олово, вакансии мостикового кислорода, вакансии кислорода в плане [162].

Концентрация атомов олова, выходящих на поверхность (110), составляет 10^{19} м^{-2} , концентрация мест адсорбции кислорода будет иметь тот же порядок [25].

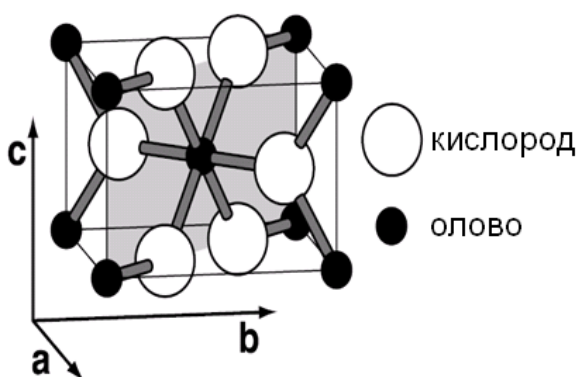


Рис. 1.8 Элементарная ячейка SnO_2 [163]

Поверхность SnO_2 может быть обеднена кислородом. В литературе рассматривают три состояния поверхности: окисленная (стехиометрическая), частично восстановленная (дефицит кислорода), полностью восстановленная (состав поверхности SnO). На Рис. 1.9 показаны характерные места адсорбции кислорода на частично и полностью восстановленной поверхности SnO_2 .

Состоянием поверхности диоксида олова можно управлять, например ионной бомбардировкой из плазмы, бомбардировкой высокоэнергетичными ионами, высокотемпературной обработкой в вакууме [164]. При обработке тонких плёнок в атмосфере водорода при температуре 400°C происходит полное восстановление поверхности, образуется металлическая фаза олова. При этом поверхность может быть вновь окислена до прежнего состояния при

400°C в атмосфере кислорода, но только если восстановление проводилось при температуре ниже 300°C [165].

С точки зрения адсорбции кислорода ориентация (110) оксида олова является наиболее выгодной. При этой ориентации расстояние между атомами олова на поверхности минимально и составляет порядка 3.1Å. Длина связи в молекуле кислорода составляет 1.2Å [166]. Поэтому, два катиона Sn (110) могут участвовать в закреплении молекулы кислорода.

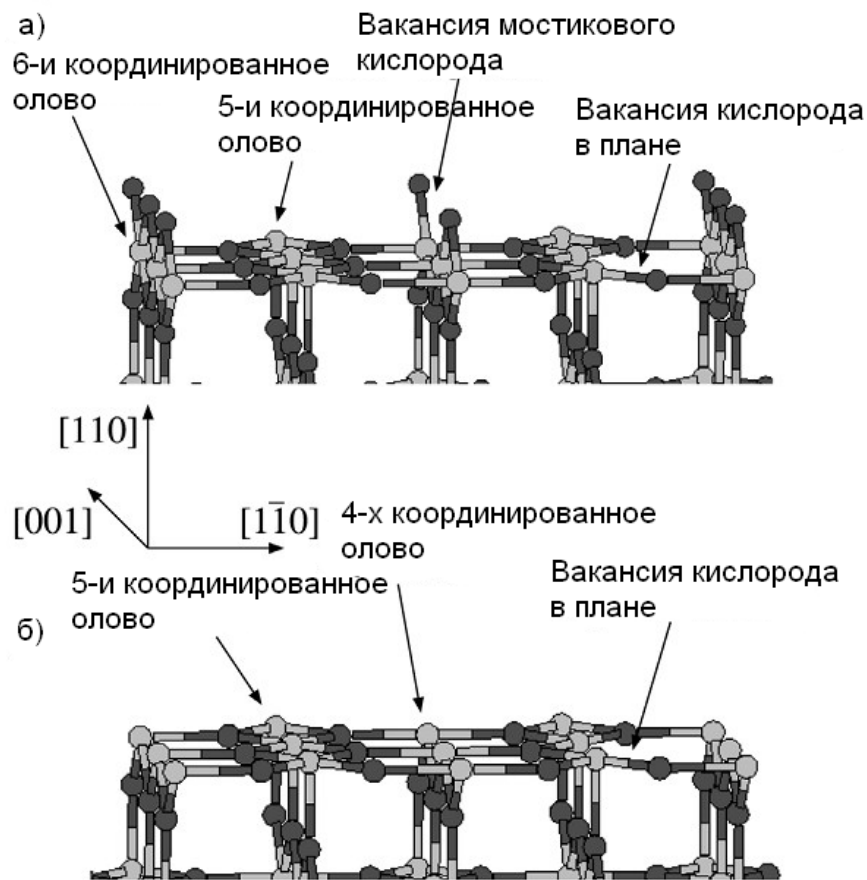


Рис. 1.9 Характерные центры адсорбции на: а) частично восстановленной поверхности; б) полностью восстановленной поверхности [162]

На Рис. 1.10 представлены возможные конфигурации адсорбции молекулярного кислорода на поверхность (110) оксида олова [166].

Вакансии кислорода в плане динамически неустойчивы. Энергетический барьер преобразования вакансии кислорода в плане в вакансию мостикового кислорода составляет менее 0.2 эВ [167]. Бивакансии кислорода в плане устойчивы и образование междуузельного катиона маловероятно. При

дефиците кислорода на поверхности возможно образование дефектов типа Sn_2O_2 . При высоких температурах возможна реконструкция поверхности 1×2 [167].

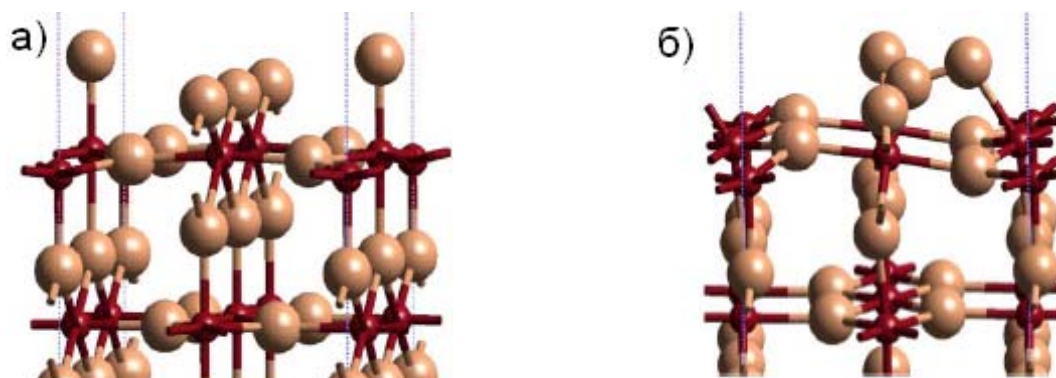


Рис. 1.10 Конфигурации адсорбции кислорода на стехиометрической поверхности оксида олова: а) заряженная поверхность, б) нейтральная поверхность [166]

На Рис. 1.11 показаны зависимости отношения атомов кислорода к атомам олова на поверхности оксида олова и поверхностной проводимости от температуры предварительного отжига образцов. Вакансии кислорода, которые могут диффундировать из объема к поверхности и обратно, играют важную роль.

В работе [168] с применением метода спектроскопии парамагнитного резонанса было показано:

- обработка 0.5% CO в аргоне при температурах 25-500°C приводит к увеличению количества заряженных вакансий кислорода в 5 раз;
- последующая обработка в сухом воздухе приводит к уменьшению количества вакансий кислорода.
- зависимость количества остаточных вакансий кислорода от температуры имеет максимум при температуре около 200°C.
- при температурах выше 400°C резонансный пик от заряженных вакансий кислорода пропадает;
- при обработке во влажном аргоне количество заряженных вакансий увеличивается с ростом температуры вплоть до 400°C, затем уменьшается.

- при обработке во влажной смеси 0.5% CO с аргоном возникают заряженные вакансии кислорода. При температуре обработки ниже 300°C образованные дефекты не взаимодействуют с кислородом при комнатной температуре. При температуре обработки выше 300°C выдержка в сухом воздухе при комнатной температуре приводит к образованию большого количества частиц однократно заряженного молекулярного кислорода.

- при нагреве выше 300°C количество вакансий кислорода не увеличивается, т.к. происходит диспропорционирование оксида олова:

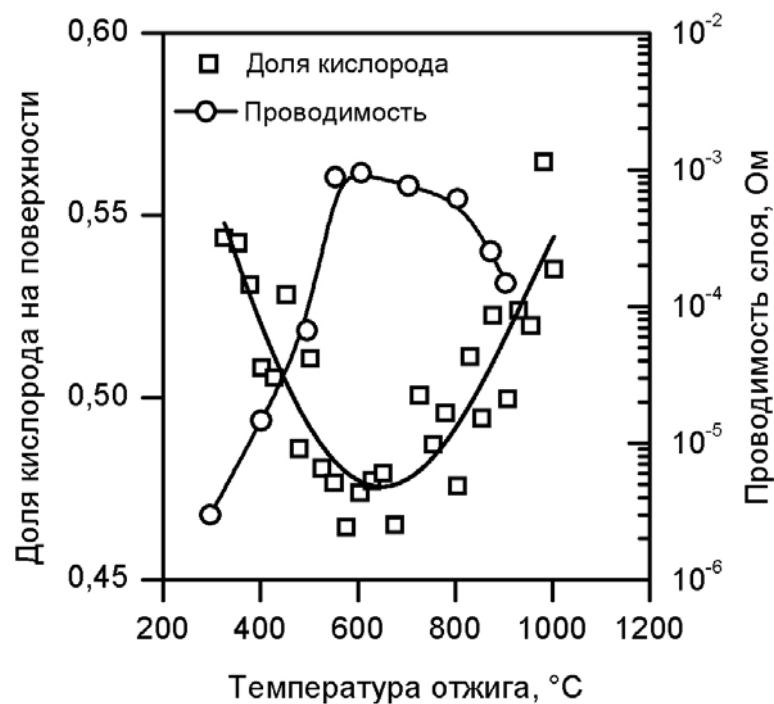


Рис. 1.11 Зависимость доли кислорода на поверхности и поверхностной проводимости от температуры отжига образцов SnO₂ [173]

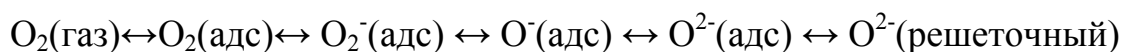
1.2.1. Адсорбция кислорода на поверхности диоксида олова

Адсорбция кислорода на поверхности SnO₂ имеет ключевое значение в механизме газочувствительности, т.к. общепринятой моделью газочувствительности является модуляция концентрации кислорода на поверхности при взаимодействии с окружающей средой [169]. Адсорбция

кислорода на поверхности оксидов металлов приводит к образованию отрицательно заряженного слоя и ведет к возрастанию сопротивления сенсора [45, 46, 61]. Действие газов-восстановителей сводится к химической реакции с адсорбированным кислородом с образованием продуктов реакции, десорбирующихся с поверхности. При этом в зону проводимости возвращается электрон, который был локализован на кислороде, проводимость сенсора повышается. Существует и другая гипотеза, в которой донорное действие связывают с адсорбцией молекулы газа на поверхности пленки с последующей ионизацией, т.е. переходом электрона в объем пленки [170].

Адсорбция кислорода на поверхности оксида олова ограничена вследствие образования изгиба энергетических зон вблизи поверхности [84]. Хемосорбция не может продолжаться, если уровень Ферми совпадает с наивысшим энергетическим уровнем поверхностных состояний. Таким образом, максимальное заполнение поверхности кислородом составляет порядка 10^{13} см^{-3} [171]. Ряд работ направлен на теоретический расчет изгиба зон [172 - 174]. Экспериментально было показано, что изгиб зон при адсорбции кислорода на поверхности нанокристаллического диоксида олова составляет 0.2 эВ [175].

В зависимости от температуры адсорбированный на поверхности кислород находится в различной форме: O_2^- , O^- и O^{2-} [25, 82, 176]. Переход из одной формы в другую можно записать в следующем виде [85]:



При этом в работе [177] было установлено, что реакционная способность кислорода в форме ионов O^- выше, чем в форме O_2^- [178]. Так при напуске угарного газа сигнал ЭПР от частиц O^- быстро исчезал, тогда как сигнал от частиц O_2^- оставался высоким.

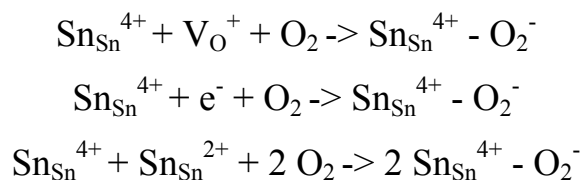
Исследования методом программируемой десорбции [179] на образцах порошков диоксида олова показали пики десорбции кислорода при температурах 100°C и 500°C и постоянное увеличение десорбции кислорода при температурах выше 600°C. При этом пики были чувствительны к

предыстории образцов. Так низкотемпературный пик наблюдался только, если температура предварительной обработки в атмосфере кислорода была ниже 150°C, и охлаждение до комнатной температуры производилось в атмосфере кислорода. Высокотемпературный пик наблюдался только тогда, когда адсорбция кислорода происходила при 400°C. На основе исследования спектров электрон спинового резонанса, был сделан вывод, что пик десорбции при низкой температуре соответствует O_2^- , а высокотемпературный - частицам O^- и O^{2-} . Рост десорбции кислорода при температурах выше 600°C связан с восстановлением поверхности оксида олова, т.е., с десорбцией решеточного кислорода.

Таким образом, показано, что при низких температурах (100-240°C) на поверхности SnO_2 преобладают ионы O_2^- , при более высоких (>300°C) O^- и O^{2-} [180 - 183].

Наряду с работами, посвященными исследованию хемосорбции кислорода на поверхности SnO_2 , существуют работы, в которых теория хемосорбции опровергается. Так в работе [31] указано противоречие между теорией ионсорбции и спектроскопическими исследованиями поверхности оксида олова во время работы сенсора. Показано отсутствие признаков нахождения ионов O_2^- , O^- , O^{2-} ионов.

Адсорбция кислорода на поверхности SnO_2 может происходить несколькими путями [168]:



На Рис. 1.12 и Рис. 1.13 представлены возможные конфигурации адсорбции молекулярного кислорода, полученные расчетом из первых принципов [162]. Условно, этим конфигурациям можно дать следующие названия: tilted geometry – «семафор»; twisted geometry – «скрещенные ноги»; straddled geometry – «шлагбаум».

Были предложены четыре различных типа центров адсорбции на поверхности диоксида олова: мостиковый кислород; два типа вакансий поверхностного кислорода; вакансия, мостикового кислорода [184].

Кислород и вода конкурируют за одни и те же места адсорбции на поверхности диоксида олова. Равновесное заполнение определяется температурой образца [185].

Расчеты из первых принципов показывают, что энергия десорбции кислорода сильно зависит от заполнения поверхности. На Рис. 1.14 представлены конфигурации для расчета и соответствующие им энергии десорбции [162].

В работе [186] показано, что заряд, локализуемый кислородом при адсорбции на поверхность SnO_2 , зависит от степени заполнения поверхности согласно следующему выражению:

$$n(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \cdot \arctg \left(\frac{\Omega + \xi \cdot \theta^{\frac{3}{2}} \cdot n}{\Gamma} \right), \quad (1.25)$$

$$\xi = 2 \cdot e^2 \cdot \lambda^2 \cdot N_{\text{ML}}^{\frac{3}{2}} \cdot A, \quad (1.26)$$

где $n(\theta)$ – число заполнения уровня сродства кислорода к электрону, Ω – энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми, ξ – константа дипольного отталкивания адатомов, 2λ – плечо поверхностного диполя, $A \approx 10$ – безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адсорбированных частиц, Γ – полуширина квазиуровня изолированного адатома, Θ – степень покрытия, N_{ML} – концентрация частиц.

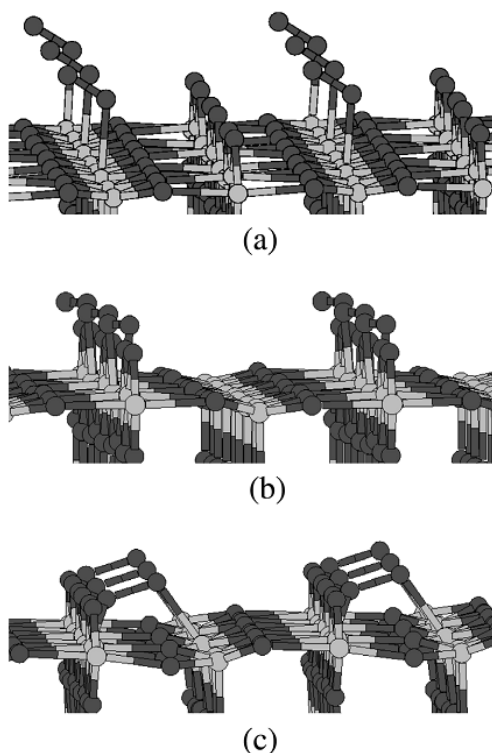


Рис. 1.12 Конфигурация адсорбции молекулярного кислорода на частично восстановленной поверхности (110) оксида олова; а) tilted geometry на пятикоординированном олове рядом с вакансией мостикового кислорода; б) twisted geometry на местах мостиков; в) straddled geometry [162]

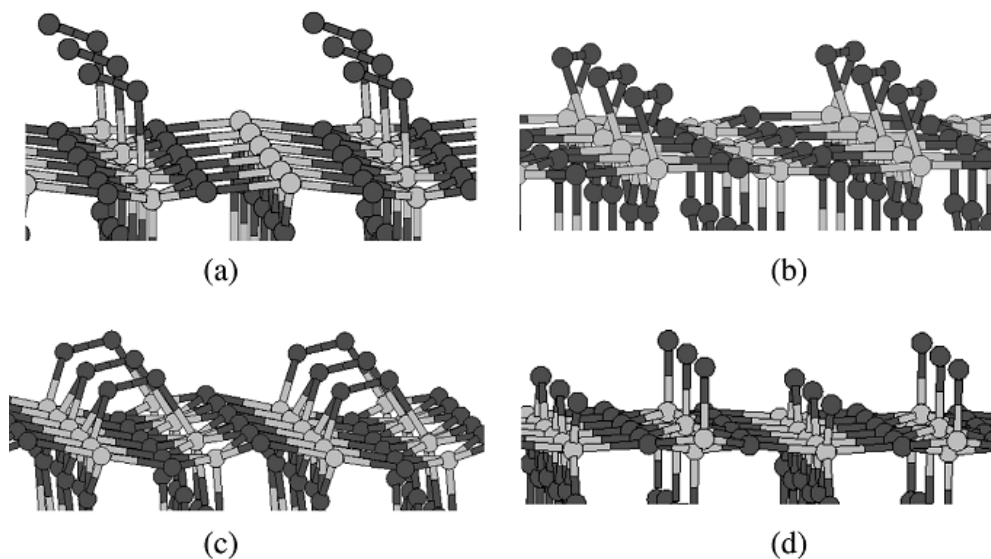


Рис. 1.13 Конфигурация адсорбции молекулярного кислорода на поверхности (110) оксида олова: а) tilted geometry на пятикоординированном олове; б) twisted geometry на местах мостикового кислорода; в) straddled geometry; д) диссоциативная адсорбция [162]

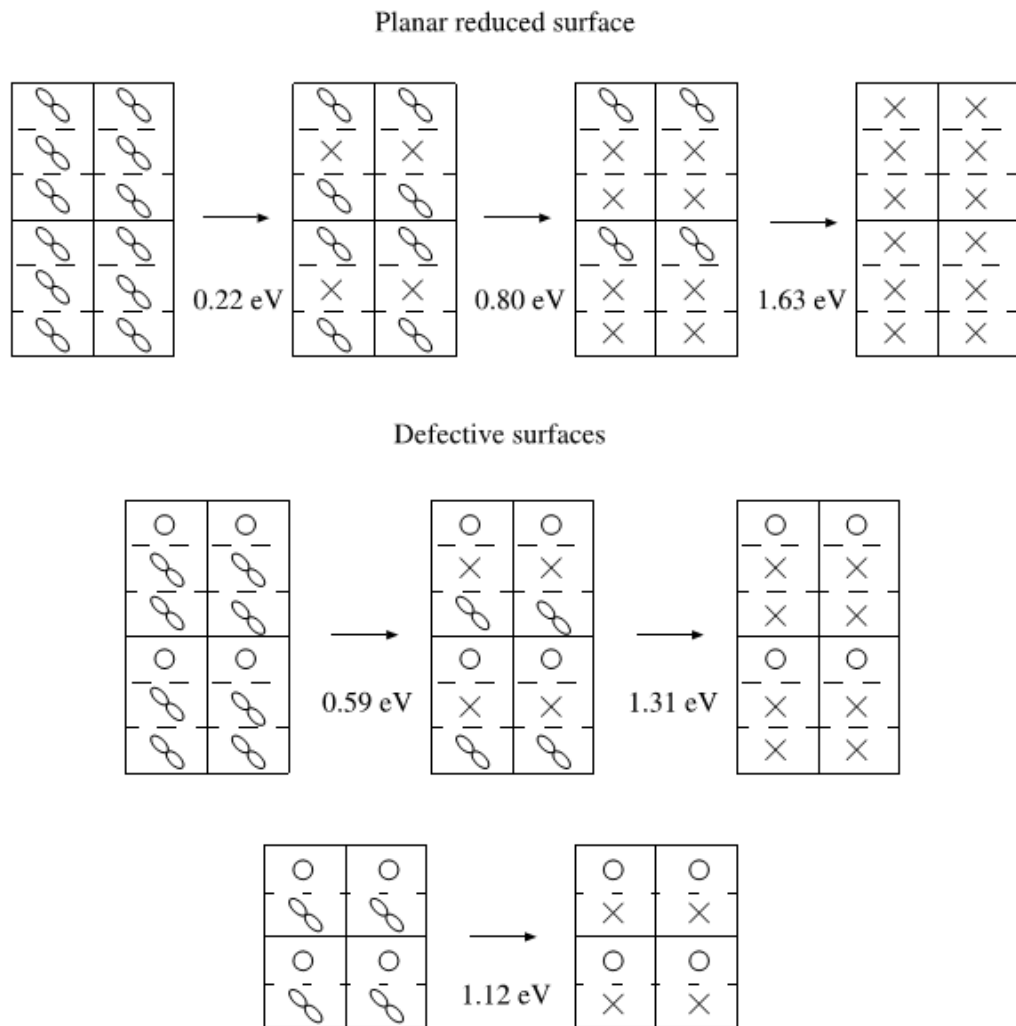


Рис. 1.14 Расчетные энергии десорбции молекулярного кислорода, находящегося в *twisted* конфигурации. Восьмерками показаны молекулы кислорода, кружками – мостиковый кислород, крестиками – вакансии мостикового кислорода [162]

1.2.2. Влияние влажности на проводимость слоев диоксида олова

Поведение газочувствительных слоев в атмосфере, в которой одновременно присутствует кислород и пары воды, является крайне сложным, в литературе отсутствует очевидная простая интерпретация такому поведению [142].

Известно, что вода оказывает на полупроводниковые сенсоры газа тоже влияние, что и газ-восстановитель, т.е., повышает проводимость сенсора.

Каталитическая активность SnO_2 также зависит от влажности окружающей среды [25].

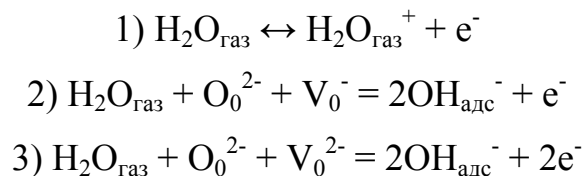
Влияние паров воды на работу сенсоров газов, как правило, является негативным фактором, затрудняющим определение концентрации детектируемого газа. Зачастую, чтобы учесть влияние паров воды, в измерительную систему добавляют независимый измеритель влажности и учитывают его показания при определении концентрации целевого газа [187].

Молекулярная вода на поверхности SnO_2 при температурах 60-100°C находится в хемосорбированной форме. Основой для такого предположения являются следующие факты [148]:

1. высокая энергия активации десорбции ($E_{\text{дес}} = 0,5-0,6$ эВ);
2. большое время достижения равновесной проводимости при комнатной температуре ($t > 3$ часов);
3. только в случае хемосорбции реально возможен электронный обмен между адсорбированными молекулами и объемом полупроводника и, как результат, изменение проводимости.

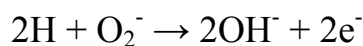
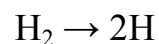
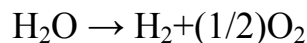
В литературе обсуждаются несколько механизмов влияния паров воды на электрофизические свойства полупроводниковых слоев [79 – 81]. Показано, что мостиковый кислород играет важную роль в диссоциативной адсорбции воды на поверхности диоксида олова [188].

Наиболее часто рассматривают следующие механизмы взаимодействия паров воды со SnO_2 [189, 192]:



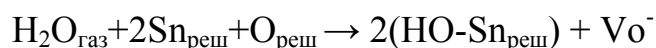
Термогравиметрический анализ показывает, что вода десорбируется при температуре порядка 100°C, поэтому первый механизм не участвует в работе сенсоров газа т.к. они работают при более высоких температурах. Второй и третий механизмы также под сомнением, т.к. маловероятно взаимодействие недиссоциировавшей воды с вакансией кислорода в присутствии

хемосорбированных O^- и O^{2-} частиц [189]. Более вероятным кажется механизм взаимодействия продуктов диссоциации воды с хемосорбированным кислородом, чем с вакансиями кислорода. Схема диссоциативной адсорбции воды на поверхности SnO_2 представлена ниже:



Данная схема проиллюстрирована на Рис. 1.15 [161]. Предполагается, что центры адсорбции заняты хемосорбированным кислородом O^{2-} . Данные центры являются катализатором диссоциации воды на атомарный кислород и молекулярный водород. Молекула водорода, в свою очередь, распадается на два атома водорода, которые взаимодействуют с частицами хемосорбированного кислорода, образуя гидроксильные группы OH^- . При этом высвобождаются два электрона, которые переходят в зону проводимости и повышают проводимость образца. Такой механизм объясняет повышение проводимости образца SnO_2 без привлечения вакансий кислорода.

Еще один механизм взаимодействия можно представить в следующем виде [192]:



В этом случае происходит генерация вакансий кислорода на поверхности, которые могут являться местами адсорбции для кислорода. Таким образом, влажность окружающей среды может повышать отклик к газам-восстановителям за счет увеличения доли хемосорбированного кислорода. Однако при высоких концентрациях гидроксильных групп на поверхности вода начинает конкурировать с кислородом за места адсорбции, что приводит к уменьшению отклика к газам-восстановителям [137, 190 - 192].

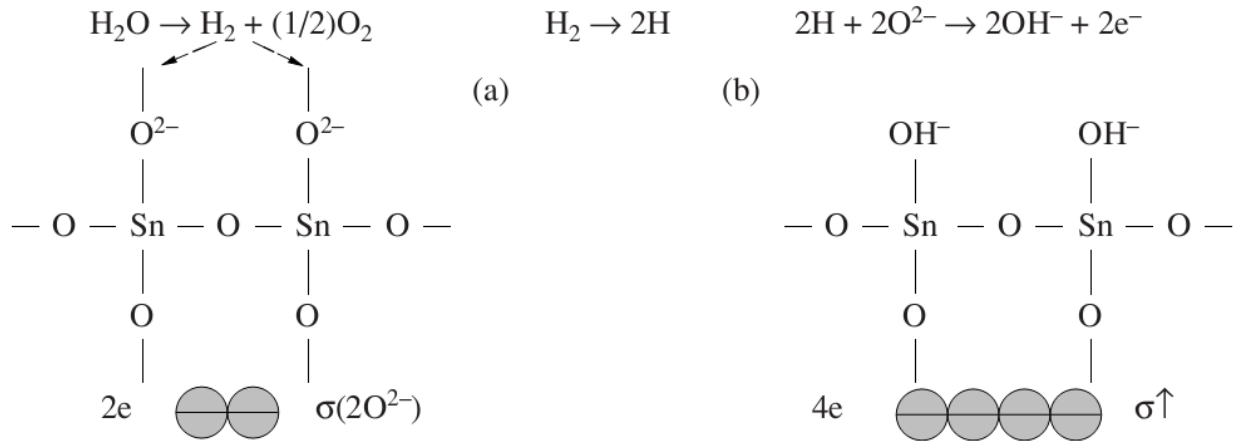


Рис. 1.15 Схема диссоциации молекул воды и образования гидроксильных групп [161]

В работе [168] показано, что при рабочей температуре сенсора выше 300°C исчезают остаточные явления, вызванные экспозицией сенсора в атмосфере с высокой влажностью. При температурах выше $450\text{-}500^\circ\text{C}$ влияние влажности на отклик газового сенсора минимально [161]. Но гидроксильные группы остаются на поверхности диоксида олова вплоть до 600°C .

Термоциклирование газочувствительного слоя позволяет управлять степенью заполнения поверхности водой и продуктами её диссоциации. В зависимости от диапазона термоциклирования и атмосферы, в которой оно проводится, возможно, либо гидроксילирование, либо дегидроксילирование поверхности [193].

Время релаксации после воздействия паров воды может составлять до нескольких часов [25]. Легирование SnO_2 в ряде случаев позволяет существенно снизить время релаксации [189].

Наличие паров воды в атмосфере может определять механизм газочувствительности сенсоров. Так при высокой влажности преимущественным механизмом взаимодействия водорода со SnO_2 , легированного благородными металлами, является взаимодействие с гидроксильными группами [194].

1.2.3. Влияние размеров кристаллитов на величину газочувствительности пленок диоксида олова

Вопросу управления размером зерна газочувствительного слоя, а также вопросу влияния размера кристаллитов на газочувствительные свойства сенсоров посвящено множество работ [33, 119, 195 - 207].

Размером зерна можно управлять выбором технологических параметров синтеза газочувствительного слоя. К методам, которые позволяют наиболее легко и в широких пределах управлять размером кристаллитов, относятся, например, золь-гель и CVD методы.

В работе [208] CVD методом были получены образцы с размером кристаллитов от 5 до 25 нм. Размер кристаллитов определялся температурой синтеза слоя. Исследование зависимости проводимости от размера зерна показали, что максимальная проводимость наблюдается для образцов, полученных при температуре 500°C. Данной температуре синтеза соответствует размер зерна, равный 7 нм. Возрастание проводимости при увеличении размера зерна объясняется тем, что обедненный слой становится меньше половины зерна, т.е., внутри зерна возникает проводящий канал. Уменьшение проводимости при увеличении размера зерна выше 7 нм объясняется тем, что для получения пленок с таким размером зерна требуется более высокая температура синтеза. Это приводит к уменьшению концентрации вакансий кислорода в объеме зерен, являющихся донорами.

Для тонких пленок, толщина которых сопоставима с длиной Дебая, наблюдается увеличение чувствительности при уменьшении толщины. В работе [195] показано, что газочувствительность слоев возрастает при уменьшении толщины вплоть до 2.6 нм. При дальнейшем уменьшении толщины газочувствительность снижается. Данный эффект возможно связан с возрастанием сопротивления газочувствительного слоя за счет уменьшения подвижности в слое и нарушения его связности.

Для газочувствительных слоев, состоящих из зерен со средним размером 6 нм, было показано, что подвижность электронов на два порядка ниже, чем в

толстых пленках. При этом величина подвижности не зависит от температуры, но находится в сильной зависимости от состава окружающей среды [197].

Как правило, для получения высокой газочувствительности после синтеза оксидных газочувствительных слоев необходим их высокотемпературный отжиг в атмосфере кислорода. К тому же твердотельные газовые сенсоры, как правило, работают при высокой температуре. Оба этих вида тепловых воздействий приводят к увеличению размера кристаллитов. В работе [198] показана кинетика изменения размера кристаллитов (Рис. 1.16). Из рисунка видно, что размер зерна во время отжига быстро увеличивается только в начальный период времени. Далее размер зерна слабо меняется от времени отжига. Из этого можно сделать вывод, что каждой температуре отжига соответствует определенный размер зерна (Рис. 1.17).

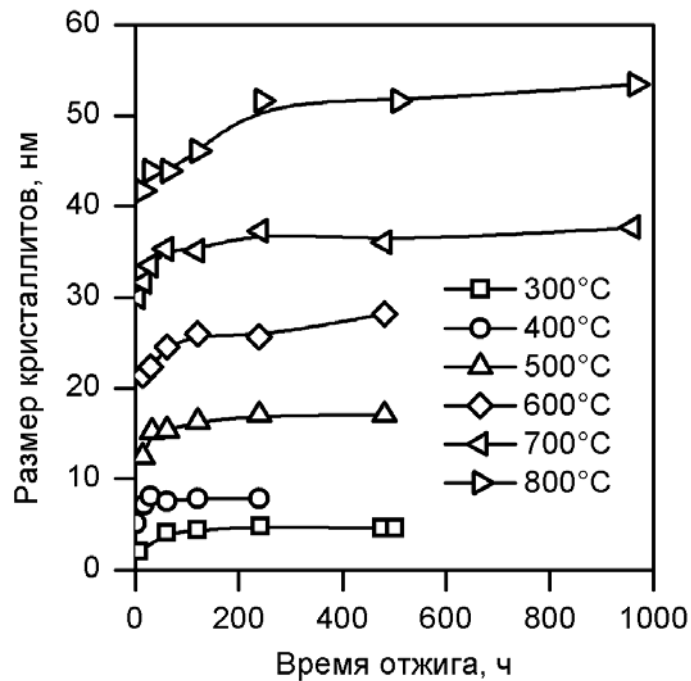


Рис. 1.16 Зависимость размера зерна от времени отжига при различных температурах [198]

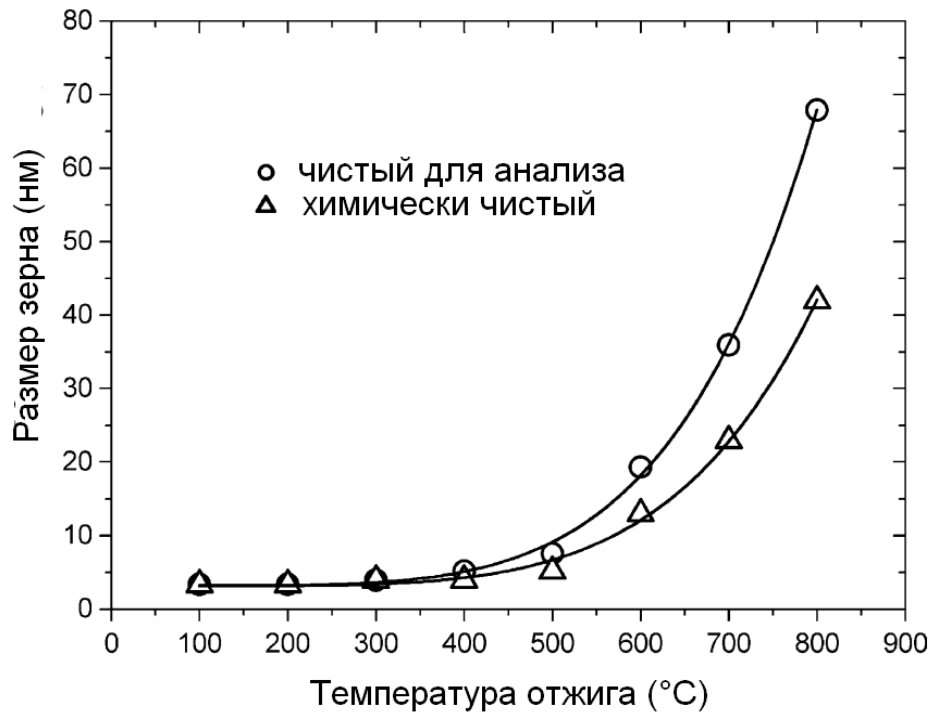


Рис. 1.17 Зависимость размера зерна после 4 ч. отжига от температуры отжига для слоев, полученных из реагентов разной степени чистоты [198]

Размером кристаллитов, получаемых после отжига, можно управлять, вводя дополнительные легирующие элементы (Рис. 1.18). Например, введение добавок La, Ba, P снижает конечный размер кристаллитов, тогда как введение CaO приводит к увеличению размера зерна. При этом следует учесть, что введение дополнительных примесей также влияет на концентрацию свободных носителей заряда, а значит, влияет на длину Дебая в пленке. Именно соотношение между длиной Дебая и размером кристаллитов является критерием малости зерна.

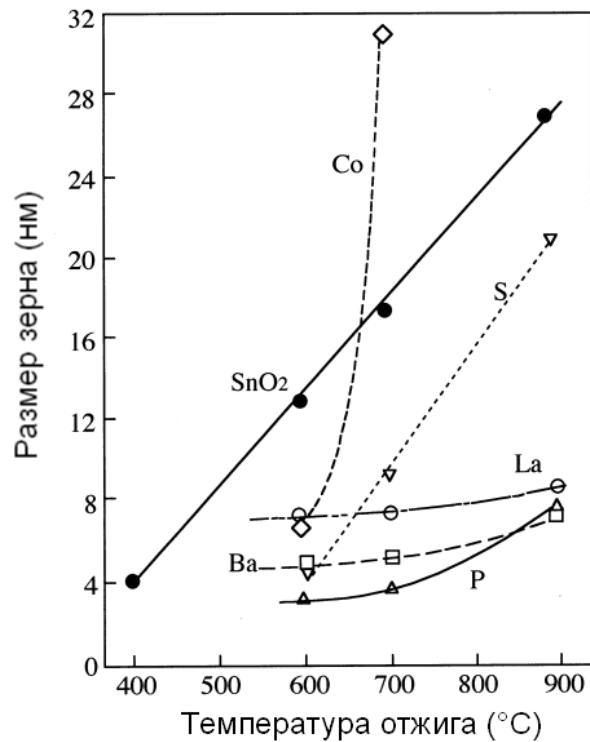


Рис. 1.18 Влияние легирования SnO₂ на зависимость размера зерна от температуры отжига [209]

В работе [212] показано, что при уменьшении размера зерна в диапазоне 8-54 нм происходит уменьшение температуры, при которой наблюдается максимум чувствительности к водороду. Это можно объяснить увеличением доли активного кислорода на поверхности из-за уменьшения энергии адсорбции кислорода, вызванным уменьшением размера кристаллитов.

Когда размер кристаллитов, из которых состоит газочувствительный слой, много больше, чем длина Дебая, то проводимость определяется преодолением свободными электронами потенциальных барьеров на границе зерен. Из этого можно сделать вывод, что для слоев, в которых размер зерен много больше длины Дебая, газочувствительность не должна зависеть от размера зерна [25].

При уменьшении размера зерна, когда он становится сравнимым, но большим, чем длина Дебая, происходит проникновение обедненного слоя внутрь зерна. Поэтому при уменьшении размера зерна проводимость становится более чувствительной к зарядовому состоянию поверхности. Т.е., в

этом случае при уменьшении размера зерна должно происходить увеличение газочувствительности сенсора [213]. Также, уменьшение размера зерна приводит к увеличению удельной площади поверхности, при этом адсорбция в большей степени влияет на объемные свойства [51, 210, 211]. На Рис. 1.19 показана зависимость между размером зерна и газочувствительностью сенсора к H_2 и CO [212].

Увеличение газочувствительности при уменьшении размера зерна можно объяснить тем, что длина Дебая становится сравнима с размером зерна. Таким образом, высокую чувствительность можно получить либо уменьшением размера зерен, либо увеличением длины Дебая, изменяя уровень легирования слоя [213].

Размер кристаллитов влияет на физические свойства пленок. Например, оптическая ширина запрещенной зоны, измеренная в тонкой пленке SnO_2 имеющей мелкозернистую структуру (11-19 нм), существенно отличается от ширины запрещенной зоны монокристаллов SnO_2 (3.54 эВ) и составляет порядка 3 эВ [105], что объясняется как нестехиометрическим составом пленки, так и наличием хвостов состояний зон, вызванных высокой дефектностью пленки.

В работе [214] с помощью Рамановской спектроскопии нанокристаллических пленок оксида олова показано, что при уменьшении размера зерна возрастает концентрация вакансий кислорода в плане.

Существует ряд не решенных проблем, связанных с нанокристаллическими оксидными сенсорами газа [25]. Во-первых, нанокристаллические сенсоры газа с размером кристаллита менее, чем ~ 10 нм, не стабильны из-за роста зерна во время длительной работы при повышенной температуре. Легирование оксидом другого металла способно снизить тенденцию к увеличению размера зерна и повысить чувствительность. Во-вторых, время отклика для нанокристаллических слоев SnO_2 возрастает при уменьшении размеров зерна [215, 216]. Как следует из работы [217] время отклика сенсора газа на основе SnO_2 минимально при размере зерна ~ 10 нм. В-

третьих, селективность нанокристаллических газовых сенсоров остаётся главной проблемой, требующей решения.

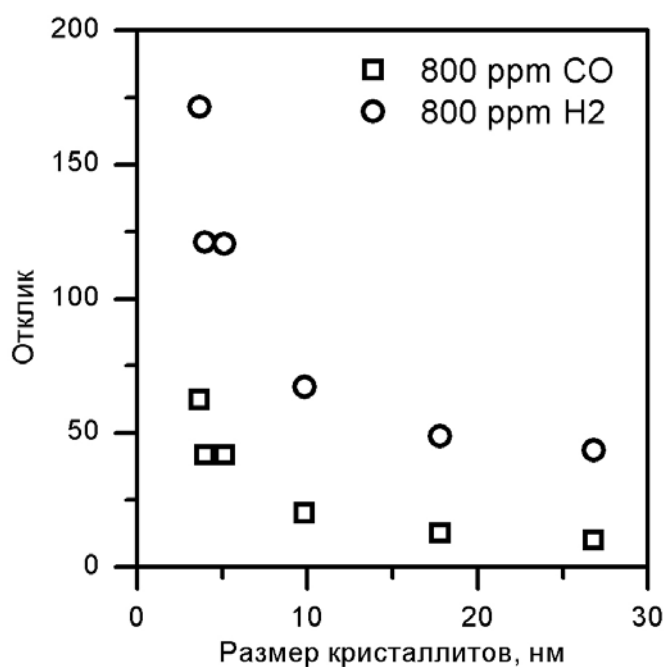


Рис. 1.19 Зависимость отклика образцов SnO_2 к воздействию H_2 и CO от размера кристаллитов. [212]

1.3. Математическое моделирование газочувствительных свойств слоев на основе диоксида олова

В литературе большое количество работ посвящено разработке математических моделей, описывающих газочувствительные свойства сенсоров.

Модели делятся на феноменологические и учитывающие микроскопические процессы. В ряде случаев математическое моделирование применяется для улучшения потребительских качеств сенсоров, например, исключение влияния влажности, учет дрейфа, снижение времени реакции за счет обработки начальной стадии отклика. С другой стороны, математическое моделирование используется для улучшения понимания механизмов газочувствительности [49].

Основные усилия направлены на математическое моделирование отклика сенсора на воздействие газа, кинетики переходных процессов, температурной зависимости проводимости.

В работах [218, 219] рассмотрена модель, описывающая отклик проводимости при модуляции температуры сенсора. При построении модели используется механизм барьеров Шоттки. Адсорбция кислорода предполагается только в атомарной форме. Считается, что все доноры ионизованы. Лимитирующим процессом предполагается процесс хемосорбции. Считается, что доля ионизированного кислорода мала по отношению к доле нейтрального кислорода. Восстанавливающий газ взаимодействует с атомарным заряженным кислородом, продукты реакции десорбируются в нейтральном состоянии. Концентрация газа-восстановителя мала по отношению к концентрации кислорода. Влажность окружающей среды считается равной нулю. Конечная модель содержит 10 параметров, в случае отсутствия газа-восстановителя количество параметров снижается до 6. Результаты применения данной модели к экспериментальным данным приведены в работе [220]. Модель была опробована на коммерческих сенсорах TGS. Были представлены результаты температурной зависимости проводимости в сухом воздухе, азоте, и угарном газе концентрацией 200 и 400 ppm. В работе [221] данная модель дополняется учетом внутренних поверхностных состояний.

В работе [222] на основании предположения о наличии барьеров Шоттки на границе зерен поликристаллической пленки SnO_2 построена математическая модель отклика сенсора к водороду. В модели реализованы представления о диссоциации водорода при взаимодействии с островками платины на поверхности и дальнейшем взаимодействии атомарного водорода с хемосорбированным кислородом. В модели учтена зависимость отклика к водороду от абсолютной влажности. При этом адсорбция воды учтена в диссоциативной форме. Рассмотрен механизм генерации вакансий кислорода при взаимодействии продуктов диссоциации с решеточным кислородом.

В работе [223] представлена математическая модель, описывающая распределение потенциала внутри пластинчатых зерен оксида олова при адсорбции на поверхности кислорода. При этом рассмотрена диффузия вакансий кислорода в объеме.

В работе [224] предложена математическая модель газовой чувствительности гетероструктур на основе SnO_2/Si .

Моделирование кинетики адсорбции, диссоциации и десорбции кислорода на поверхности SnO_2 методом Монте-Карло было проведено в работе [225]. Рассмотрены температурная зависимость равновесного заполнения мест адсорбции различными формами кислорода, переходные процессы при изменении температуры. В модели учтены атомы «мостикового» решётчного кислорода на поверхности.

1.4. Применение тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова в системах распознавания газо-воздушных смесей

На сегодняшний момент основной технологией производства коммерческих сенсоров является керамическая технология [45, 83, 226].

В последние десятилетия ведется разработка мультисенсорных микросистем, работающих по принципу обоняния млекопитающих – регистрируются сигналы от набора неселективных сенсоров и обрабатываются с помощью методов распознавания образов. Такие микросистемы являются основой для создания нового класса миниатюрных и экономичных аналитических устройств – приборов типа «электронный нос» [62, 227, 228]. Микросистемы распознавания запахов могут найти широкое применение во многих областях техники. Например, в системах управления технологическими процессами и контроля качества продукции, в противопожарных системах с возможностью записи истории возгорания и предупреждения пожаров, в качестве ядра индивидуального центра ранней медицинской диагностики на основе мобильных телефонов и т.д. [64]. Создание микросистем распознавания запахов позволит выйти на новый качественный уровень управления

процессами горения, транспортировки и переработки энергоносителей, топливными технологиями, генерацией электричества, передачей, преобразованием и хранением тепла [229 - 232].

Мультисенсорные системы типа «электронный нос» могут быть созданы на основе сенсоров, чувствительных к широкому спектру газов [233], причем одной их наиболее перспективных технологий является формирование мультисенсорной микросистемы в едином технологическом процессе. В качестве отклика отдельного сегмента мультисенсорной системы обычно используют отношение изменения проводимости активного слоя в газо-воздушной пробе к ее величине в чистом воздухе [69]. Однако зависимость отклика сенсора одновременно от количества и сорта примеси в воздухе не позволяет разделить их вклад в изменение проводимости активного слоя сенсора. Поэтому для калибровки сенсорных матриц требуется трудоемкий процесс «обучения», в ходе которого проводится большое число измерений отклика мультисенсорной микросистемы на различные составы и концентрации газо-воздушных смесей, что увеличивает стоимость и ограничивает применение таких систем.

Как правило, для распознавания газов используют матрицы сенсоров с некоррелированными откликами. Однако в работе [234] показана принципиальная возможность распознавания запахов с помощью одного сенсора, работающего в режиме модуляции температуры.

В качестве сигнала, получаемого с газовых сенсоров, используют различные величины. Это может быть сопротивление сенсора на постоянном токе, на переменном токе, а также различные характеристики сенсора, например, вольтамперная характеристика, температурная зависимость сопротивления и т.д. [136].

Проблемой сенсоров на основе оксидов металлов является низкая селективность. Существуют разные подходы к повышению селективности сенсоров: выбор рабочей температуры и режима модуляции температуры; легирование чувствительного слоя добавками, увеличивающими

специфичность химических реакций на поверхности; применение мультисенсорных систем, содержащих сенсоры с разной чувствительностью к разным газам. Еще одним подходом к увеличению селективности является применение фильтров, которые изменяют состав газовой смеси, достигающей поверхности чувствительного слоя [235].

Другим направлением поисков является повышение чувствительности сенсоров. Так, для медицинского применения – обнаружения следов кетонов в выдохе человека, требуются сенсоры с откликом к 0,1 ppm ацетона [236], тогда как коммерческие сенсоры чувствительны к парам ацетона с концентрацией выше 50 ppm [237].

Одним из способов повышения чувствительности является применение сенсоров на основе наноструктур. Наноструктурированные материалы имеют высокое отношение поверхность/объем и как следствие сильнее изменяют свои свойства при адсорбции на поверхности. Также применение указанных материалов зачастую позволяет снизить рабочую температуру сенсора вплоть до комнатной. Однако им присущи и недостатки. Как правило, такие сенсоры имеют большое время восстановления после воздействия газа, либо требуют специальных мер для восстановления, например, облучения ультрафиолетовым светом, нагрева, продувки инертным газом [48].

Чувствительность сенсоров на основе диоксида олова зависит от рабочей температуры. Увеличение температуры приводит к повышению чувствительности вплоть до температуры максимума чувствительности, далее чувствительность снижается. На положение максимума влияют размер кристаллитов, примеси, сорт детектируемого газа [47].

Много внимания в литературе уделено работе сенсора газа в режиме модуляции температуры. Используются несколько режимов модуляции температуры сенсора:

- нагрев до стационарного состояния с последующим отключением нагрева и охлаждением по гиперболическому закону;
- импульсный нагрев малоинерционного сенсора;

- нагрев с постоянной скоростью;
- синусоидальная модуляция температуры [169].

Применение термоциклирования в виде синусоидальной модуляции температуры сенсора позволяет улучшить распознавательную способность [238] и уменьшить вредное влияние влажности анализируемой пробы на распознавание [239].

Основные результаты и выводы

Диоксид олова является модельным материалом для исследования газочувствительности металлоксидных сенсоров газов.

Переход к нанокристаллическим слоям диоксида олова позволяет улучшить ряд характеристик газовых сенсоров на их основе. Однако при этом может ухудшаться стабильность слоев и характерное время отклика.

Исследование температурной зависимости проводимости газочувствительного слоя является чувствительным инструментом исследования процессов, происходящих при адсорбции газов на поверхность газочувствительного материала из окружающей среды.

Важную роль в работе металлоксидных газовых сенсоров играет адсорбция кислорода на поверхности. Кислород может адсорбироваться на поверхности в различных формах, различающихся зарядом.

Влажность окружающей среды влияет на свойства газочувствительных сенсоров. Действие паров воды аналогично действию донорных газов. Частицы воды и кислорода могут конкурировать за одни и те же центры адсорбции.

2. Методика эксперимента и образцы

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [240 – 242].

2.1. Получение пленок диоксида олова

Формирование покрытий осуществлялось методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления диэлектрической мишени, реализованным в вакуумной камере установки типа ORION-40T (VacTec, Южная Корея). Мишень представляла собой диск из прессованного порошка SnO_2 , содержащего 2% примеси CuO . Напыление производилось в атмосфере аргона с добавлением кислорода с соотношением потоков 3:1. В качестве подложек использовались поликоровые пластины и пластины из монокристаллического кремния с размерами $10 \times 4 \times 1$ мм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 60 мм.

Перед напылением газочувствительной плёнки на поликоровых подложках были сформированы параллельные металлические контакты методом высокочастотного магнетронного распыления мишени из стали 95X18. Толщина контактов составляла порядка 2 мкм. Зазор между контактами составлял 1,3 мм.

Для контроля и изучения полученных покрытий использовался электронный растровый микроскоп высокого разрешения Mira II LMU (Tescan, Чехословакия).

На Рис. 2.1 представлена микрофотография поверхности полученного покрытия. Видно, что кристаллиты равномерно и плотно распределены по поверхности подложки. На Рис. 2.3 показан скол той же плёнки. Из рисунка видно, что покрытие состоит из вертикально ориентированных зерен, разделенных призматическими открытыми порами, ориентированными перпендикулярно подложке.

Можно предложить следующий механизм формирования зерен. На первом этапе происходит формирование зародышей. Характерный размер зародыша составляет порядка 50 нм (Рис. 2.2). Далее происходит постепенное увеличение диаметра зерна и при толщине покрытия порядка 200 нм размер зерна составляет порядка 250 нм. Дальнейший рост происходит без увеличения диаметра зерен (Рис. 2.3). Это, по-видимому, обусловлено ухудшением условий подвода материала к поверхности роста боковых граней в условиях близкого расположения соседних кристаллитов. Основываясь на таком механизме роста, можно предположить, что размер зерна определяется плотностью формирования зародышей на первом этапе роста зерен.

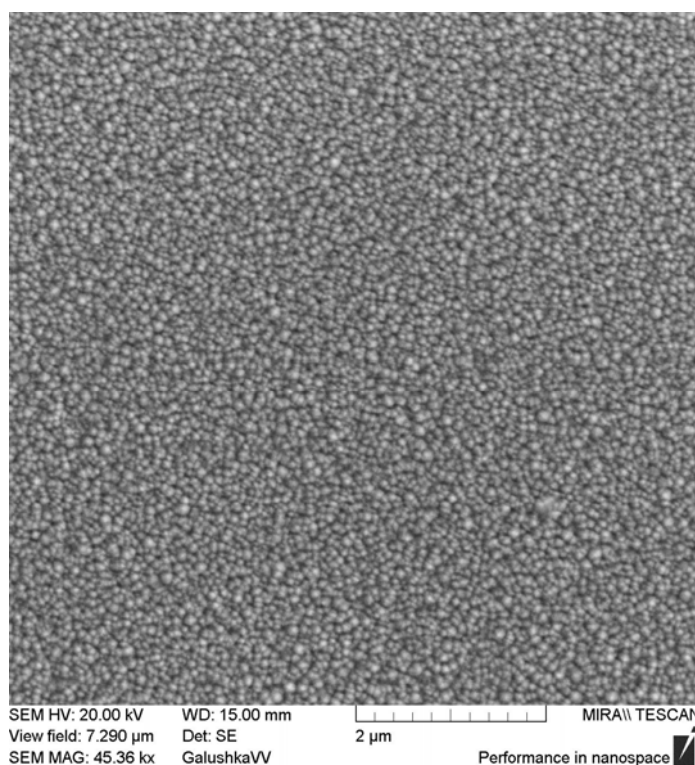


Рис. 2.1 Изображение поверхности пленки диоксида олова, полученное с помощью электронного микроскопа

Известно, что элементарные процессы, протекающие на поверхности при образовании покрытий, в значительной степени зависят от условий и режимов формирования тонкопленочной системы. Таким образом, на плотность зародышеобразования можно влиять, варьируя параметры технологического процесса.

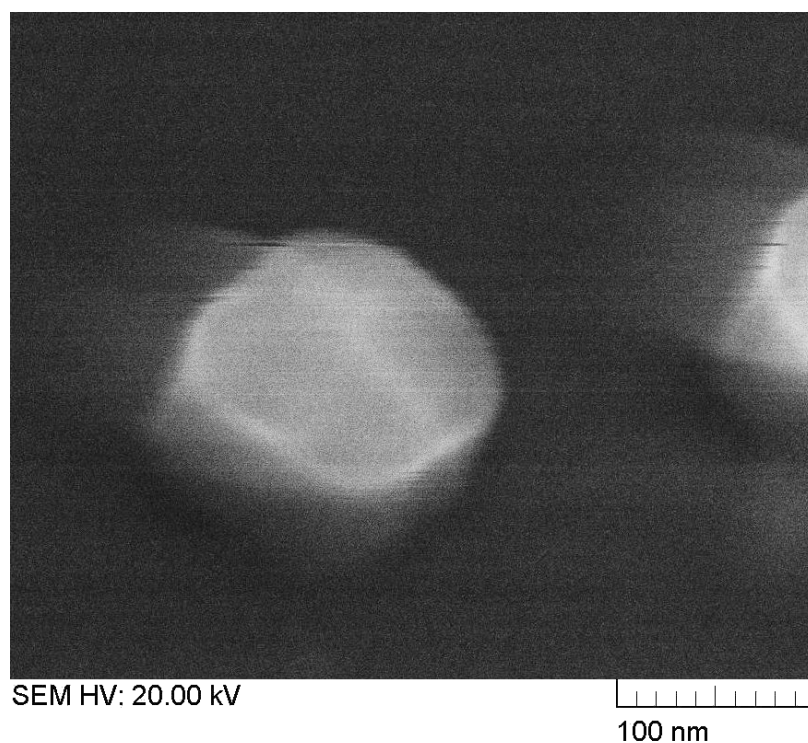


Рис. 2.2 Изображение отдельного зародыша пленки диоксида олова, полученное с помощью электронного микроскопа

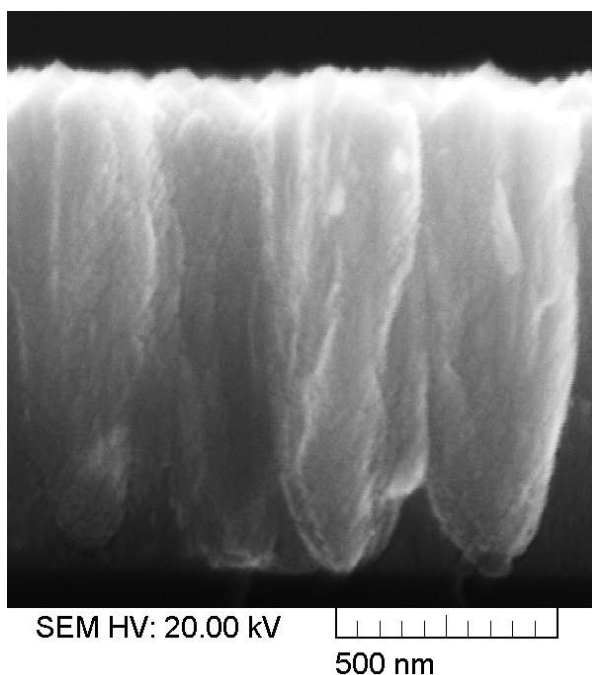


Рис. 2.3 Изображение скола пленки диоксида олова, полученное с помощью электронного микроскопа

Давление в вакуумной камере и подводимая к магнетрону мощность являются одними из определяющих параметров при формировании зародышей. Давление, в первую очередь, влияет на поток материала с мишени на подложку.

Увеличение давления, с одной стороны, увеличивает плотность бомбардировки мишени ионами аргона и приводит к увеличению потока распыленного материала, с другой стороны, затрудняет доставку материала от мишени до подложки. Увеличение мощности ВЧ разряда приводит к увеличению энергии бомбардировки мишени, т.е. увеличению потока распыляемого вещества.

Методом зонда Ленгмюра были определены потенциал плавающей поверхности и потенциал плазмы в зависимости от давления и мощности разряда. Измерения проводились согласно схеме приведенной на Рис. 2.4.

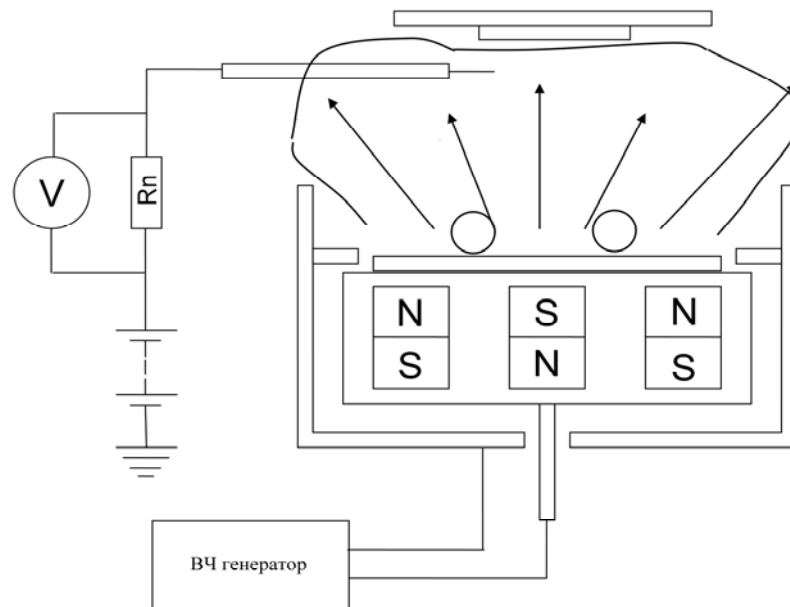


Рис. 2.4 Схема измерения вольтамперной характеристики зонда Ленгмюра

Пленки выращивались на электрически изолированной поверхности, это позволяло избежать возникновения электрических пробоев растущей пленки в результате возникновения сильного электрического поля между заземленной подложкой и заряженной поверхностью пленки. Поэтому энергия бомбардировки поверхности пленки заряженными частицами из плазмы определяется разностью между потенциалом плазмы и плавающим потенциалом.

Согласно полученным результатам (Рис. 2.5 и Рис. 2.6) мощность слабо влияет на энергию бомбардировки подложки, увеличение давления приводит к уменьшению энергии бомбардировки.

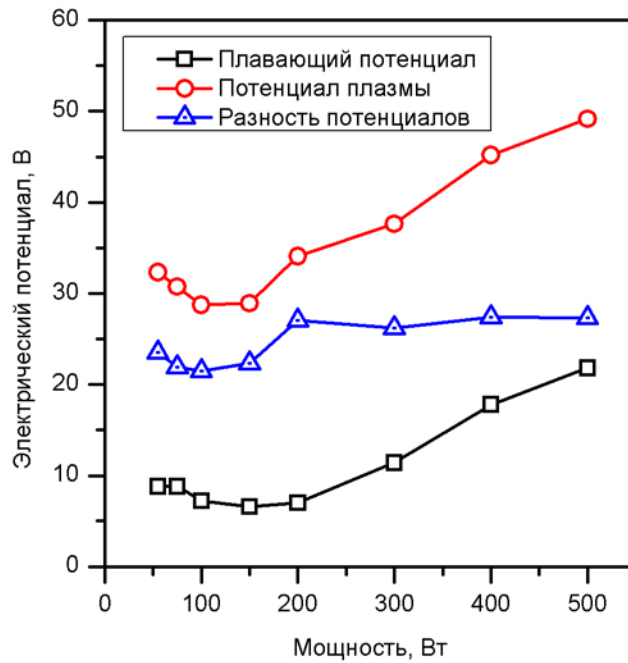


Рис. 2.5 Зависимость плавающего и потенциала плазмы от электрической мощности, подаваемой на магнетрон

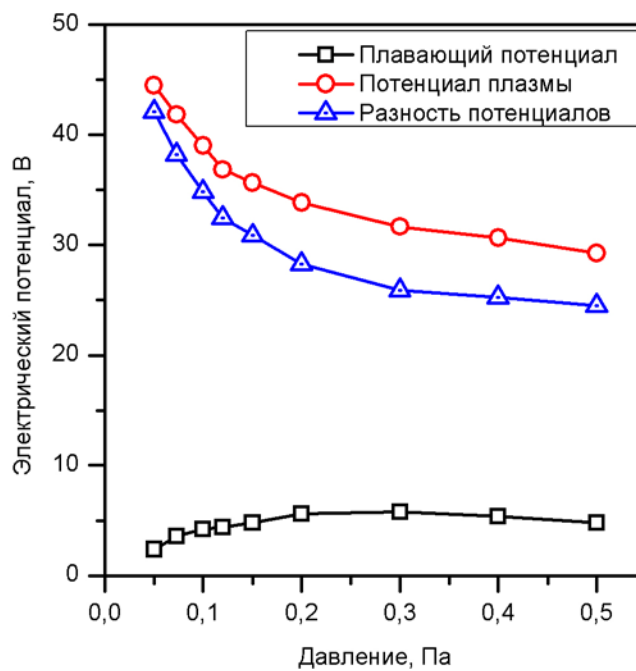


Рис. 2.6 Зависимость плавающего и потенциала плазмы от давления в вакуумной камере

Для получения зависимости плотности зародышеобразования от давления в вакуумной камере была выполнена серия экспериментов. Для количественной оценки плотности зародышеобразования на монокристаллический кремний наносилось несплошное покрытие диоксида

олова. С помощью сканирующей электронной микроскопии определялось количество зародышей на единицу площади.

На Рис. 2.7 изображена зависимость плотности зародышеобразования z от давления P . Аппроксимация экспериментальных данных показывает, что в области низкого давления зависимость описывается степенной функцией с показателем степени 4, а в области высоких давлений – параболическим законом. Это можно объяснить сменой процесса, ограничивающего зародышеобразование. При низком давлении лимитирующим процессом является распыление мишени вследствие низкой концентрации ионов аргона в плазме. При повышении давления лимитирующим процессом становится процесс доставки распыленного материала к подложке, так как уменьшается длина свободного пробега, и возрастает рассеяние распыленных частиц на пути от мишени до подложки. Увеличение давления приводит к уменьшению энергии бомбардировки подложки заряженными частицами из плазмы, поэтому снижается эффект перераспыления плохо закрепленных частиц на поверхности подложки, что приводит к увеличению плотности зародышеобразования. Минимальное значение расстояния между центрами зародышей составляет 0,016 мкм и достигается при давлении 0,13 Па. Такое давление соответствует длине свободного пробега молекул, примерно равной расстоянию между мишенью и подложкой.

Пленки, осажденные при давлении 0,13 Па, были подвергнуты отжигу в атмосфере кислорода при температуре 800°C в течение 3 часов. Изображение поверхности пленки после отжига приведено на Рис. 2.8. По этому изображению была построена гистограмма распределения зерен по размеру (Рис. 2.9) и гистограмма распределения расстояния между соседними кристаллитами (Рис. 2.10). Из рисунков видно, что средний размер кристаллита составляет 30 нм, расстояние между внешними границами кристаллитов порядка 4-10 нм.

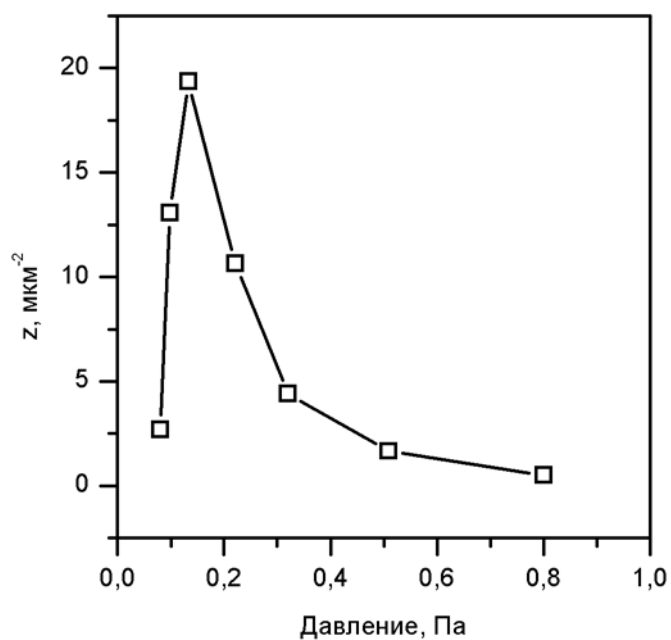


Рис. 2.7 Зависимость плотности зародышеобразования от давления в вакуумной камере

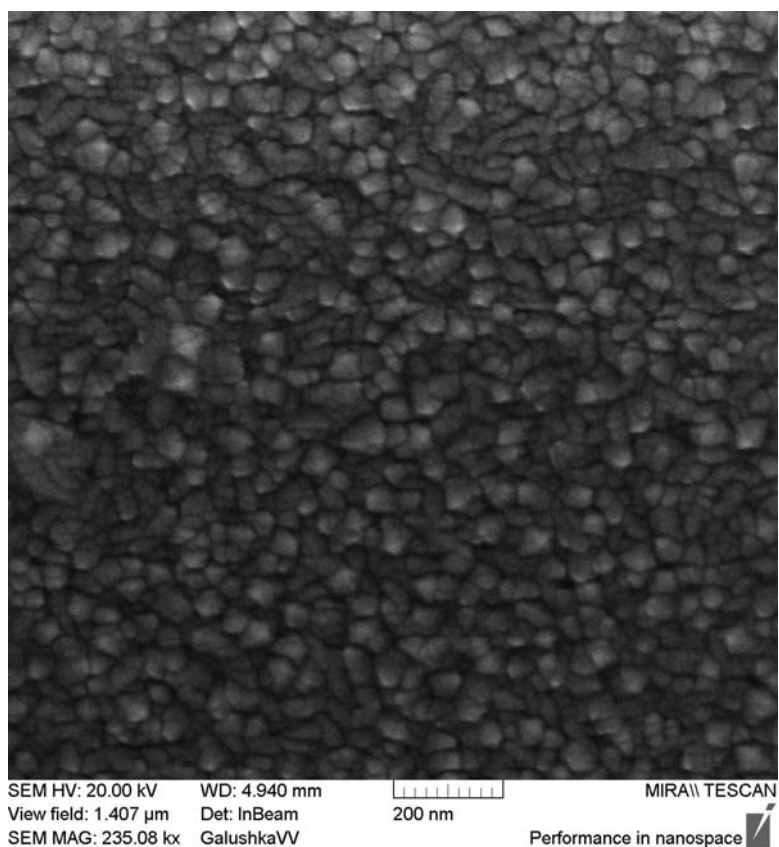


Рис. 2.8 Изображение поверхности пленки диоксида олова после отжига, полученное с помощью электронного микроскопа

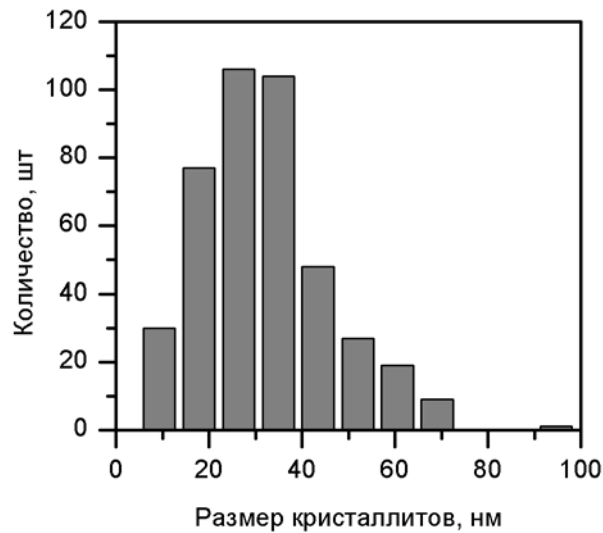


Рис. 2.9 Гистограмма распределения размера кристаллитов в пленке диоксида олова после отжига

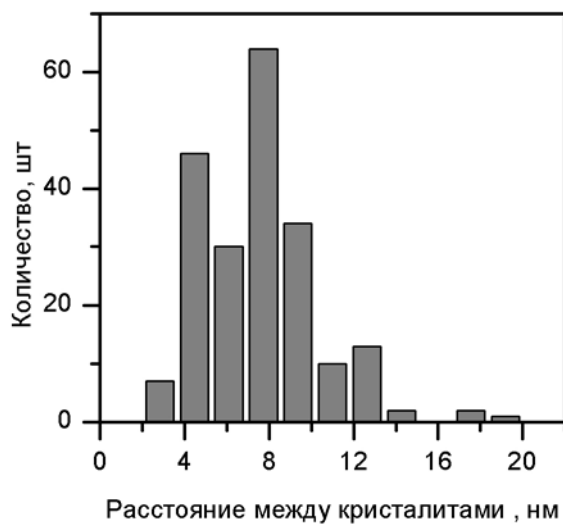


Рис. 2.10 Гистограмма распределения расстояния между соседними кристаллитами

2.2. Мультисенсорная система на основе пленки диоксида олова

Ряд измерений в работе сделан на мультисенсорной системе с активным слоем на основе диоксида олова.

Мультисенсорная система представляла собой многослойную микроструктуру, сформированную на поликоревой подложке толщиной 300 мкм. С одной стороны подложки были расположены два платиновых терморезистора в виде меандра и тридцать восемь параллельных друг другу

платиновых контактов. Газочувствительный слой наносился методом реактивного высокочастотного распыления мишени из диоксида олова. Толщина слоя составляла 0,2 мкм. На другой стороне подложки находились четыре тонкопленочных платиновых нагревателя, которые позволяли поддерживать температуру газочувствительного слоя мультисенсорной микросистемы с неравномерностью по площади подложки порядка 30°C. Мультисенсорная система была смонтирована в металлокерамическом корпусе типа PGA-121.

В качестве сигналов мультисенсорной микросистемы использовались значения сопротивления газочувствительного слоя между соседними платиновыми контактами. Измерения сигналов проводились с помощью автоматизированного измерительного комплекса.

Измерение сигналов мультисенсорной микросистемы проводилось с затратами времени 0,5 сек/канал с помощью мультиметра типа Keithley-2000 («Keithley», США), оснащенного аналоговым мультиплексером Model 2000-SCAN («Keithley», США). Температура газочувствительного слоя микросистемы устанавливалась и поддерживалась с помощью устройства KAMINA (Karlsruhe Institute of Technology, Германия). Управление измерительным комплексом в целом осуществлялось с помощью программы, разработанной в среде LabVIEW 8.5 («National Instruments», США).

2.3. Установка для исследования электрического сопротивления и газочувствительности

На Рис. 2.11 приведена блок-схема установки для исследования электрического сопротивления тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова при управляемых: составе окружающей среды, температуре сенсора, величине электрического напряжения, прикладываемого к сенсору. Программа управления установкой была разработана в среде программирования LabView 8.5. Интерфейс управляющей программы приведен на Рис. 2.12.

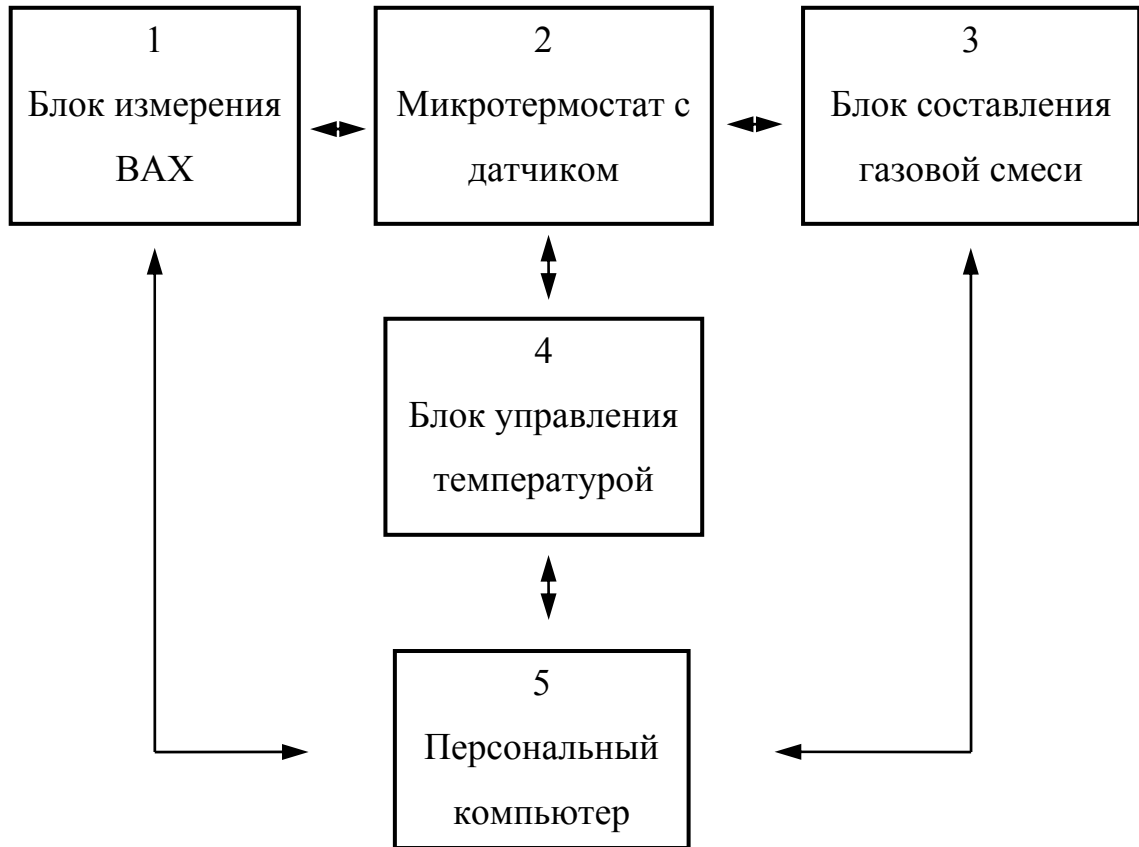


Рис. 2.11 Блок-схема установки для исследования температурной зависимости электрического сопротивления и газочувствительности тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова

Установка состоит из пяти основных блоков, соединенных каналами связи, по которым осуществляется двунаправленный обмен данными.

Блок измерения ВАХ (№1 на Рис. 2.11) обеспечивал выполнение электрических измерений, в частности, измерение электрического сопротивления исследуемого образца, размещаемого в микротермостате (позиция 2 на Рис. 2.11).

Состав атмосферы, в которой проводилось измерение, изменялся, контролировался и поддерживался в заданном диапазоне с помощью блока составления газовой смеси (позиция 3 на Рис. 2.11).

Блок управления температурой (позиция 4 на Рис. 2.11) обеспечивал регулируемое изменение и поддержание температуры в микротермостате

(позиция 2 на Рис. 2.11). Данные поступали и обрабатывались в персональном компьютере (позиция 5 на Рис. 2.11).

Электрическая схема блока измерения ВАР (№1 на Рис. 2.11) приведена на Рис. 2.13. Блок состоял из источника питания типа Motech LPS 304 (Китай) 1, вольтметра 2 (мультиметра Keithley 2000/20 (США)) и магазина сопротивлений нагрузки 3.

Источником напряжения служил программируемый источник питания 1, позволявший подавать напряжение на сенсор в диапазоне от 0 до 60 В с шагом 10 мВ. Связь с компьютером осуществлялась в соответствии со стандартом последовательной асинхронной передачи двоичных данных RS232.

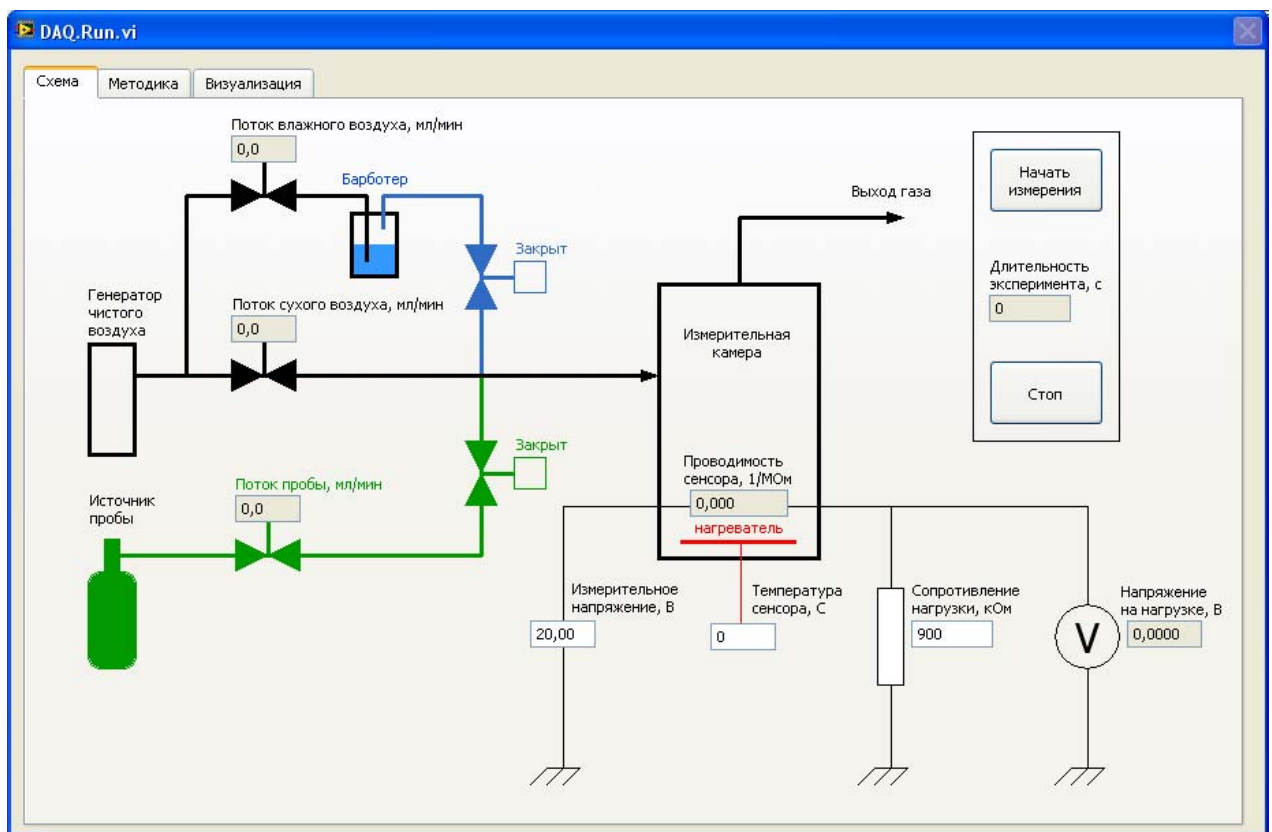


Рис. 2.12 Интерфейс программы, управляющей установкой для исследования электрического сопротивления тонкопленочных резисторов на основе оксида олова

В качестве нагрузочного сопротивления 4 использовалось проволочное сопротивление номиналом от 10 кОм до 100 МОм. Величина сопротивления газочувствительного слоя рассчитывалась по формуле:

$$R = R_n \cdot \frac{U_0 - U_n}{U_n}, \quad (2.1)$$

где R - сопротивление газочувствительного слоя, R_n – Сопротивление нагрузочного резистора, U_0 - напряжение на зажимах источника питания, U_n – напряжение, падающее на нагрузочном резисторе.

От выбора величины сопротивления R_n зависила погрешность измерения сопротивления газочувствительного слоя. Оптимальное сопротивление нагрузочного резистора можно оценить по формуле:

$$R_n = \frac{R}{\sqrt{1 + \frac{\Delta U_0}{\Delta U_n}}}, \quad (2.2)$$

где ΔU_0 , ΔU_n – абсолютные погрешности измерительного напряжения и напряжения, падающего на нагрузочном резисторе.

Для расчета примем следующие значения: сопротивление газочувствительного слоя R равно 10^9 Ом, ошибка измерительного напряжения ΔU_0 равна 10^{-2} В, ошибка измерения напряжения, падающего на измерительном сопротивлении ΔU_n равна 10^{-6} В, тогда оптимальное сопротивление нагрузочного резистора равно 10^7 Ом. При этом относительная погрешность измерения сопротивления газочувствительного слоя при $U_0 = 10$ В составит 0,1%.

Блок составления газовых смесей состоял из регуляторов расхода газа, измерительной камеры, баллона высокого давления с парами пробного вещества, электромагнитных клапанов, смесительной камеры, генератора чистого воздуха, барботера. Схема блока составления газовой смеси приведена на Рис. 2.14.

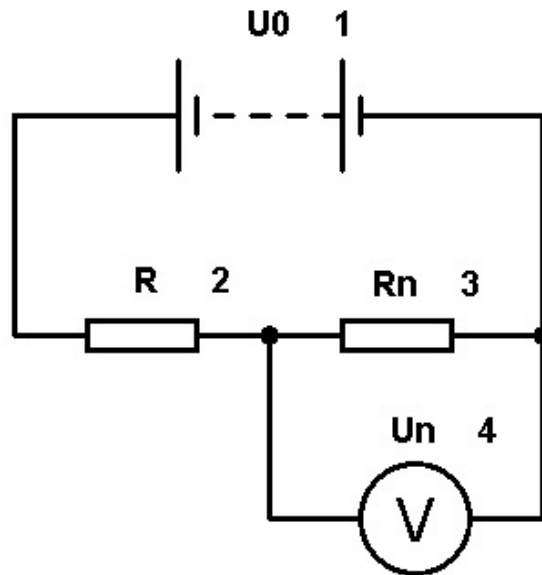


Рис. 2.13 Блок-схема измерения ВАХ газочувствительного слоя: 1 – регулируемый источник постоянного напряжения; 2 - сопротивление газочувствительного слоя; 3 - нагрузочное сопротивление; 4 - вольтметр

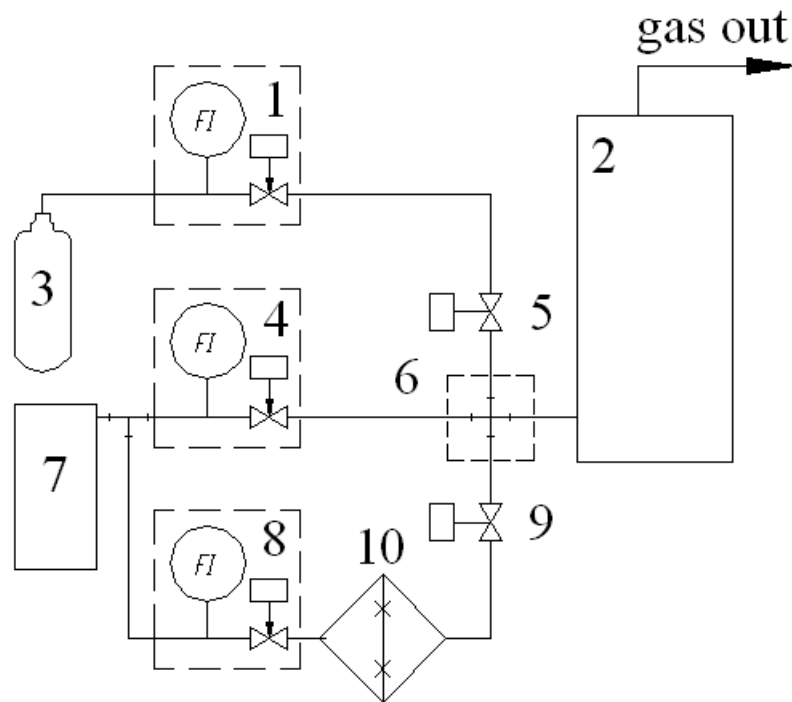


Рис. 2.14 Схема блока составления газовой смеси: 1, 4, 8 - расходомер; 2 - измерительная камера; 3 - баллон с тестовой пробой; 5, 9 - электромагнитный клапан; 6 - смесительная камера; 7 - генератор чистого воздуха; 10 - барботер

Парогазовая смесь из баллона 3 проходила через регулятор расхода газа 1, через электромагнитный клапан 5 в смесительную камеру 6. Часть чистого осушенного воздуха из генератора чистого воздуха проходила через регулятор расхода газа 4 и попадала в смесительную камеру 6. Другая часть проходила через регулятор расхода газа 8, насыщалась парами воды в барботере 10, проходила через электромагнитный клапан 9 в смесительную камеру 6. Из смесительной камеры 6 парогазовая смесь с заданной концентрацией пробного газа и заданной влажностью и массовым расходом поступала в измерительную камеру 2, в которой расположен сенсор. Затем парогазовая смесь свободно выходила в атмосферу через выходное отверстие измерительной камеры.

Расходомеры типа EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды), обеспечивали точность измерения и уставки 1% от полной шкалы, время измерения менее 200 мс. Расходомеры в канале увлажнения и примеси (1,8) имели полную шкалу 100 н.мл/мин, в канале сухого воздуха (4) – 1 н.л/мин.

Управление и обмен данными с расходомерами производился через интерфейс RS-232 по протоколу FLOW-BUS, аналоговый интерфейс не использовался.

Для получения максимального быстродействия пневматической части расходомеров, время нарастания сигнала на электромагнитном клапане было установлено равным 0 с. Электрическое питание расходомеров обеспечивалось лабораторным блоком питания Mastech NY3002D. Напряжение питания составляло 24 В.

Для оценки характерных времен переходных процессов при задании уставки был проведен эксперимент, схема которого приведена на рисунке Рис. 2.15.

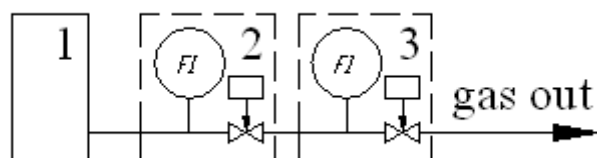


Рис. 2.15 Схема исследования переходного процесса при открытии клапана расходомера: 1-генератор чистого воздуха; 2- исследуемый расходомер; 3- измерительный расходомер

Генератор чистого воздуха (1) подавал воздух под давлением 3.5 атм. на вход исследуемого расходомера (2), непосредственно к его выходу был подключен второй расходомер, предназначенный для измерения расхода при открытии клапана первого расходомера, он находился в режиме полностью открытого клапана. На первый расходомер подавалось значение уставки, равное 100%. С помощью программы, написанной в LabView, каждые 200 мс производился опрос второго расходомера. Измерение проводилось в течение 3-х минут, что достаточно для завершения всех переходных процессов. Затем полученный график обрабатывался с помощью программы Origin 7.0.

Процесс продувки описывался законом:

$$y(t) = y_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (2.3)$$

где y_{sat} - значение в области насыщения, t – время, τ – характерное время процесса.

Так как аппроксимация этой функцией не дала удовлетворительного результата, было предположено, что при продувке существенную роль играют два процесса: открытие клапана расходомера (более быстрый процесс) и установление потока в газопроводе (более медленный процесс). Поэтому аппроксимация производилась следующей функцией:

$$y(t) = y_{sat1} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) + y_{sat2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right), \quad (2.4)$$

где y_{sat1} - значение насыщения первого процесса, y_{sat2} - значение насыщения второго процесса, τ_1 - характерное время первого процесса, τ_2 - характерное время второго процесса.

На рисунках Рис. 2.16, Рис. 2.17 и Рис. 2.18 приведены полученные графики.

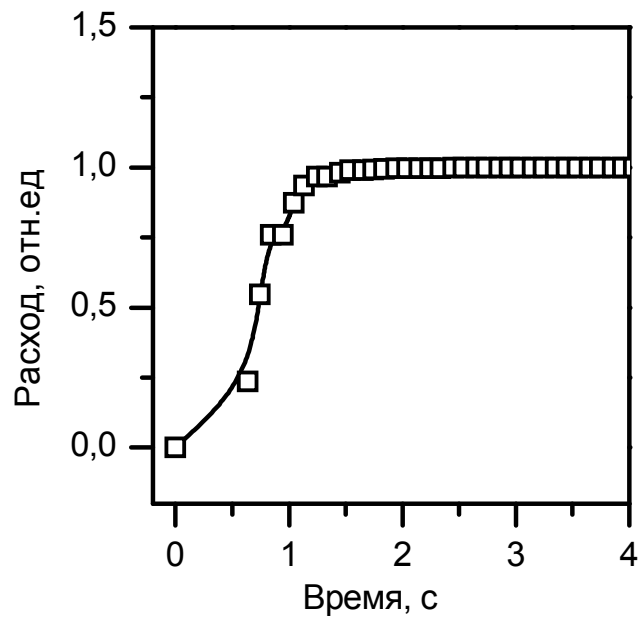


Рис. 2.16 Динамика изменения расхода газа при ступенчатом изменении уставки 0-100% на расходомере канала примеси

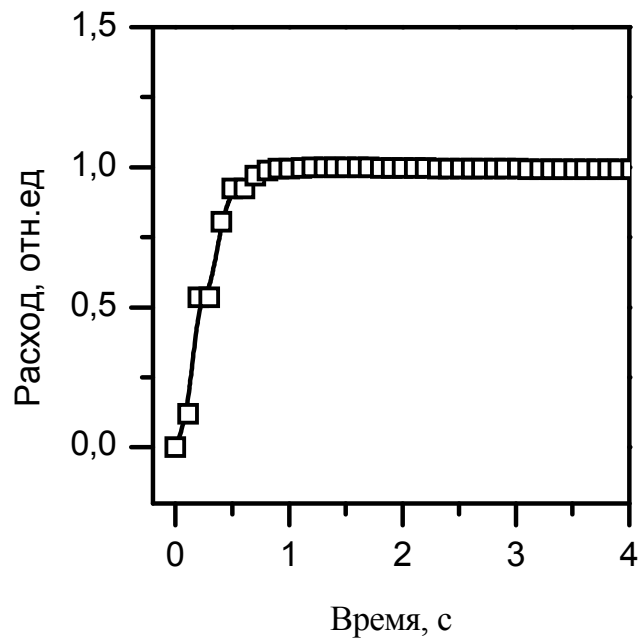


Рис. 2.17 Динамика изменения расхода газа при ступенчатом изменении уставки 0-100% на расходомере канала сухого воздуха

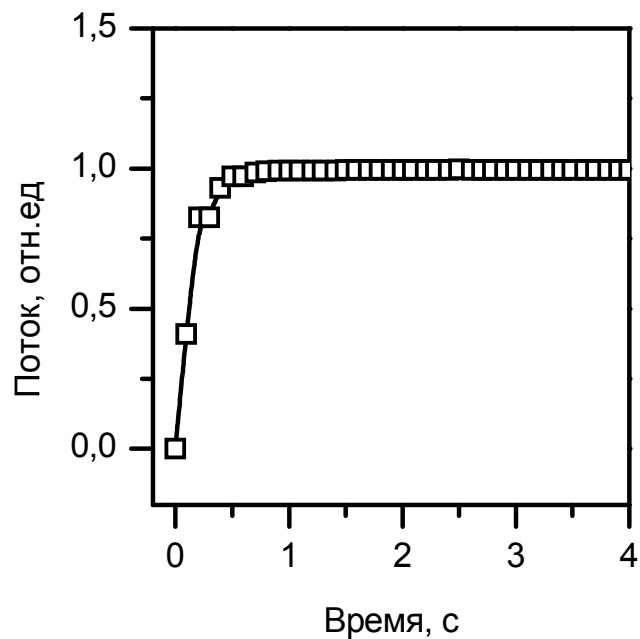


Рис. 2.18 Динамика изменения расхода газа при ступенчатом изменении уставки 0-100% на расходомере канала влажного воздуха

В таблице 2 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных.

Таблица 2 – Результаты аппроксимации.

Расходомер канала	y_{sat1} , Н.мл/мин	τ_1 , с	y_{sat2} , Н.мл/мин	τ_2 , с
Сухого воздуха	800	0,3	201	1,2
Пробы	79	0,32	18	1,4
Влажного воздуха	78	0,31	19	1,5

Измерительная камера представляла собой полый цилиндр с внутренним диаметром $d=18$ мм, высотой $h=28$ мм, выполненный из алюминиевого сплава марки Д16Т. Объем измерительной камеры с учетом объема, вытесняемого микротермостатом и образцом, составлял 5 см^3 . Входное отверстие и выходной штуцер были расположены так, чтобы избежать застойных зон в камере.

Характерное время продувки измерительной камеры можно оценить по формуле:

$$c(t) := \left(c_0 - c_{in} \right) \cdot e^{-\frac{F}{V} \cdot t} + c_{in}, \quad (2.5)$$

где $c(t)$ – зависимость концентрации примеси в измерительной камере от времени, c_0 – начальная концентрация примеси в камере, c_{in} – концентрация примеси в поступающем в камеру газе, F – расход газа через камеру, V – объем камеры. При расходе газа 100 н.мл/мин характерное время продувки $\tau = \frac{V}{F}$ составляет менее 3 с.

Тестовая проба подавалась из баллона высокого давления. Баллон оснащен редуктором, понижавшим давление до 2 атм., и манометром, позволявшим контролировать давление в газовой линии.

Электромагнитные клапаны в канале влажного воздуха и примеси позволяли создавать более резкие фронты концентрации и предотвращать попадание примеси в канал влажного воздуха и влаги в канал примеси.

Управление клапанами производилось с помощью программируемых источников питания GW Instek PSP – 603, подключенных по интерфейсу RS232 к персональному компьютеру. Напряжение питания клапанов составляло 24 В, потребляемая мощность 7,9 Вт. Для минимизации нагрева клапана в открытом состоянии работа клапанов осуществлялась в следующем режиме: подача напряжения 24 В, через 5 с подача удерживающего напряжения 10 В. В режиме удержания потребляемая мощность составляет $W=1,3$ Вт, что исключало существенный нагрев клапанов.

Для определения быстродействия электромагнитного клапана была собрана следующая схема (Рис. 2.19).

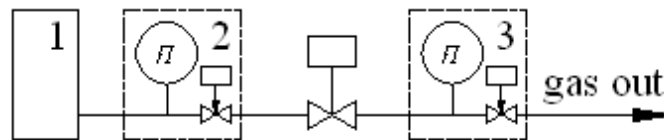


Рис. 2.19 Схема исследования работы клапана: 1-генератор чистого воздуха; 2- задающий расходомер; 3-электромагнитный клапан; 4 - измерительный расходомер

Генератор чистого воздуха 1 обеспечивал давление 3,5 атм. На задающий расходомер 2 подавалось значение уставки, равное 100 н.мл/мин. Клапан измерительного расходомера 3 был полностью открыт. Для оценки быстродействия электромагнитных клапанов производилась ступенчатая подачу напряжения на клапан (24 В) и фиксировалась зависимость потока газа, проходящего через клапан, от времени (Рис. 2.20).

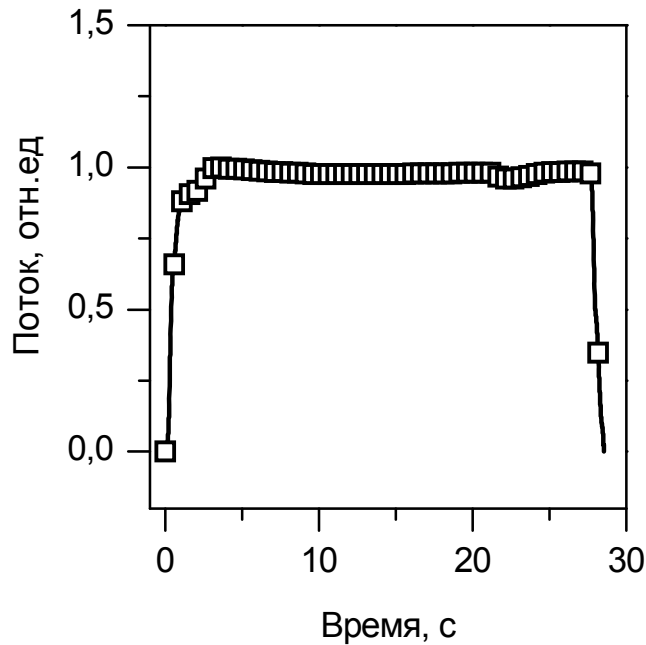


Рис. 2.20 Динамика открытия электромагнитного клапана при ступенчатой подаче напряжения

Из графика видно, что время открывания клапана составляло менее 4 с.

Генератор чистого воздуха типа ГЧВ-1,2-3,5 (НПП «Химэлектроника») обеспечивал термокаталитическую очистку воздуха лаборатории от углеводородов и осушение воздуха. Содержание паров воды в очищенном и осушенном воздухе согласно техническим характеристикам не превышало 10 ppm.

Получение примеси паров воды осуществлялось подмешиванием влажного воздуха к потоку сухого воздуха и пробы. Влажный воздух получался путем барботирования сухого воздуха через дистиллированную воду. Данный метод является распространенным для получения примеси веществ, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре и имеющих высокую летучесть [243].

Барботер – пластмассовая емкость объемом 1.5 л. Глубина погружения распылителя 12 см, объем воздуха над водой 184 см³. Температура воды в барботере поддерживалась постоянной, равной комнатной, $t=25^{\circ}\text{C}$.

Блок управления температурой сенсора состоял из следующих основных элементов:

- микротермостат;
- термоконтроллер Эрбий 7119.

Микротермостат состоял из: цоколя, внутреннего и внешнего тепловых экранов, нагревателя, термопары, контактов держателя образца.

Цоколь микротермостата содержал шесть штыревых контактов, на которые были разварены пара проводов от нагревателя, пара от термопары и пара от контактов образца. Цоколь был предназначен под разъем типа ПЛК7-Д-31.

Нагреватель – резистивного типа, представлял собой платиновую проволоку, намотанную на керамические изоляционные трубки. Сопротивление нагревателя при комнатной температуре $t=25^{\circ}\text{C}$ составляло $R=91.38$ Ом, при температуре $t=350^{\circ}\text{C}$ - $R=94.7$ Ом.

Термопара – хромель-алюмелевая, дифференциальная. Холодный спай был помещен в термос (Biostal типа NG-600-1), заполненный дистиллированной водой с тающим льдом. Т.е., температура холодного спаи поддерживалась при 0°C .

Контакты к образцу – прижимные, биметаллические. Они представляли собой сваренные стальную и никелевую пластины, обмотанные сверху платиновой проволокой. При комнатной температуре контакты не были прижаты, что позволяло при помещении образца в микротермостат не повреждать контактные площадки образца. При температуре выше 80°C контакты прижимались и обеспечивали надежный контакт.

Термоконтроллер Эрбий 7119 обеспечивал поддержание заданной температуры в микротермостате. Термоконтроллер производил измерение термо-ЭДС размещенной в микротермостате термопары с точностью, обеспечивающей точность измерения температуры $<0,1^{\circ}\text{C}$. На основании пропорционально-интегрального закона регулирования производилась подача напряжения на нагревательную спираль микротермостата. Амплитуда колебания температуры в установившемся режиме составляла менее $0,5^{\circ}\text{C}$.

Управление режимом работы термоконтроллера осуществлялось посредством связи с компьютером по RS232.

2.3.1. Измерение температурной зависимости проводимости газочувствительных слоев

Температурная зависимость проводимости измерялась путем ступенчатого повышения температуры образца. Величина приращения температуры составляла от $0,1^{\circ}\text{C}$ до $0,5^{\circ}\text{C}$ для различных скоростей нагрева: чем выше скорость нагрева, тем больше было приращение температуры на каждом шаге.

Скорость нагрева определялась величиной временного интервала между ступеньками температуры. Учитывая небольшую величину изменения температуры, можно рассматривать процесс нагрева образца как непрерывный и характеризовать его только средней скоростью нагрева. На Рис. 2.21 представлен график изменения температуры образца при его нагреве со средней скоростью $0,08^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Диапазон изменения температуры составлял от 40 до 460°C .

Для определения проводимости на измерительную схему подавалось стабилизированное напряжение 10В . На рисунке Рис. 2.22 показана зависимость напряжения, подаваемого на измерительную схему, от времени.

Из анализа данных графика видно, что систематическая погрешность составляет 4 мВ , стандартное отклонение $0,27\text{ мВ}$.

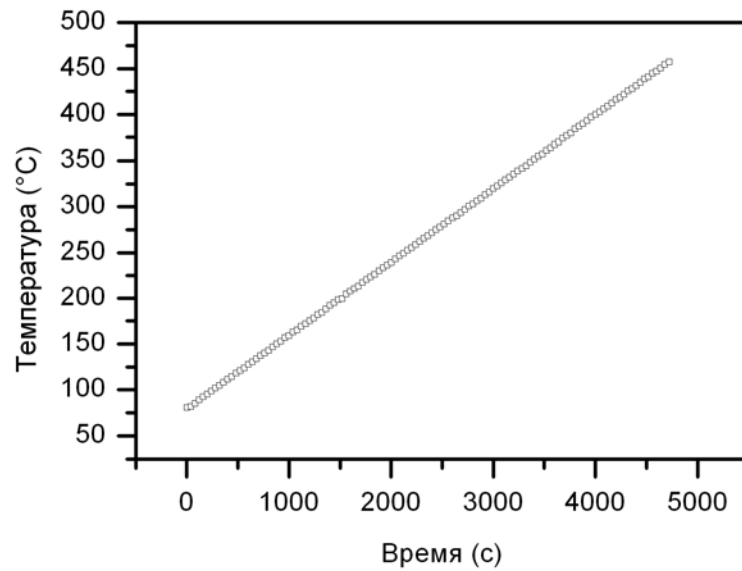


Рис. 2.21 Изменение температуры образца при его нагреве со средней скоростью $0,08\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

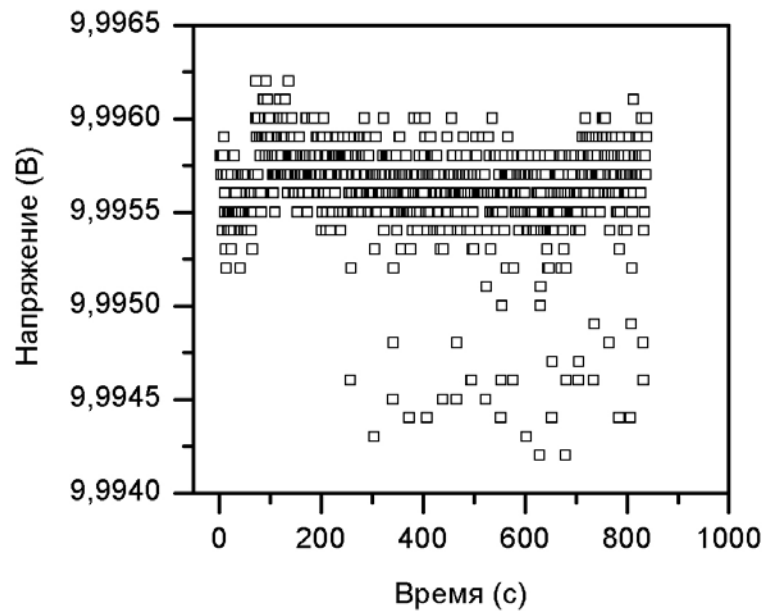


Рис. 2.22 Зависимость напряжения, подаваемого на схему от времени. Уставка 10В

Основные результаты и выводы

Получены газочувствительные слои диоксида олова, имеющие нанокристаллическую структуру.

Создана компьютеризированная установка для исследования параметров газочувствительных слоев в контролируемой атмосфере в широком диапазоне температур сенсора.

Показано, что методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления стехиометрической мишени можно формировать газочувствительные плёнки SnO_2 с открытыми наноразмерными порами, ориентированными перпендикулярно подложке, и обладающие совокупностью параметров, перспективной для применения в сенсорах газа.

3. Зависимость проводимости тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова от температуры

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [244 – 248].

3.1. Влияние предыстории образца на его температурную зависимость проводимости

Температурная зависимость электрической проводимости тонкопленочных резисторов на основе оксида олова зависела от предыстории образца. Действительно, на Рис. 3.1 представлен типичный результат измерения проводимости образца от температуры. Измерение проводилось в потоке сухого воздуха. Средняя скорость нагрева составляла $0,08^{\circ}\text{C}/\text{с}$, измерительное напряжения – 60 В.

На графике температурной зависимости проводимости можно выделить 4 области, которые в первом приближении описываются арениусовским законом с различными энергиями активации. Первый процесс (начиная с низких температур) - увеличение температуры, приводит к росту проводимости. Второй процесс – дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению проводимости, но с большей энергией активации (наклоном кривой). Третий процесс - увеличение температуры приводит к уменьшению проводимости. Четвертый процесс – увеличение температуры приводит к увеличению проводимости. Из рисунка видно, что в диапазоне $130\text{-}220^{\circ}\text{C}$ проводимость увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону с энергией активации 0,65 эВ. В диапазоне от 220 до 310 энергия активации составляет 1,12 эВ. При температуре 362°C наблюдается максимум проводимости, после которого при увеличении температуры проводимость уменьшается вплоть до температуры 412°C с энергией активации 0,26 эВ. Далее проводимость вновь увеличивается с увеличением температуры с энергией активации 0,41 эВ.

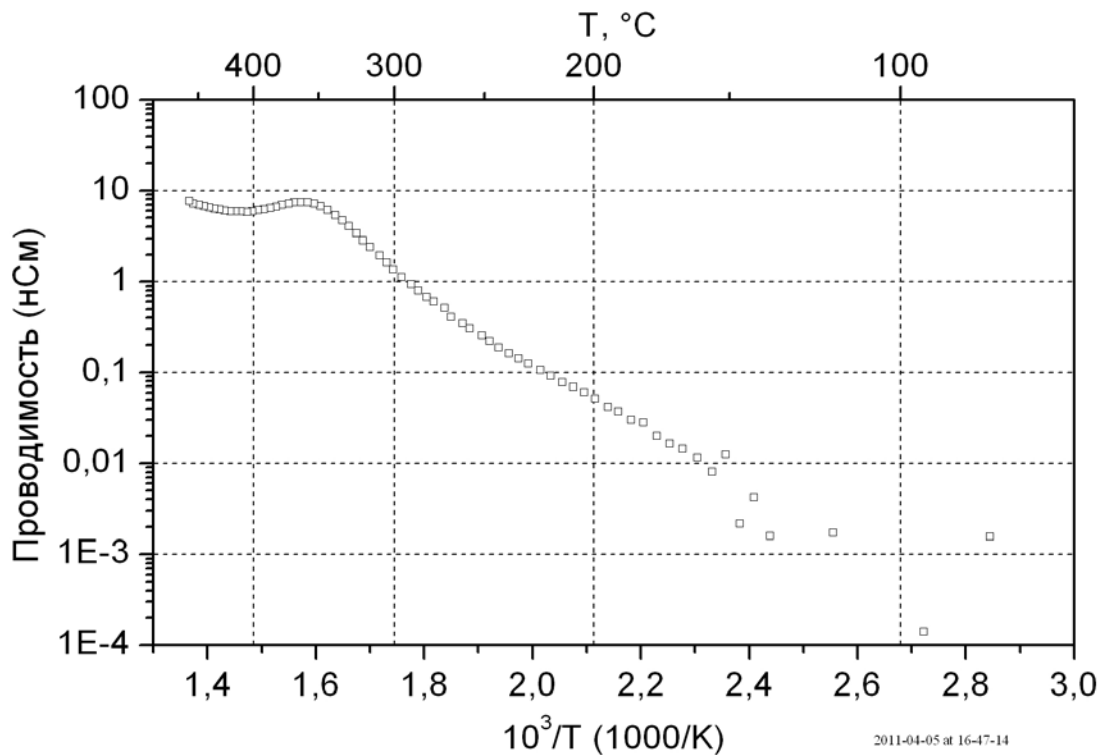


Рис. 3.1 Зависимость проводимости образца от температуры в атмосфере сухого воздуха

На Рис. 3.2 представлены результаты повторного измерения температурной зависимости проводимости того же образца. Измерение проводилось при тех же параметрах режима нагрева. Из сравнения графиков видно, что характер температурной зависимости проводимости не изменился, но при этом изменились значения проводимости и энергии активации. В диапазоне 130-220°C энергия активации равна -0,56 эВ, в диапазоне от 220 до 310°C -0,86 эВ. Максимум проводимости наблюдается при температуре 356°C, минимум при температуре 420°C, энергия активации 0,41 эВ. Далее проводимость вновь увеличивается с увеличением температуры с энергией активации -0,31 эВ.

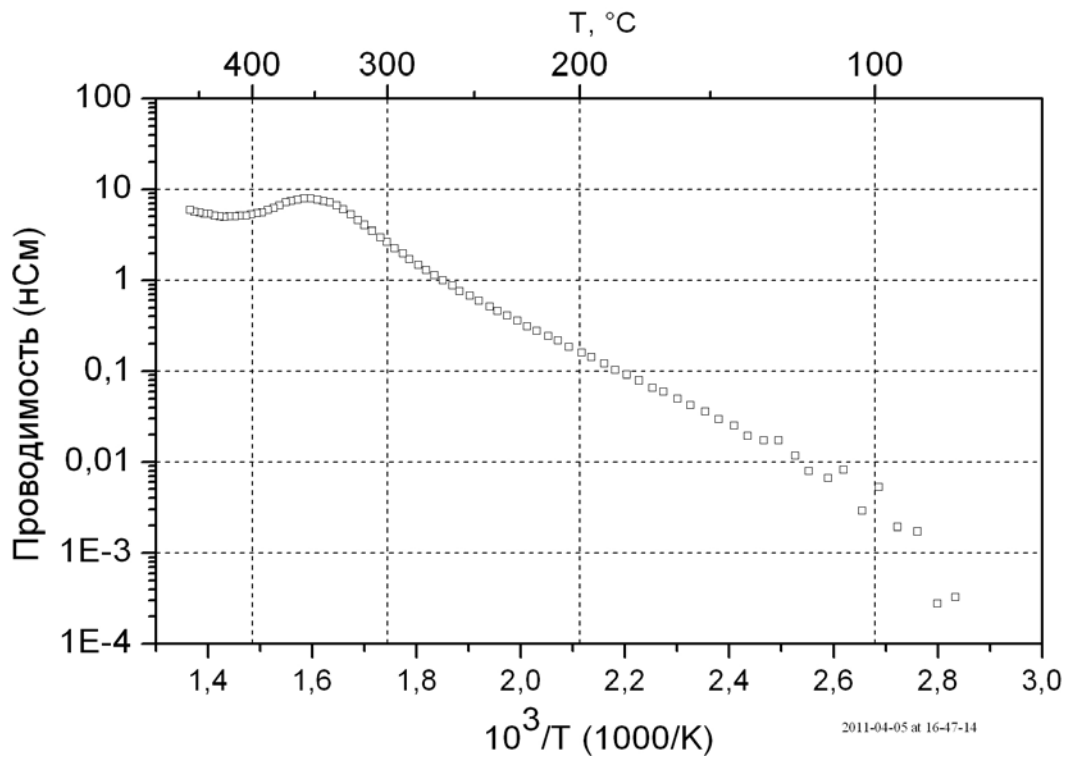


Рис. 3.2 График №2 зависимости проводимости образца от температуры в атмосфере сухого воздуха

На Рис. 3.3 показана серия температурных зависимостей проводимости, измеренных в сухом воздухе. Перед измерением образец выдерживался в потоке сухого воздуха при температуре 460°C в течение 20 мин. Из рисунка видно, что кривые мало различаются одна от другой, т.е., вид температурной зависимости стабилизировался. В диапазоне $130 - 220^{\circ}\text{C}$ проводимость увеличивается с ростом температуры с энергией активации $0,55$ эВ, далее наклон увеличивается до $0,86$ эВ. При температуре 353°C достигается максимум. Далее увеличение температуры вызывает уменьшение проводимости с энергией активации $0,42$ эВ вплоть до минимума при температуре 410°C , и вновь проводимость увеличивается с энергией активации $0,27$ эВ.

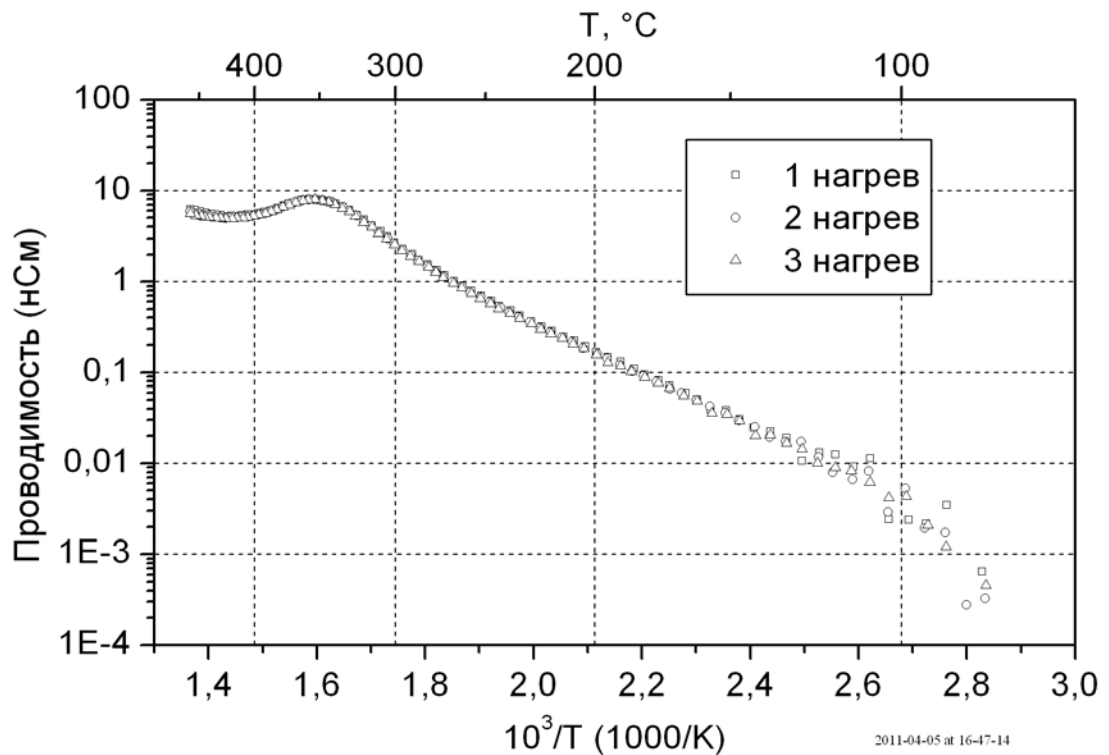


Рис. 3.3 Графики зависимости проводимости образца от температуры в атмосфере сухого воздуха после термической обработки образца для стабилизации вида температурной зависимости

Для удобства сравнения полученные результаты сведены в таблице 3.

Таблица 3 – Описание температурной зависимости проводимости

Температурный диапазон, °С	Энергия активации, эВ			Возможный процесс на поверхности
	Нагрев № 1	Нагрев № 2	Нагрев после отжига	
130-220	0,65	0,56	0,55	Ионизация молекул
220-310	1,12	0,86	0,86	Десорбция молекул кислорода
Максимум °С	362	356	353	
362-412	0,26	0,41	0,42	Диссоциативная адсорбция
412-450	0,41	0,31	0,27	Ионизация атомов

Таким образом, предварительная температурная обработка уменьшает влияние предыстории на вид температурной зависимости проводимости. Это было использовано в дальнейшем при получении температурных зависимостей проводимости.

3.2. Влияние режима измерения на вид температурной зависимости проводимости плёнки диоксида олова

На Рис. 3.4 показаны два графика зависимости проводимости образца от температуры. Измерения проводились в сухом воздухе, скорость нагрева составляла $0,01^{\circ}\text{C}/\text{c}$ и $0,025^{\circ}\text{C}/\text{c}$. Из графиков видно, что скорость изменения температуры при измерении температурной зависимости проводимости влияет на её вид.

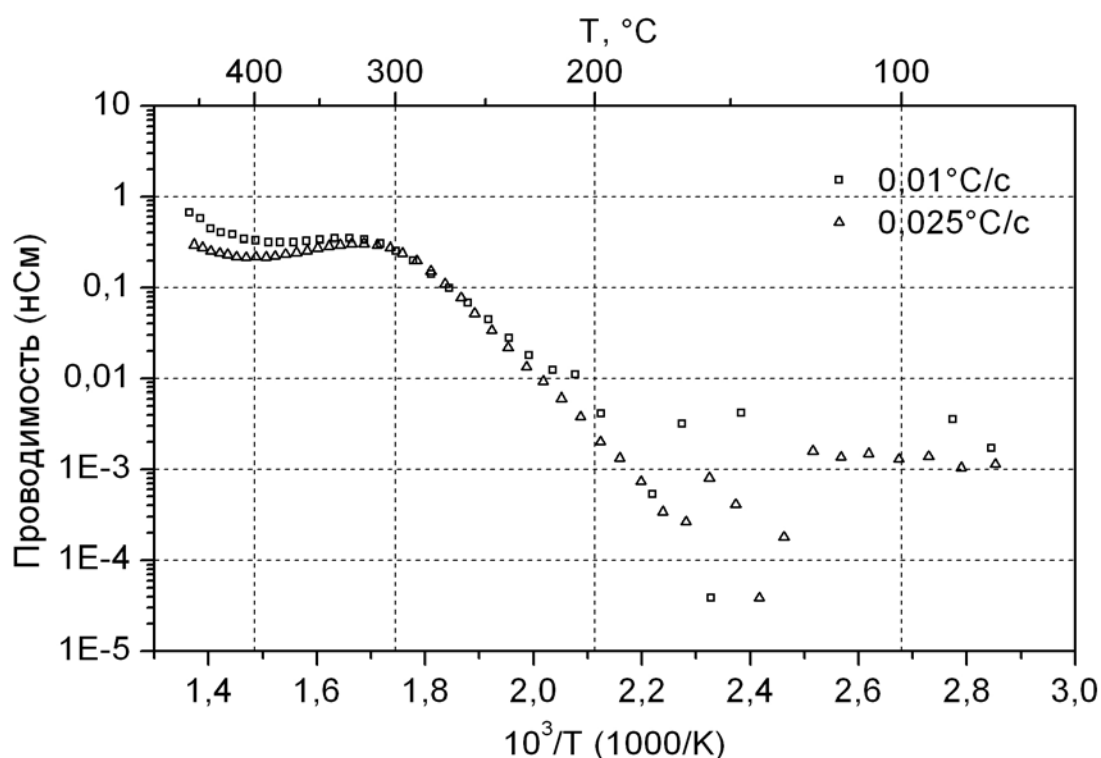


Рис. 3.4 Графики зависимости проводимости образца от температуры в атмосфере сухого воздуха при различной скорости нагрева

Для описания зависимости вида кривой от скорости нагрева можно использовать площадь под кривой в диапазоне температур, в котором наблюдается особенность. Параметр, описывающий величину горба, вычислялся следующим образом:

1. Определялась температура T_1 , при которой второй процесс перестает доминировать, т.е. происходит отклонение от экспоненциальной зависимости, на графике наблюдается отклонение от прямой линии.

Для разных кривых эти температуры отличались и лежали в диапазоне от 510 до 570К.

2. Определялась температура T_2 , при которой происходит смена третьего процесса на четвертый, т.е., температура, при которой снова начинается рост проводимости. Эта температура также была разной для различных кривых и лежала в диапазоне от 637 до 714К.
3. Вычислялась площадь S_1 под экспериментальной кривой в диапазоне от T_1 до T_2 .
4. Вычислялась площадь S_2 под прямой проходящей через точки экспериментальной кривой при температуре T_1 и T_2 .
5. Вычислялся параметр $X=(S_1-S_2)/S_1$.

На Рис. 3.5 представлен график зависимости параметра, описанного выше, от скорости нагрева. Видно, с ростом скорости нагрева, величина горба монотонно уменьшается. При скоростях выше $0,05^\circ\text{C}/\text{с}$ наблюдается насыщение, т.е. величина горба перестает зависеть от скорости нагрева. Все дальнейшие эксперименты проводились при скорости нагрева $0,01^\circ\text{C}$.

На Рис. 3.6 показаны результаты измерения температурной зависимости проводимости, полученные при разных режимах измерения. Измерения проводились в температурном диапазоне от 110 до 450°C в атмосфере сухого воздуха. Кривые 4 и 2 получены при увеличении температуры с шагом 3°C и выдержкой в каждой точке 60 с и 5 с соответственно. Кривые 3 и 1 получены при уменьшении температуры с шагом 3°C и выдержкой в каждой точке 60 с и 5 с соответственно.

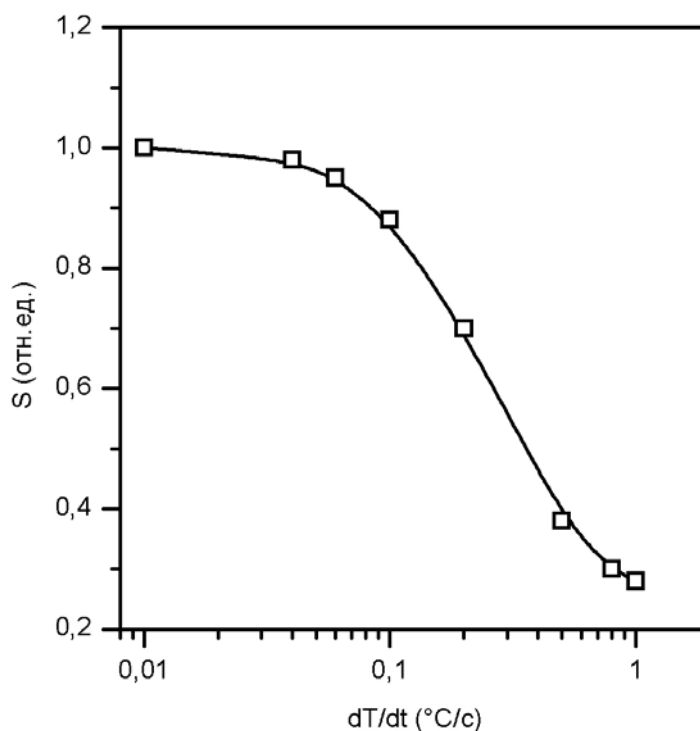


Рис. 3.5 Зависимость параметра, описывающего величину горба от скорости нагрева

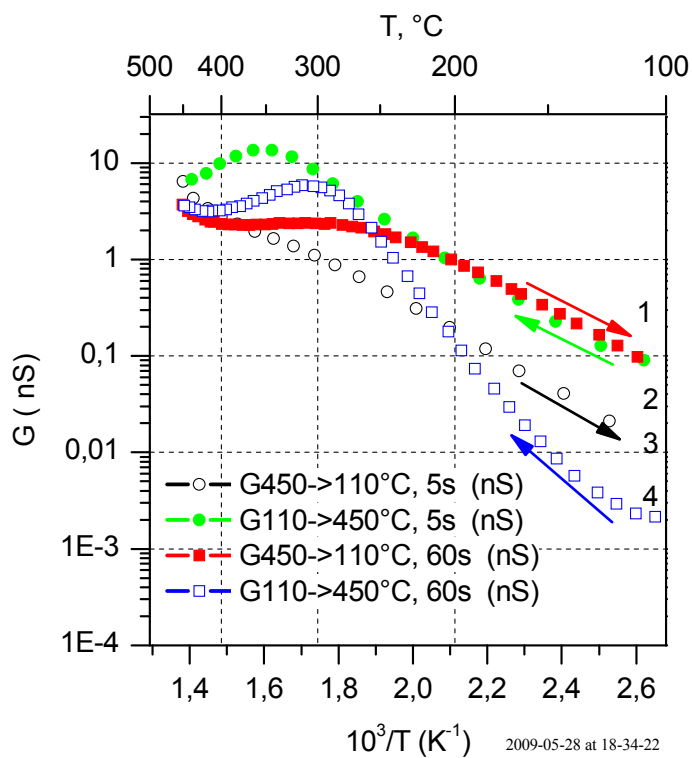


Рис. 3.6 Температурная зависимость проводимости плёнки SnO₂ в атмосфере влажного воздуха RH 50%

Кривая 4 показывает, что увеличение температуры приводит к увеличению проводимости в диапазоне от 110 до 300°С, затем происходит уменьшение проводимости и при температуре 420° снова намечается рост.

Температурная зависимость проводимости полупроводникового материала описывается выражением вида:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где G – проводимость, G_0 – константа, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Аппроксимация кривой номер 4 выражением (3.1) в диапазоне 170 – 250°С даёт значение энергии активации 1,02 эВ. Спад в диапазоне от 300 до 400°С можно описать выражением (3.1) с коэффициентом E_a , равным -0,26 эВ. Рост проводимости после 420°С соответствует E_a , равному 0,31 эВ.

Кривая номер 1 получена при уменьшении температуры. Видно, что при снижении температуры от 450 до 400°С происходит уменьшение проводимости, энергия активации процесса $E_a = 0,61$ эВ. Затем, вплоть до 280°С проводимость слабо зависит от температуры. Далее происходит спад проводимости с энергией активации процесса $E_a = 0,39$ эВ. Видно, что в диапазоне от 450 до 250°С кривая номер 1 проходит ниже кривой номер 4, а далее кривая 1 проходит выше кривой 4.

Кривая номер 2 соответствует увеличению температуры. Рост температуры вплоть до 350°С приводит к увеличению проводимости. Далее происходит уменьшение проводимости. Начальный участок описывается выражением (3.1) с коэффициентом $E_a = 0,47$ эВ, спаду проводимости соответствует $E_a = -0,42$ эВ.

Кривая номер 3 получена при уменьшении температуры. Во всём диапазоне уменьшение температуры приводит к уменьшению проводимости. Энергия активации процесса на участке 450 – 410°С $E_a = 0,81$ эВ, на участке 270 – 110°С $E_a = 0,45$ эВ.

При повышении температуры, вне зависимости от скорости нагрева, наблюдается рост проводимости, затем спад. Максимум проводимости на кривой номер 2 смещён относительно максимума на кривой номер 4 в сторону больших температур на 50°C . Также на кривой номер 2 в отличие от кривой номер 4 нет участка роста проводимости в диапазоне $420 - 450^{\circ}\text{C}$.

Вне зависимости от скорости уменьшения температуры, наблюдается исчезновение максимума проводимости. Однако при быстром изменении температуры кривая имеет прямолинейный вид и проходит строго ниже кривой номер 2, тогда как кривая номер 2 имеет плато в диапазоне $400-280^{\circ}\text{C}$ и в диапазоне от 450 до 250°C проходит ниже кривой 4, а затем идет выше.

Проводимость при температуре 110°C отличается для кривой номер 4 и кривой номер 2 на 2 порядка, тогда как значения проводимости для этих кривых при температуре 450°C различаются всего в 2 раза.

Таким образом, можно сделать вывод, что вид температурной зависимости проводимости плёнки SnO_2 зависит от предыстории образца, скорости и направления изменения температуры. При низкой температуре различия максимальны, при температуре 450°C – минимальны. Различия можно сгладить с помощью предварительной высокотемпературной обработки образца.

На Рис. 3.7 приведена вольтамперная характеристика слоя диоксида олова, построенная в двойном логарифмическом масштабе.

Температура газочувствительного слоя составляла 360°C . Диапазон изменения напряжения $10 - 510$ В. Эксперимент проводился при продувке измерительной камеры сухим (треугольные маркеры) и влажным (квадратные маркеры) воздухом. Относительная влажность воздуха во втором эксперименте поддерживалась на уровне 50% при 25°C . Скорость продувки измерительной камеры составляла 100 н.мл/мин.

Построение в двойном логарифмическом масштабе позволяет определить отклонение вольтамперной характеристики от омического закона.

Повышение напряжения в обоих случаях приводит к росту тока. Кривая, соответствующая влажному воздуху, во всём диапазоне проходит выше кривой для сухого воздуха. Однако в сухом воздухе наблюдается два наклона кривой. В диапазоне от 10 до 40 В наклон составляет 0,68, а в диапазоне 60-510 В составляет 1,73. Во влажном воздухе во всём диапазоне напряжений наблюдается один наклон, равный 1,2.

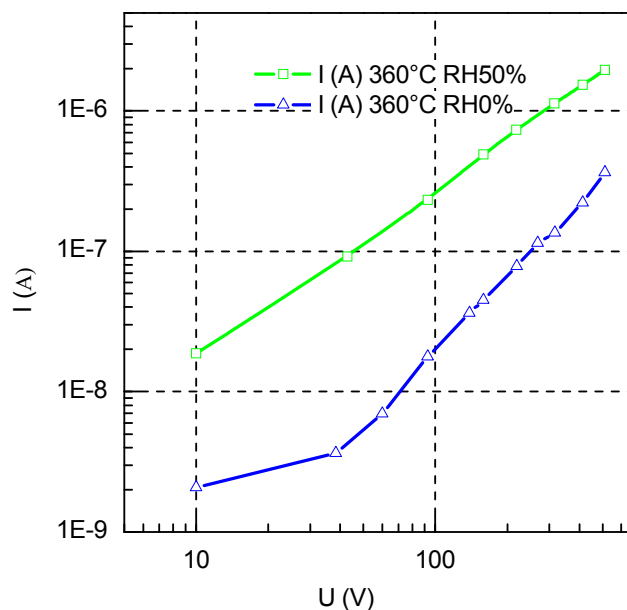


Рис. 3.7 Вольтамперная характеристика слоя SnO_2 при температуре 360°C в атмосфере сухого и влажного (RH 50%) воздуха

Таким образом, повышение влажности приводит к уменьшению сопротивления плёнки SnO_2 и к качественному изменению хода вольтамперных характеристик. Линейная вольтамперная характеристика наблюдается при напряжениях, соответствующих диапазону 60-510 В. Для определённости последующие измерения проводились при 60 В.

3.3. Динамика изменения проводимости плёнки диоксида олова при изменении состава окружающей среды

В ходе эксперимента температура образца поддерживалась равной 380°C , напряжение на образце составляло 60 В. Было выполнено 4 последовательных напуска паровоздушной смеси, содержащей 400 ppm паров этанола.

Длительность каждого напуска составляла 180 с. После напуска паровоздушной смеси измерительная камера продувалась сухим воздухом. Время продувки камеры последовательно уменьшалось от напуска к напуску и составляло 120, 30 и 10 с соответственно.

На Рис. 3.8 приведены результаты измерений. При экспозиции сенсора в паровоздушной смеси наблюдалось увеличение проводимости. Причем за время напуска, проводимость успевала выйти на стационарное значение. Продувка измерительной камеры приводила к уменьшению проводимости сенсора. При этом за время продувки проводимость не успевала установиться.

Величина насыщения слабо зависела от времени продувки между напусками. Однако, время выхода проводимости на насыщение уменьшалось при уменьшении времени продувки между напусками.

Для количественного описания процесса увеличения проводимости экспериментальные данные были аппроксимированы выражением:

$$G = G_0 + G_1 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \right) + G_2 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \right), \quad (3.2)$$

где G – проводимость, G_0 , G_1 , G_2 – постоянные аппроксимации, τ_1 , τ_2 – характерные времена «медленного» и «быстрого» процессов, соответственно.

Результаты аппроксимации показывают, что τ_1 слабо меняется от напуска к напуску и составляет ~ 10 с., а τ_2 зависит от времени продувки перед напуском и составляет 300 с, 120 с и 50 с для первого, второго и третьего напусков соответственно. Аппроксимация 4-го напуска показывает отсутствие медленного процесса.

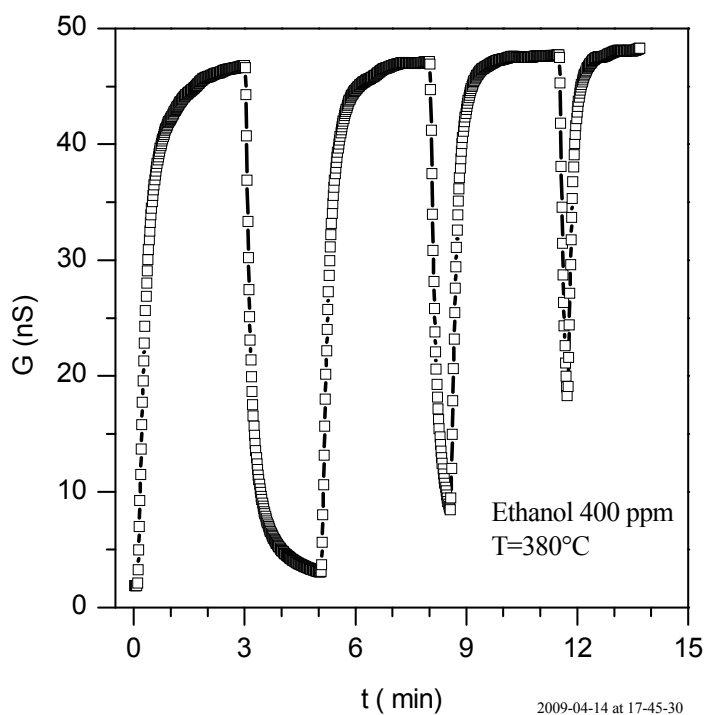


Рис. 3.8 Зависимость проводимости плёнки SnO_2 от времени при импульсном воздействии паров этанола

Для описания наблюдаемых результатов предлагаем следующие модельные представления. Величина проводимости может отражать: 1) концентрацию заряженных частиц кислорода, которая уменьшается в присутствии газа-восстановителя за счет реакции с ним; 2) Газ-восстановитель адсорбируется на других центрах адсорбции и индуцирует на поверхности донорные уровни, компенсирующие акцепторы, связанные с кислородом. Концентрация кислорода на поверхности при этом не меняется, меняется только степень компенсации проводимости полупроводника; 3) Продувка газовой пробой приводит не только к заполнению поверхности частицами газа-восстановителя или к реакции с кислородом, но и к изменению концентрации центров адсорбции кислорода на поверхности. Например, за счет заполнения части из них продуктами реакций или диссоциативной адсорбцией воды – гидроксильными группами. В этом случае объясняется наличие двух процессов при продувке сухим воздухом. Быстрый процесс отвечает за установление адсорбционно – десорбционного равновесия между поверхностью и газовой фазой. Более медленный процесс – за удаление продуктов реакции или следов

влаги с поверхности и освобождение поверхностных центров для адсорбции на них частиц кислорода.

3.4. Влияние влажности на температурную зависимость проводимости слоев диоксида олова

На Рис. 3.9 представлена температурная зависимость проводимости нанокристаллической плёнки SnO₂. Измерения проводились при разном уровне влажности окружающей среды, которая составляла 0, 2, 10, 20, 50, 75, 90 и 100 %, на рисунке этим значениям влажности соответствуют кривые 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 и 1 соответственно. Измерения проводились в порядке возрастания влажности. Температура изменялась в пределах от 140 до 450°C. Шаг изменения температуры составлял 3°C, время выдержки при каждом значении температуры составляло 1 мин.

Методика измерения кривой №9 (Рис. 3.9) отличалась тем, что значение проводимости при заданной температуре измерялось после специальной термической обработки сенсора. Образец нагревался до 460°C и выдерживался при этой температуре течение 5 мин. Затем проводилось охлаждение образца, выдержка его в течение 5 мин. при заданной температуре и измерение проводимости. Шаг изменения температуры составлял 10°C. Измерение проводилось в сухом воздухе.

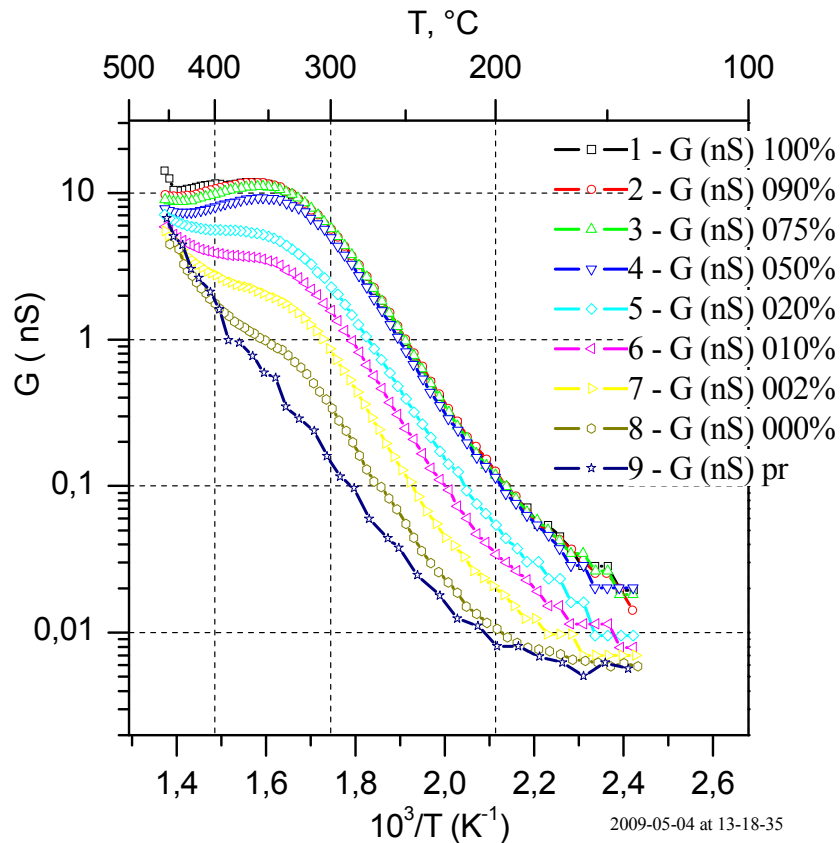


Рис. 3.9 Температурная зависимость проводимости плёнки SnO_2 в атмосфере влажного воздуха при различном уровне влажности

Кривая номер 1 представляет температурную зависимость проводимости плёнки SnO_2 в атмосфере влажного воздуха с относительной влажностью 100% при 25°C. В диапазоне от 140 до 350°C рост температуры приводит к росту проводимости, наблюдается отклонение от линейности, проявляющееся в образовании выпуклой кривой. Затем при температуре 370°C достигается максимум проводимости и дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению проводимости. После 430°C намечается рост проводимости.

Кривые 2-6 повторяют форму кривой номер 1, но при этом максимум проводимости достигается при 370, 365, 360, 350 и 349°C соответственно.

Для кривых 7 и 8 максимум проводимости не наблюдается. В диапазоне 330 – 400°C происходит уменьшение, а после 400°C увеличение наклона.

Кривая номер 9 проявляет два участка. В диапазоне 140 – 200°C и диапазоне 220 – 450°C наблюдается линейная зависимость в заданных координатах.

На Рис. 3.10 приведена кривая номер 9 с Рис. 3.9. Прямыми линиями обозначены области, в которых производилась аппроксимация выражением (3.1). В диапазоне 140...190°C рост проводимости идет с энергией активации $E_a=0.12$ эВ, в диапазоне 220...450°C - $E_a=0.84$ эВ.

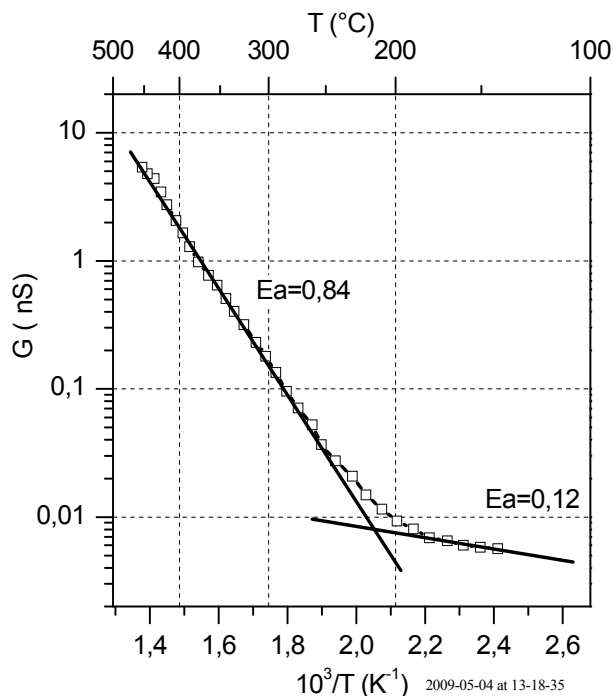


Рис. 3.10 Температурная зависимость проводимости плёнки SnO_2 в атмосфере сухого воздуха (прокалённая поверхность)

Таким образом, увеличение влажности окружающей среды приводит к увеличению амплитуды S – образного участка температурной зависимости проводимости плёнки SnO_2 , смещению максимума проводимости в область более высоких температур. Проводимость при температуре 450°C слабо зависит от влажности окружающей среды. В области низкой температуры наблюдается тенденция к слиянию кривых, соответствующих разным влажностям. Наибольшее влияние воды проявляется при температуре 340°C. Увеличение влажности выше 50% при 25°C слабо влияет на величину проводимости. Показано, что применение нагрева до температуры 450°C перед каждым измерением проводимости при данной температуре качественно изменяет вид температурной зависимости.

Основные результаты и выводы

Установлено, что температурная зависимость проводимости пленок диоксида олова имеет особенность в виде участка снижения проводимости при увеличении температуры в диапазоне 300-400°C.

Участок аномальной температурной зависимости становится более ярко выраженным при уменьшении скорости изменения температуры.

Кинетика изменения проводимости при изменении состава окружающей среды описывается двумя процессами: быстрым и медленным.

Влажность влияет на вид температурной зависимости проводимости газочувствительного слоя диоксида олова. Увеличение влажности или нагрев исследуемого слоя до температуры выше 400°C приводит к уменьшению зависимости проводимости от влажности окружающей атмосферы.

4. Математическое моделирование температурной зависимости проводимости тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова

В этом разделе дается математическое описание ряда рассматриваемых в литературе процессов на поверхности тонкой пленки, которые влияют на ее проводимость. Основные результаты данной главы опубликованы в работах [249 – 255].

Задачей описания является поиск связи параметров пленки, режима ее работы и параметров адсорбирующегося газа с тем, чтобы использовать разработанную модель для улучшения распознавательной способности сенсоров и микросистемы в целом за счет выбора режима работы сенсора или предварительной обработки сенсорных сигналов в соответствии с разработанной моделью.

Так как на эксперименте (см. главу 3) особенности температурной зависимости проводимости лучше проявлялись при уменьшении скорости изменения температуры, строилась стационарная модель. Фактически в данном разделе используется лишь три условия: 1 – уравнение материального баланса частиц на поверхности газочувствительной пленки, 2 – условие равновесного заполнения образующихся локальных поверхностных энергетических состояний электронами и 3 – условие электронейтральности образца в целом. Для удобства рассмотрения и расчета эти три условия дробятся на более частные уравнения баланса.

Модель строится по шагам – от меньшего количества допущений к большему. Усложнение модели проводится тогда, когда в результатах расчета наблюдается явное качественное отличие результатов расчета от экспериментально наблюдавшегося поведения образцов. Предполагается, что неточность описания реальных процессов войдет в величину параметров модели, которые трудно определить из независимых экспериментов и следует рассматривать как подгоночные. Эти параметры могут быть определены на

этапе калибровки модели по экспериментальным кривым. Адекватность описания и применимость полученной таким образом модели проверяется на независимой серии экспериментальных данных.

4.1. Модель температурной зависимости проводимости тонкой пленки оксида металла

Анализ адсорбции кислорода на окисленной поверхности диоксида олова [43] показал, что она дает очень малый (около 0,06 эВ) энергетический выигрыш. Рабочая температура сенсора обычно находится вблизи 600 К (кТ порядка 0,05 эВ). Поэтому будем считать, что на стехиометрические поверхности кислород практически не адсорбируется. Значительно выгоднее адсорбция вблизи дефектов поверхности, особенно в области вакансий мостикового кислорода.

Рассмотрим диссоциативную адсорбцию кислорода на частично восстановленной поверхности оксида металла со структурой рутила. Следуя теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, будем считать, что на центре адсорбции может закрепляться только одна частица, а заполнение центра адсорбции не влияет на процесс заполнения соседнего центра.

Установившаяся адсорбция и электронное равновесие на поверхности описываются условием равенства потоков частиц, прибывающих на поверхность и частиц, оставляющих адсорбционные центры. Частицы адсорбируются только пустыми адсорбционными центрами.

Рассмотрим сначала содержащую один тип центров адсорбции поверхность образца, находящегося в атмосфере, содержащей один тип активных частиц – кислород.

Адсорбированные частицы кислорода могут находиться в состоянии с меньшей энергией связи с поверхностью (с меньшей энергией десорбции, в слабой форме адсорбции), в котором они электрически нейтральны, или в состоянии с более прочной связью с поверхностью, (с большей энергией десорбции, в сильной форме адсорбции), которое электрически заряжено –

локальные энергетические уровни, индуцированные адсорбированной частицей на поверхности, заполнены электронами [256]. В этом случае адсорбционно - десорбционное равновесие контролируется слабой формой адсорбции – десорбируются нейтральные частицы. Так как в атмосфере доминирует присутствие только молекулярного кислорода, то, с учетом принципа детального равновесия, будем принимать в расчет десорбцию только одной формы кислорода: молекулярный кислород.

Согласно молекулярно-кинетической теории газа поток частиц на поверхность (число частиц, приходящих на единицу поверхности за единицу времени) может быть записан [257] как:

$$F = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_g}}, \quad (4.1)$$

где: F - поток частиц на единицу поверхности в единицу времени, p – парциальное давление кислорода в окружающей атмосфере, m - масса молекулы кислорода, k – постоянная Больцмана, T_g – абсолютная температура газа.

Обозначив плотность центров адсорбции на поверхности как N_s , а плотность заполненных акцепторами (кислородом) центров как N_a , введем вероятность заполнения поверхностного центра:

$$\theta = \frac{N_a}{N_s}. \quad (4.2)$$

Тогда вероятность, что центр адсорбции не заполнен, будет выражена как $(1-\theta)$. С учетом коэффициента прилипания частицы на пустой центр k , поток атомов на незаполненные адсорбционные центры F_s запишется в виде:

$$F_s = \frac{k \cdot p \cdot \sigma \cdot N_s}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_g}} \cdot (1 - \theta), \quad (4.3)$$

где σ - сечение захвата центра адсорбции.

В этом случае мы считаем, что молекула кислорода адсорбируется на один незаполненный центр адсорбции в конфигурации «семафор» (см. главу 1).

В случае адсорбции на два центра одновременно (например, в конфигурации «твист») необходимо потребовать в качестве условия адсорбции, даже считая, что коэффициент прилипания не изменяется, нахождения незаполненных центров на определенном расстоянии, в определенном положении относительно друг друга. Так как нахождение двух незаполненных центров адсорбции в определенном месте поверхности события независимые (ранее договорились не учитывать взаимодействия между центрами), то в выражение для потока кислорода на поверхность сомножитель $(1-\theta)$ должен войти во второй степени:

$$F_s = \frac{\kappa \cdot p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_g}} \cdot (1 - \theta)^2 \quad (4.4)$$

Этот поток в стационарном состоянии должен компенсироваться потоком десорбированных молекул кислорода с единицы поверхности за единицу времени. Он должен определяться плотностью нейтральных молекул кислорода на поверхности, частотой попыток десорбции (характерной частотой фонона) и Больцмановским фактором $\exp(-E_{Ox}/kT_s)$, определяющимся энергией десорбции молекулярного кислорода в нейтральной (слабой) форме адсорбции E_{Ox} . Характерная частота фонона ν_0 может быть оценена из условия:

$$h \cdot \nu_0 = k \cdot T_s \quad (4.5)$$

где h - постоянная Планка, T_s - температура поверхности. Для типичной температуры работы сенсора 600 К она составляет $\nu_0 = 1,25 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$.

Вероятность того, что два занятых центра адсорбции расположены на определенном расстоянии друг от друга, запишется как θ^2 , но только часть из них будет электрически нейтральна.

Для расчета вероятности нахождения поверхностного центра в заряженном состоянии будем считать, что кислород на поверхности создает центры акцепторного типа, которые частично компенсируют проводимость полупроводника. В соответствии с обычным описанием [258, 259], часть электронов уйдет с доноров на эти акцепторы и между донорами и зоной

проводимости будет распределено только $(N_D - N_a)$ электронов. Уровень Ферми E_F в этом случае удален от дна зоны проводимости и край зоны проводимости можно считать одним уровнем, с плотностью состояний равной:

$$N_c = 2 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_e \cdot k \cdot T_s}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.6)$$

где m_e – эффективная масса электрона.

Концентрация n электронов в зоне проводимости, когда электронный газ не вырожден, запишется как:

$$n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k \cdot T_s}\right), \quad (4.7)$$

где E_c и E_F – энергия электрона на дне зоны проводимости и энергия уровня Ферми, соответственно.

Концентрация электронов, оставшихся на донорных уровнях, т.е., концентрация электрически нейтральных доноров N_{Do} :

$$N_{Do} = \frac{N_D}{1 + g \cdot \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k \cdot T_s}\right)}, \quad (4.8)$$

где g – фактор вырождения уровня, а E_D – энергия донорного уровня.

Для сравнения с экспериментом удобно записывать положение уровня Ферми и заполнения центров через концентрацию свободных носителей заряда. Поэтому перепишем (4.8) с учетом (4.7) в виде:

$$e^{\frac{E_F}{k \cdot T_s}} = \frac{n}{N_c} \cdot e^{\frac{E_c}{k \cdot T_s}}, \quad (4.9)$$

$$\frac{N_{D0}}{N_D} = \frac{1}{1 + g \cdot \frac{e^{-\frac{E_D}{k \cdot T_s}}}{e^{-\frac{E_F}{k \cdot T_s}}}} = \frac{n}{n + g \cdot N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_D}{k \cdot T_s}}} \quad (4.9)$$

Или, вводя обозначение:

$$n_D = g \cdot N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_D}{k \cdot T_s}}, \quad (4.9)$$

получим для вероятности нахождения электронов на донорном уровне:

$$f_0 = \frac{n}{n + n_D}, \quad (4.10)$$

а для вероятности нахождения донора в заряженном состоянии:

$$1 - f_0 = \frac{n_D}{n + n_D} \quad (4.11)$$

Если полупроводник легирован мелкими донорами (глубина залегания доноров, соответствующих вакансиям кислорода в SnO_2 , составляет 140 - 180 мэВ [131, 189]), то при высокой температуре, когда практически все мелкие доноры ионизованы, уровень Ферми опускается ниже донорного уровня, следуя к середине запрещенной зоны, а концентрация электронов в зоне проводимости растет с увеличением температуры за счет выброса электронов с акцепторов и уменьшения степени компенсации материала.

Для заполнения акцепторов с энергетическим уровнем E_a электронами f_{nA} получим выражение, аналогичное (4.10):

$$f_{nA} = \frac{n}{n_a + n}, \quad (4.12)$$

где:

$$n_a = g \cdot N_c \cdot e^{-\frac{E_c - E_a}{k \cdot T_s}} \quad (4.13)$$

Соответственно, вероятность нахождения акцепторного уровня в нейтральном состоянии запишется как:

$$1 - f_{nA} = \frac{n_a}{n + n_a} \quad (4.14)$$

Из соотношений (4.12 и 4.14) легко видеть, что при увеличении концентрации свободных носителей (уровень Ферми идет вверх) акцепторы заполняются электронами $f_{nA} = 1$, а при уменьшении концентрации свободных носителей заряда (уровень Ферми приближается к акцептору) опорожняются. В частности при $n = n_a$ вероятность заполнения акцепторного уровня электроном становится равной вероятности нахождения его в нейтральном состоянии, т.е. $f_{nA} = 1/2$.

Отсюда становится понятным физический смысл величин n_D и n_a – это концентрации электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с соответствующим примесным уровнем.

Область применимости этих выражений достаточно ограничена и определяется допущениями, приведенными выше. В частности, следует подчеркнуть, что рассматривается широкозонный квазимонополярный полупроводник n-типа, собственные переходы не учитываются. Но к диоксиду олова они, по-видимому, применимы с учетом большой ширины запрещенной зоны материала (примерно 3,5 эВ [131]) и того, что кислород на поверхности дает глубокие акцепторные уровни (например, по данным [30], 1,4 эВ под дном зоны проводимости).

Теперь можно вернуться к уравнению баланса адсорбирующихся и десорбирующихся молекул кислорода на поверхности и записать количество десорбирующихся с единицы поверхности в единицу времени нейтральных молекул кислорода F_{des} :

$$F_{\text{des}} = v_o \cdot e^{-\frac{E_{\text{Ox}}}{k \cdot T}} \cdot N_s \cdot \theta^2 \quad (4.15)$$

С учетом (4.4) и (4.5) условие адсорбционно–десорбционного равновесия молекул кислорода на поверхности можно записать в виде:

$$\frac{\kappa \cdot p \cdot \sigma \cdot N_s}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_g}} \cdot (1 - \theta)^2 = \frac{k}{h} \cdot T_s \cdot e^{-\frac{E_{\text{Ox}}}{k \cdot T_s}} \cdot \theta^2 \cdot \left(\frac{n_a}{n + n_a} \right)^2 \quad (4.16)$$

а, введя величину p_o , зависящую от нормированного парциального давления кислорода в окружающей атмосфере:

$$p_o^2 = \frac{\kappa \cdot p \cdot \sigma \cdot N_s}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_g}} \cdot \frac{h}{k} \cdot \frac{1}{T_s} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Ox}}}{k \cdot T_s}\right) \quad (4.17)$$

можно переписать (4.16) в компактном виде:

$$p_o \cdot (1 - \theta) = \theta \cdot \left(\frac{n_a}{n + n_a} \right) \quad (4.18)$$

Подчеркнем, что величина p_o , так же, как величины n и n_a , зависит от температуры.

Уравнение (4.18) фактически не отличается от уравнения, которое могло бы быть записано для адсорбционно–десорбционного равновесия, если бы оно контролировалось атомарным кислородом (в модели одноатомного газа-окислителя). Практически единственным значительным различием моделей адсорбции одноатомного и молекулярного двухатомного окислителей является разная зависимость p_o , а значит θ , от давления окислителя в окружающей атмосфере. В рассматриваемом случае p_o зависит от давления окислителя сублинейно (как корень квадратный), а в модели одноатомного окислителя зависимость будет линейной.

Это уравнение позволяет рассчитать заполнение поверхности молекулярным кислородом, находящимся как в нейтральной, так и в заряженной форме адсорбции, в зависимости от концентрации свободных

носителей заряда в полупроводнике, если известны параметры локальных поверхностных состояний, которые индуцирует на поверхности молекулярный кислород:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{1}{\eta + 1} \cdot \frac{1}{p_0}}, \quad (4.19)$$

где введено обозначение $\eta = n/n_a$. Это выражение похоже на изотерму Ленгмюра. Однако следует учитывать, что концентрация свободных носителей сама зависит от заполнения и, соответственно, от давления окислителя в окружающей атмосфере. Поэтому зависимость заполнения поверхности от давления в рассматриваемом случае будет более сложной, чем при адсорбции газов, которые не влияют на концентрацию свободных носителей заряда в полупроводнике.

Для получения заполнения поверхности молекулярным кислородом в нейтральной и в заряженной формах адсорбции следует умножить величину заполнения на вероятность нахождения адсорбированной частицы в нейтральном или заряженном состоянии, которые даются выражениями (4.12) и (4.14). Соответствующие зависимости приведены на рис. 4.1.

В соответствии с зарядом на поверхности будет меняться распределение потенциала в объеме полупроводника. Его можно рассчитать, решив уравнение Пуассона:

$$\operatorname{div}(\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E) = \rho, \quad (4.20)$$

где ε , ε_0 – диэлектрическая проницаемость полупроводника и диэлектрическая постоянная вакуума, соответственно; ρ – плотность объемного заряда в полупроводнике.

В случае цилиндрического зерна, радиус которого меньше длины экранирования, уравнение Пуассона сводится к условию электронейтральности в виде уравнения баланса заряда в объеме и на поверхности [260]. Пренебрегая

свободными дырками, запишем для единицы площади поверхности тонкого плоского обедненного на всю толщину слоя:

$$N_D - n = \theta \cdot \frac{n}{n + n_a} \cdot n_s, \quad (4.21)$$

где N_D – концентрация мелких полностью ионизированных доноров в объеме, n – концентрация свободных электронов, θ – заполнение центров адсорбции адсорбированными частицами, $n_s = N_s/d$ – приведенная к объему полупроводника плотность центров адсорбции N_s на поверхности, d – толщина слоя полупроводника, n_a – параметр поверхностного акцептора в соответствии с (4.13).

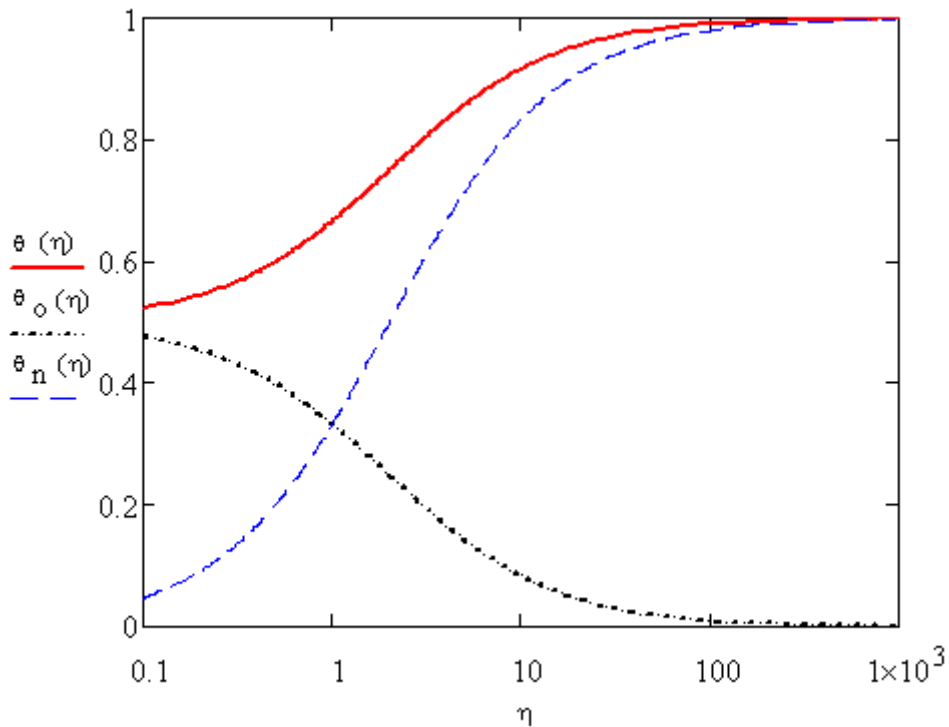


Рис. 4.1 Зависимости общего $\theta(\eta)$ заполнения поверхности молекулярным кислородом и заполнений поверхности кислородом в нейтральной $\theta_0(\eta)$ и заряженной $\theta_n(\eta)$ формах адсорбции от нормированной на величину n_a концентрации свободных носителей η . (При совпадении уровня Ферми с положением акцепторного уровня $n = n_a$, а величина $\eta = 1$)

Совместное решение уравнений (4.18) и (4.21) позволяет найти концентрацию свободных носителей заряда в полупроводнике и заполнение поверхности адсорбированными частицами. В зависимости от предполагаемого механизма физико-химических процессов на поверхности величина заполнения поверхности θ может быть разделена на составляющие. Тогда для соответствующих процессов необходимо записывать с учетом принципа детального равновесия дополнительные уравнения баланса потоков перехода поверхностных частиц из одной формы адсорбции в другую.

Например, при диссоциативной адсорбции молекул кислорода необходимо учитывать распад молекул кислорода на поверхности на атомы и возможную ассоциацию атомов в молекулы, если расстояние между атомами кислорода на поверхности это допускает (рис. 4.2). Соответствующий процесс опишется следующими двумя уравнениями:

$$\theta = \theta_a + \theta_m, \quad (4.22)$$

где θ_a - вероятность заполнения центра адсорбции кислородом в атомарной форме, θ_m - вероятность заполнения центра адсорбции кислородом в молекулярной форме. При этом будем, например, считать, что адсорбция молекулярного кислорода занимает два центра адсорбции, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Тогда второе уравнение, описывающее баланс процессов ассоциации – диссоциации, запишется в зависимости от зарядового состояния адсорбированных частиц в одной из следующих форм. Распад – ассоциация адсорбированной электрически нейтральной молекулы на два адсорбированных нейтральных атома:

$$\theta_m^2 \cdot \left(\frac{n_a}{n + n_a} \right)^2 = K_{am} \cdot \theta_a \cdot \frac{n_a}{n + n_a} \cdot \theta_a \cdot \frac{n_a}{n + n_a} \quad (4.23)$$

Распад – ассоциация двукратно ионизованной адсорбированной молекулы кислорода на два отрицательно заряженных адсорбированных атома:

$$\theta_m^2 \cdot \left(\frac{n}{n + n_a} \right)^2 = K_{am} \cdot \theta_a \cdot \frac{n}{n + n_a} \cdot \theta_a \cdot \frac{n}{n + n_a} \quad (4.24)$$

Наконец, распад – ассоциация однократно ионизованной молекулы кислорода на нейтральный и заряженный атомы:

$$\theta_m^2 \cdot \frac{n_a}{n + n_a} \cdot \frac{n}{n + n_a} = K_{am} \cdot \theta_a \cdot \frac{n_a}{n + n_a} \cdot \theta_a \cdot \frac{n}{n + n_a} \quad (4.25)$$

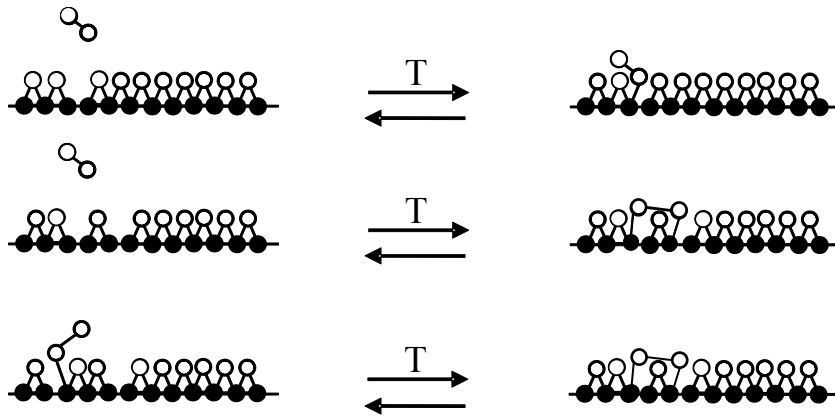


Рис. 4.2 Схемы возможных процессов на поверхности в ряду мостикового кислорода

Уравнения (4.23), (4.24) и (4.25) фактически отличаются только величиной константы реакции. Поскольку эту величину мы не можем определить экспериментально, она будет подгоночным параметром модели. Тогда эти уравнения должны быть сведены к одному, которое и опишет доминирующий процесс ассоциации – диссоциации:

$$\theta_a = K_{am} \cdot e^{-\frac{E_{am}}{k \cdot T_s}} \cdot \theta_m^2, \quad (4.26)$$

где E_{am} – энергия активация процесса диссоциации кислорода на поверхности.

Примерно такая же ситуация складывается с описанием перехода молекулярного кислорода из одной формы адсорбции в другую. Например, описание равновесия двух форм адсорбции молекулярного кислорода на поверхности – в конфигурации «твист» и конфигурации «семафор» (рис. 4.2)

оказываются математически эквивалентным описанию детального равновесия при адсорбционно – десорбционном обмене этих конфигураций с газовой фазой. Различаются только величины энергий, которые мы не определяем экспериментально:

- Адсорбционно-десорбционное равновесие конфигурации «семафор»:

$$\theta_m \cdot \frac{n_a}{n + n_a} = K_1 \cdot p_0 \cdot (1 - \theta) \quad (4.27)$$

- Адсорбционно-десорбционное равновесие конфигурации «твист»:

$$\theta_m^2 \cdot \left(\frac{n_a}{n + n_a} \right)^2 = K_2 \cdot p_0 \cdot (1 - \theta)^2 \quad (4.28)$$

- Равновесие между конфигурациями «семафор» и «твист»:

$$\theta_m \cdot \frac{n_a}{n + n_a} \cdot (1 - \theta) = K_3 \cdot \theta_m^2 \cdot \left(\frac{n_a}{n + n_a} \right)^2 \quad (4.29)$$

Откуда следуют соотношения между константами реакций:

$$K_2 = p_0 \cdot K_1^2, \quad (4.30)$$

$$K_3 = \frac{1}{(K_1 \cdot p_0)^2} = \frac{1}{K_2 \cdot p_0} \quad (4.31)$$

Уравнения (4.27) и (4.28) мало отличаются друг от друга с точки зрения математики – они отличаются величиной и показателем степени у нормированного давления. Из сравнения (4.30) с (4.31) видно, что написанные уравнения отражают формальную связь между константами реакций для различных процессов на поверхности. Причем соотношения между константами реакций меняются с изменением температуры и давления. Значит, с изменением условий эксперимента может меняться вероятность протекания того или иного процесса, то есть, меняться доминирующий механизм адсорбции молекулярного кислорода на поверхность. Уравнения (4.27) – (4.29) не являются независимыми, и при выполнении расчетов описываемые ими

процессы могут дать только одно независимое уравнение, например, соотношение:

$$1 - \theta = K_{ad} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{k \cdot T_s}} \cdot \frac{n_a}{n + n_a} \cdot \theta_m \quad (4.32)$$

Это соотношение показывает, что вероятность того, что место адсорбции свободно, активационно связана с вероятностью его заполнения кислородом в молекулярной форме.

Уравнения (4.22), (4.26) и (4.32) можно использовать для анализа температурной зависимости заполнения поверхности и температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда в зоне проводимости.

4.2. Адсорбция кислорода

Пусть на поверхности существует один тип центров адсорбции кислорода. На этих центрах может закрепляться кислород в атомарной или в молекулярной форме адсорбции, занимая один или два центра в зависимости от формы адсорбции. Центры могут быть связаны с вакансиями мостикового кислорода, но образование этих вакансий, как и вакансий решеточного кислорода в плоскости (110) учитывать не будем, так как эти процессы начинаются при температурах 530-700°C [261, 262], а экспериментальные зависимости проводимости слоев от температуры получены в данной работе при температуре ниже 450°C.

При адсорбции – десорбции молекул кислорода, находящихся в электрически незаряженном состоянии, электронейтральность полупроводника не нарушается. Электроны, ушедшие с объемных доноров концентрацией N_D , распределяются между объемом, где они делокализованы, и поверхностью, где они захватываются на акцепторные уровни, переводя индуцирующие эти акцепторные уровни частицы в заряженную (сильную) форму адсорбции.

Сначала, для простоты и наглядности, будем рассматривать только один тип акцепторных уровней, считая, что кислород и в молекулярной, и в

атомарной формах адсорбции создает локальные уровни с одинаковой глубиной залегания E_a ниже дна зоны проводимости. Количество локализованных на поверхности электронов можно рассчитать, умножив плотность заряженных центров адсорбции на площадь поверхности. Количество электронов в объеме зерна рассчитаем, умножив их концентрацию на объем зерна. Для цилиндрического зерна диаметром d уравнение электронейтральности в приближении плоских зон запишется в виде:

$$N_D \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} + N_s \cdot \theta \cdot \frac{n}{n + n_a} \cdot \pi \cdot d \quad (4.33)$$

Или, после обозначения приведенной к объему плотности поверхностных состояний через $n_s = 4N_s/d$, в виде:

$$N_D = n + \frac{n \cdot n_s}{n + n_a} \cdot \theta \quad (4.34)$$

Очевидно, что при уменьшении заполнения поверхности концентрация свободных носителей стремится к концентрации ионизованных доноров, что и следовало ожидать. Вдали от насыщения концентрации свободных носителей заряда при $n \ll N_D$ уравнение электронейтральности в приближении плоских зон упростится и свяжет заполнение поверхности и концентрацию свободных носителей заряда соотношением:

$$n = \frac{n_a}{\frac{n_s}{N_D} \cdot \theta - 1} \quad (4.35)$$

Величина n_s/N_D характеризует отношение количества поверхностных состояний, которые могут принять электроны, к количеству доноров, которые могут поставить электроны. Если поверхностных состояний недостаточно, чтобы принять необходимое число электронов, то соотношение (4.35) теряет смысл. Это выражается в том, что концентрация свободных носителей заряда станет отрицательной, что свидетельствует о выходе рассматриваемой модели за границы применимости (зоны нельзя считать плоскими – обеднение зерна

будет неоднородным по толщине). Экспериментальные результаты следует анализировать с помощью другой модели, например, модели обедненных перешейков или встречных барьеров Шоттки [54].

Введем обозначение:

$$\delta = \frac{n_s}{N_D} = \frac{4 \cdot N_s}{d \cdot N_D} \quad (4.36)$$

Величина δ увеличивается с уменьшением размера зерна и увеличением плотности центров адсорбции на поверхности зерна. Она уменьшается с ростом размеров зерна и увеличением степени его легирования. Поэтому хорошо сформированные, специально нелегированные, зерна стехиометрического состава будут характеризоваться той же величиной δ при больших размерах, чем дефектные. Фактически эта величина отражает роль поверхности в процессах электронного обмена поверхности с объемом по отношению к роли объема зерна. Поэтому далее мы будем называть ее степенью дисперсности пленки полупроводника.

Введение величины δ как характеристики дисперсности пленки призвано подчеркнуть, что в рамках данного рассмотрения пленку целесообразно считать ультрадисперсной не столько в случае малых размеров ее зерна, и даже не столько в случае ее высокоомности (низкого уровня исходного легирования, то есть большого значения длины Дебая по сравнению с размерами зерна), но, главным образом, исходя из того, могут ли центры захвата электронов на поверхности принять необходимое число носителей заряда из объема.

Здесь же следует сделать еще одно замечание относительно величины δ и степени дисперсности пленки, которую она характеризует. Если рассматривать степень дисперсности пленки как характеристику того, смогут или нет поверхностные состояния принять необходимое число электронов из объема, то следует учесть, что это число электронов будет зависеть от температуры. При более высокой температуре равновесное заполнение центров на поверхности будет достигаться при меньшем числе электронов, захваченных на эти центры. Значит, с изменением температуры пленки с более крупным зерном можно

будет считать достаточно дисперсными, чтобы к ним можно было применять рассматриваемую модель. Другими словами, при разных температурах высокодисперсными пленками следует считать пленки, характеризующиеся разными значениями величины δ . Одна и та же пленка при разных температурах может рассматриваться и как крупнозернистая, и как мелкозернистая.

Модель плоских зон строится и применима к зернам малого размера [260] в том смысле, что размеры зерна значительно меньше длины экранирования заряда, находящегося на его поверхности $d \ll L_D$, где длина Дебая:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot k \cdot T_s}{N_D \cdot q^2}} \quad (4.37)$$

Заполнение центров адсорбции на поверхности опишем системой уравнений, составленной из уравнений (4.22), (4.26), (4.32) и (4.35) с учетом обозначения (4.36):

$$\theta = \theta_a + \theta_m ,$$

$$\theta_a = K_{am} \cdot \theta_m \quad (4.38)$$

$$\theta_a = K_{am} \cdot e^{-\frac{E_{am}}{k \cdot T_s}} \cdot \theta_m ,$$

$$\theta = \frac{n_s}{N_D} \cdot \left(\frac{n_a}{n} + 1 \right) ,$$

$$K_{am} = K_{0am} \cdot e^{-\frac{E_{am}}{k \cdot T_s}},$$

$$K_{ad} = K_{0ad} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{k \cdot T_s}}.$$

Решив систему уравнений (4.38) относительно концентрации свободных носителей заряда и заполнений поверхностных центров, получим:

$$\eta = \frac{1 + \zeta}{\delta - 1}, \quad (4.39)$$

$$\theta = \frac{\eta + 1}{\eta \cdot \delta}, \quad (4.40)$$

$$\theta_m = \theta \cdot \frac{1}{1 + K_{0am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}}, \quad (4.41)$$

$$\theta_a = \theta \cdot \frac{K_{0am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}}{1 + K_{0am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}}, \quad (4.42)$$

где использованы следующие обозначения:

$$\eta = \frac{n}{n_a}, \quad (4.43)$$

$$\zeta = \frac{K_{0d} \cdot e^{-E_d \cdot x}}{1 + K_{0am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}}, \quad (4.44)$$

$$x = \frac{1}{k \cdot T_s}. \quad (4.45)$$

Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда определяется соотношением (4.39). Запишем эту температурную зависимость в явном виде:

$$n = \gamma \cdot \left(1 + \frac{K_{0d} \cdot e^{-E_d \cdot x}}{1 + K_{0am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}} \right) \cdot e^{-E_a \cdot x} \quad (4.46)$$

где масштабный коэффициент γ , влияющий на величину концентрации, определяется свойствами материала, его дисперсностью и исходным легированием:

$$\gamma = \frac{g \cdot N_c \cdot N_D}{n_s - N_D} \quad (4.47)$$

При сравнительно низкой температуре, когда:

$$x \gg (1/E_{0am}) \ln(K_{0am}), \quad (4.48)$$

$$x \gg (1/E_{0ad}) \ln(K_{0ad}), \quad (4.49)$$

$$n = \gamma \cdot e^{-E_a \cdot x}, \quad (4.50)$$

температурная зависимость логарифма концентрации от обратной температуры представляет собой прямую линию с наклоном, который определяется энергией E_a возбуждения электронов с акцепторного уровня.

Увеличение температуры до величины из диапазона, который определяется соотношениями:

$$x \gg (1/E_{0am}) \ln(K_{0am}), \quad (4.51)$$

$$x \ll (1/E_{0ad}) \ln(K_{0ad}), \quad (4.52)$$

$$n = \gamma \cdot K_{0d} \cdot e^{-(E_a + E_d) \cdot x}, \quad (4.53)$$

приводит к возрастанию наклона температурной зависимости логарифма концентрации от обратной температуры на величину, определяемую энергией E_d десорбции молекулярного кислорода с поверхности.

Дальнейшее увеличение температуры приводит сначала к снижению наклона этой прямой:

$$x \ll (1/E_{0am})\ln(K_{0am}), \quad (4.54)$$

$$x \gg (1/(E_{0ad} - E_{am}))\ln(K_{0ad}/K_{0am}), \quad (4.55)$$

$$n = \gamma \cdot \frac{K_{0d}}{K_{0am}} \cdot e^{[E_{am} - (E_a + E_d)] \cdot x} \quad (4.56)$$

а, затем, снова к выходу прямой на наклон, определяемый глубиной залегания акцепторного центра:

$$x \ll (1/E_{0am})\ln(K_{0am}), \quad (4.57)$$

$$x \ll (1/(E_{0ad} - E_{am}))\ln(K_{0ad}/K_{0am}), \quad (4.58)$$

$$n = \gamma \cdot e^{-E_a \cdot x} \quad (4.59)$$

Таким образом, на кривой температурной зависимости логарифма концентрации свободных носителей заряда от обратной температуры образуется горб. График зависимости логарифма нормированной на функцию $n_a(x)$ концентрации η от обратной температуры x представлен на рис. 4.3. Параметры расчета выбраны произвольно с целью демонстрации качественного хода зависимости:

$$\frac{\eta}{\gamma} = 1 + \frac{K_{0d} \cdot e^{-E_d \cdot x}}{1 + K_{0am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}} \quad (4.60)$$

Такого типа зависимость можно проследить на Рис. 3.9, полученном экспериментально. На рис. 4.4 круглыми маркерами представлена температурная зависимость сопротивления образца в сухом воздухе, нормированная на сопротивление при температуре 486 К.

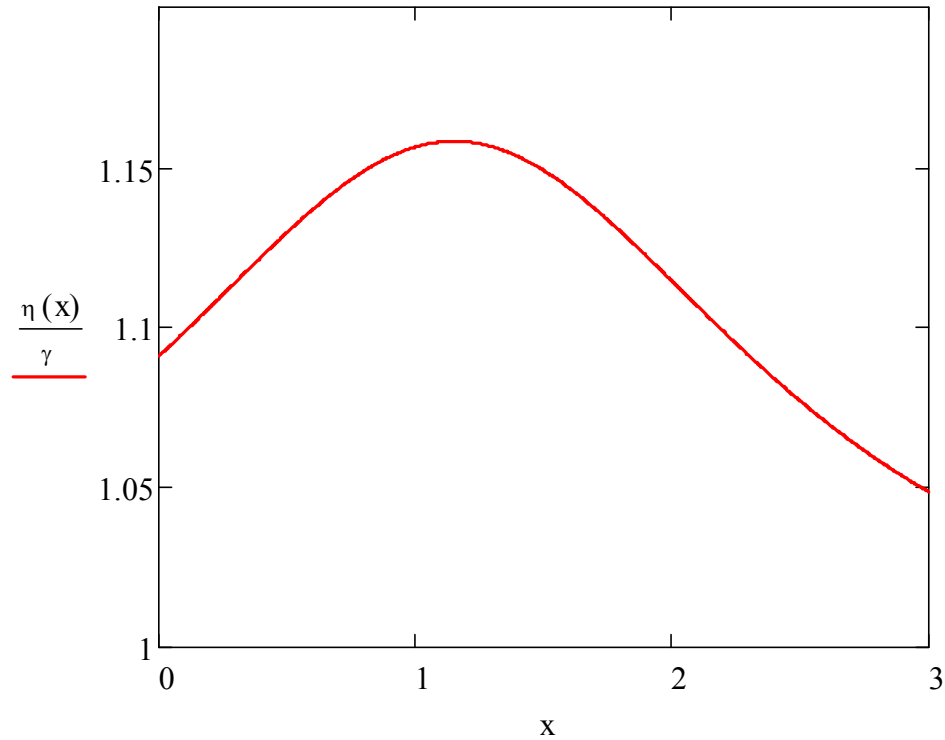


Рис. 4.3 Параметры расчета: $E_d = 1$, $E_{am} = 2$, $K_{0d} = 1$, $K_{0am} = 10$

Эта кривая может быть аппроксимирована тремя экспоненциальными участками, которые соответствуют четырем соотношениям (4.50), (4.53), (4.56), (4.59). Это дает для концентрации температурные зависимости, представленные на рис. 4.4 сплошными линиями:

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-E_{a0} \cdot (x - X_{d0})}, \quad (4.61)$$

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-(E_{a0} + E_{d0}) \cdot (x - X_{d0})}, \quad (4.62)$$

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-(E_{a0} + E_{d0} - E_{am0}) \cdot (x - X_{am0})}, \quad (4.63)$$

с подгоночными параметрами:

$$E_{a0} = 0.754 \vartheta B, \quad (4.64)$$

$$E_{d0} = 0.307 \vartheta B, \quad (4.65)$$

$$E_{am0} = 0.706 \vartheta B, \quad (4.66)$$

$$X_{a0} = 2.05 \text{ K}^{-1}, \quad (4.67)$$

$$X_{d0} = 2.015 \text{ K}^{-1}, \quad (4.68)$$

$$X_{am0} = 2.67 \text{ K}^{-1}, \quad (4.69)$$

$$\frac{n(x)}{n_0} = e^{-E_a \cdot (x-x_0)}, \quad (4.70)$$

$$\frac{n(x)}{n_0} = \frac{\left(1 + K_d \cdot e^{-E_d \cdot x}\right) \cdot e^{-E_a \cdot x}}{\left(1 + K_d \cdot e^{-E_d \cdot x_0}\right) \cdot e^{-E_a \cdot x_0}} \quad (4.71)$$

$$\frac{n(x)}{n_0} = \frac{\left(1 + \frac{K_d \cdot e^{-E_d \cdot x}}{1 + K_{am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x}}\right) \cdot e^{-E_a \cdot x}}{\left(1 + \frac{K_d \cdot e^{-E_d \cdot x_0}}{1 + K_{am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x_0}}\right) \cdot e^{-E_a \cdot x_0}} \quad (4.72)$$

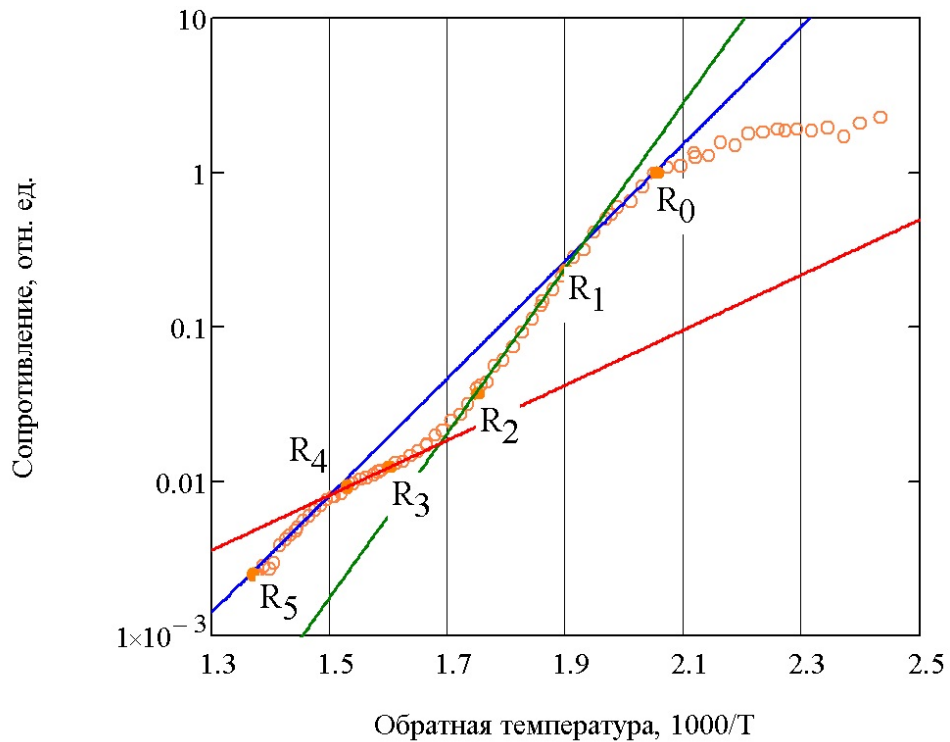


Рис. 4.4 Расчетные прямые проведены через точки i с координатами (x_i, R_i) , в которых обратные температуры равны $x_0 = 2.05$, $x_1 = 1.90$, $x_2 = 1.75$, $x_3 = 1.60$, $x_4 = 1.53$, $x_5 = 1.37$

Параметры модели для выполнения расчета выбирались с помощью соотношения (4.46). Соотношение (4.46) содержит 6 параметров: 3 энергии активации, сопоставляемые глубине залегания поверхностного акцептора E_a , энергии десорбции кислорода E_d и энергии диссоциации молекул адсорбированного кислорода на атомы E_{am} ; три коэффициента, два из которых определяют температуры смены доминирующего процесса на поверхности – K_{0d} и K_{0am} , и коэффициент γ , исчезающий в результате нормировки. Для их нахождения нужно совместить расчетную кривую с экспериментальными точками, не считая точки, в которой проводится нормировка, в ней кривые совмещаются автоматически (по построению).

В качестве условия, из которого рассчитывались коэффициенты соотношения (4.46), выбрано постоянство геометрического фактора и допущение о том, что вся температурная зависимость сопротивления обусловлена температурной зависимостью концентрации. Обоснованием допущения может служить то, что модель строится в приближении плоских

зон. В этом приближении потенциальные барьеры для транспорта носителей заряда через границу зерна отсутствуют, а все другие механизмы рассеяния носителей заряда дают температурную зависимость подвижности значительно более слабую, чем экспоненциальная, которая характерна для температурной зависимости концентрации при всех рассматриваемых механизмах процессов в полупроводнике и на его поверхности.

С математической точки зрения это означает:

$$\frac{R_i}{R_0} = \frac{n_0}{n_i}, \quad (4.70)$$

где R_0 и n_0 – сопротивление и расчетная концентрация при температуре T_0 , при которой проводится нормировка, а R_i и n_i – сопротивление и расчетная концентрация при температуре T_i , при которой рассчитывается параметр модели. Эти точки отмечены на экспериментальной кривой маркерами с заполнением. В качестве нулевых приближений при решении уравнений типа (4.70) выбирались, там, где это требовалось, параметры (4.64) – (4.69). Точки подбора параметров сначала ставились на наиболее характерных участках экспериментальной кривой, а после получения параметров модели перемещались на те температуры, при которых экспериментальные данные удовлетворительно описывались расчетной кривой (см. (4.73), (4.75) и рис 4.4). После этого процедура выбора параметров модели повторялась до тех пор, пока величины параметров не переставали заметно изменяться.

Был использован следующий алгоритм подбора параметров модели.

Расчетная кривая нормировалась на расчетную концентрацию свободных носителей заряда при той же температуре, при которой нормировалась экспериментальная кривая сопротивлений. На рисунке эта точка отмечена как точка R_0 .

Затем по двум точкам R_0 и R_5 (рис. 4.4) рассчитывалась энергия E_a (параметр модели, который интерпретируется как энергия выброса электронов с акцепторного центра в зону проводимости).

На третьем этапе из соотношения (4.70), записанного для двух точек, выражалась зависимость константы K_d от энергии E_d (интерпретируются как константа реакции и энергия активации процесса десорбции):

$$r_{01} = \frac{R_1}{R_0} = \frac{\left(1 + K_d \cdot e^{-E_d \cdot x_0}\right) \cdot e^{-E_a \cdot x_0}}{\left(1 + K_d \cdot e^{-E_d \cdot x_1}\right) \cdot e^{-E_a \cdot x_1}} \quad (4.71)$$

$$K_d(E_d) = \frac{r_{01} \cdot e^{E_a \cdot (x_0 - x_1)} - 1}{1 - r_{01} \cdot e^{(E_a + E_d) \cdot (x_0 - x_1)}} \cdot e^{E_d \cdot x_0} \quad (4.72)$$

График этой зависимости представлен на рис. 4.5. Видно, что в диапазоне энергий от 0,2 до 1 эВ зависимость монотонная и однозначная. Зависимость следует экспоненциальному закону, то есть, определяется последним сомножителем в соотношении (4.72).

Используя зависимость (4.72), можно рассчитать энергию десорбции акцепторов, минимизируя, например, сумму квадратов отклонения расчетных значений нормированной концентрации от экспериментальных данных по величинам нормированных обратных сопротивлений образца при той же температуре, то есть минимизируя функционал $F(E_d)$ вида:

$$F(E_d) = \sum_{i=i_1}^{i_2} \left(\frac{n(E_d, x_i)}{n(E_d, x_0)} - \frac{R_0}{R_i} \right)^2 \quad (4.73)$$

где $n(E_d, x)$ – расчетное значение концентрации при величине энергии десорбции E_d и обратной температуре x , R_0 , x_0 и R_i , x_i – экспериментальные значения сопротивления и обратной температуры при обратной температуре нормировки x_0 и обратной температуре x_i , соответственно, i – номер экспериментальной точки. График зависимости величины функционала $F(E_d)$ от энергии E_d представлен на рис. 4.6. Видно, что минимум функционала выражен отчетливо и легко может быть найден одним из обычных методов.

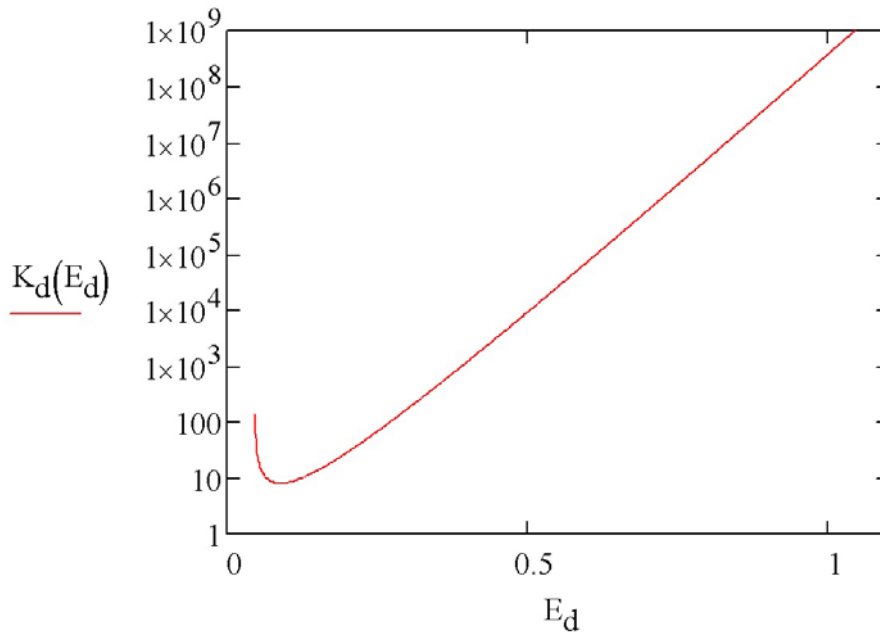


Рис. 4.5 Расчетная зависимость константы реакции десорбции от энергии десорбции

Используя зависимость (4.72) можно рассчитать энергию десорбции акцепторов минимизируя, например, сумму квадратов отклонения расчетных значений нормированной концентрации от экспериментальных данных по величинам нормированных обратных сопротивлений образца при той же температуре, то есть минимизируя функционал $F(E_d)$ вида:

$$F(E_d) = \sum_{i=i_1}^{i_2} \left(\frac{n(E_d, x_i)}{n(E_d, x_0)} - \frac{R_0}{R_i} \right)^2 \quad 4.73$$

где $n(E_d, x)$ – расчетное значение концентрации при величине энергии десорбции E_d и обратной температуре x , R_0 , x_0 и R_i , x_i – экспериментальные значения сопротивления и обратной температуры при обратной температуре нормировки x_0 и обратной температуре x_i , соответственно, i – номер экспериментальной точки. График зависимости величины функционала $F(E_d)$ от энергии E_d представлен на рис. 4.6. Видно, что минимум функционала выражен отчетливо и легко может быть найден одним из обычных методов.

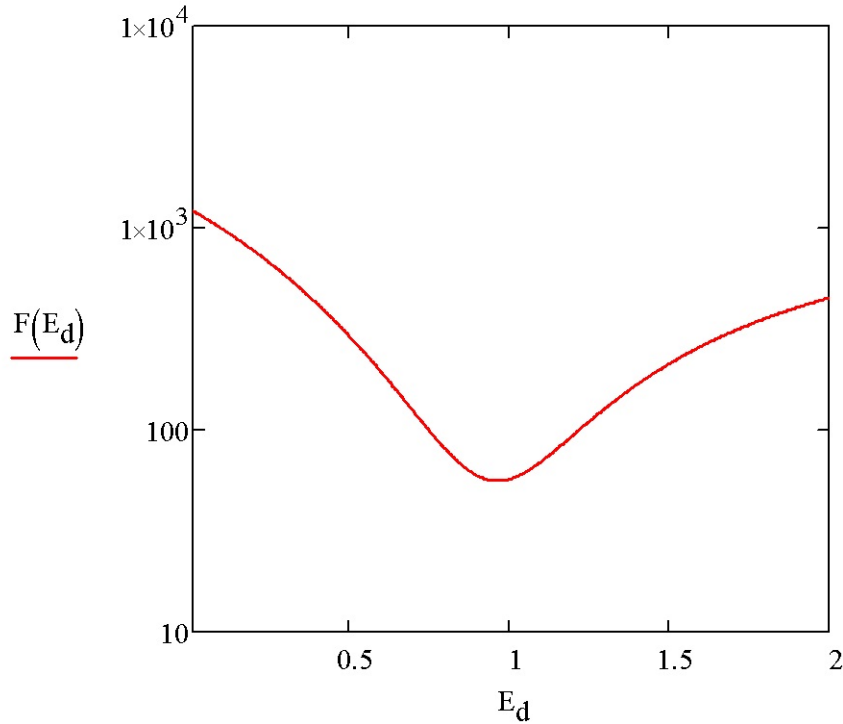


Рис. 4.6 Зависимость величины функционала $F(E_d)$ от параметра E_d .
 Параметры расчета: $E_a = 0.754$, $x_0 = 1.80$, $x_{i1} = x_0$, $x_{i2} = 2.00$

На четвертом этапе определялись значения параметров E_{am} и K_{am} . Общий план выбора параметров был такой же, как при определении параметров, описывающих десорбцию. Однако зависимость параметра модели K_{am} от параметра модели E_{am} (интерпретируются как константа реакции и энергия активации для процесса диссоциации молекулярного кислорода на атомы, соответственно) описывается уравнением второй степени относительно K_{am} , а значит, имеет два корня:

$$\frac{R_i}{R_k} \cdot \frac{1 + K_d \cdot e^{-E_d \cdot x_i} + K_{am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x_i}}{1 + K_d \cdot e^{-E_d \cdot x_k} + K_{am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x_k}} \cdot \frac{1 + K_{am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x_k}}{1 + K_{am} \cdot e^{-E_{am} \cdot x_i}} \cdot e^{-E_a \cdot (x_i - x_k)} = 1 \quad (4.74)$$

где индексы i и k показывают номера экспериментальных точек, по которым проводится расчет.

Зависимость величины этих корней от E_{am} представлена на рис. 4.7.

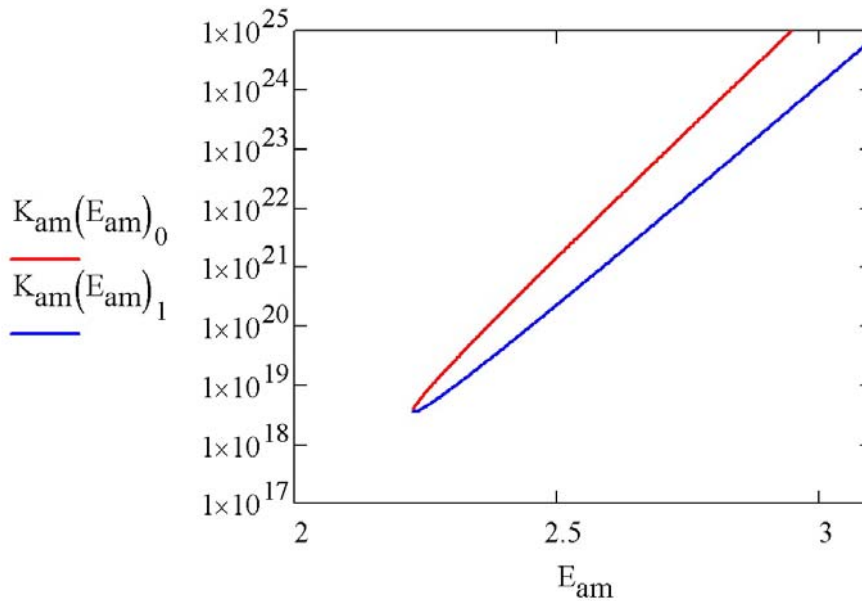


Рис. 4.7 Зависимость значений корней уравнения (4.74) от энергии E_{am}

Из рисунка видно, что при энергии E_{am} ниже некоторой критической величины корни сходятся, т.е., дискриминант квадратного уравнения становится отрицательным, и при более низких значениях этого параметра модели действительные корни пропадают. Это легко интерпретировать с физической точки зрения. Действительно, если энергия диссоциации молекул кислорода на атомы становится меньше суммы энергии перехода акцептора в нейтральную форму адсорбции и энергии десорбции, то участок с уменьшенным наклоном (в частности, участок аномальной температурной зависимости сопротивления) пропадает. Расчетная кривая ни при каких значениях константы реакции (ни при каких давлениях кислорода) не может быть проведена через экспериментальные точки.

Так как корней было два, приходится рассчитывать соответствующие функционалы как для одного, так и для другого:

$$F_1(E_{am}) = \sum_{i=i_1}^{i_2} \left(\frac{R_0}{R_i} - \frac{n(E_{am}, K_{am}(E_{am})_1, x_i)}{n(E_{am}, K_{am}(E_{am})_2, x_0)} \right)^2 \quad (4.75)$$

$$F_2(E_{am}) = \sum_{i=i_1}^{i_2} \left(\frac{R_0}{R_i} - \frac{n(E_{am}, K_{am}(E_{am})_1, x_i)}{n(E_{am}, K_{am}(E_{am})_2, x_0)} \right)^2 \quad (4.76)$$

График зависимостей этих функционалов от величины параметра E_{am} представлен на рис. 4.8. Из рисунка видно, что минимум функционала наблюдается только для одного корня уравнения для константы реакции диссоциации. Это свидетельствует об однозначности аппроксимации экспериментальных данных выражением типа (4.72).

Пример применения расчетов параметров модели для аппроксимации экспериментальных данных приведен на рис. 4.9. Экспериментальные данные представлены маркерами в виде окружностей. Точки, использованные в расчете, представлены кружками. Расчетная кривая – сплошной линией. На рис 4.9 маркерами представлен более полный набор данных того же эксперимента, что и на рис. 4.4, а сплошными линиями - расчетные кривые, представляющие соотношение (4.46).

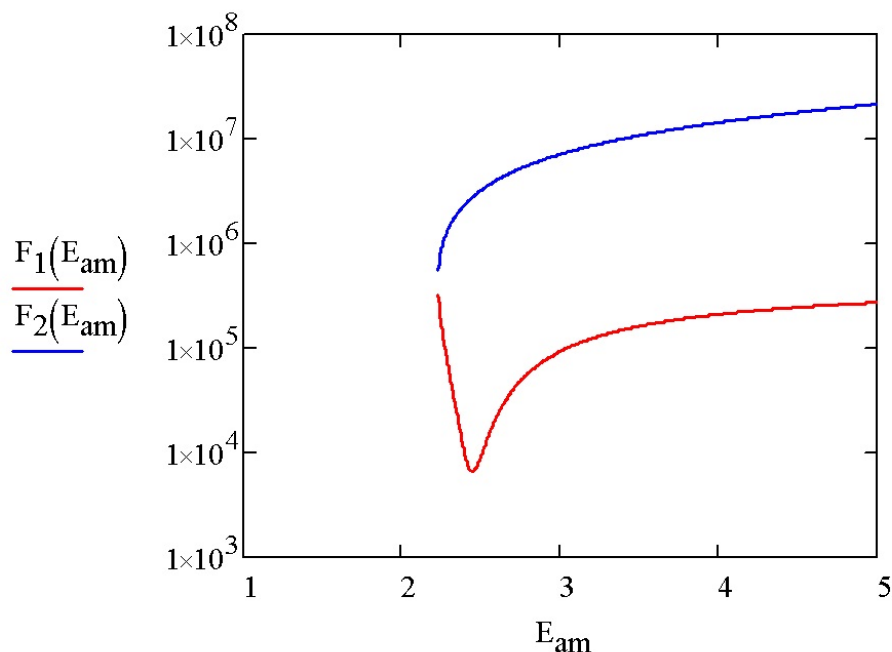


Рис. 4.8 Зависимость отклонения расчетной кривой от экспериментальных точек от выбора параметра E_{am}

Из рис. 4.9 видно, что результаты расчета аппроксимируют экспериментальные данные в пределах точности эксперимента во всем диапазоне температур, кроме низких. Далее будет показано, что предложенная модель с одним типом центров адсорбции и одним типом акцепторов, создаваемых на поверхности адсорбированными частицами, не позволяет адекватно описать влияние влажности окружающей атмосферы на температурную зависимость проводимости.

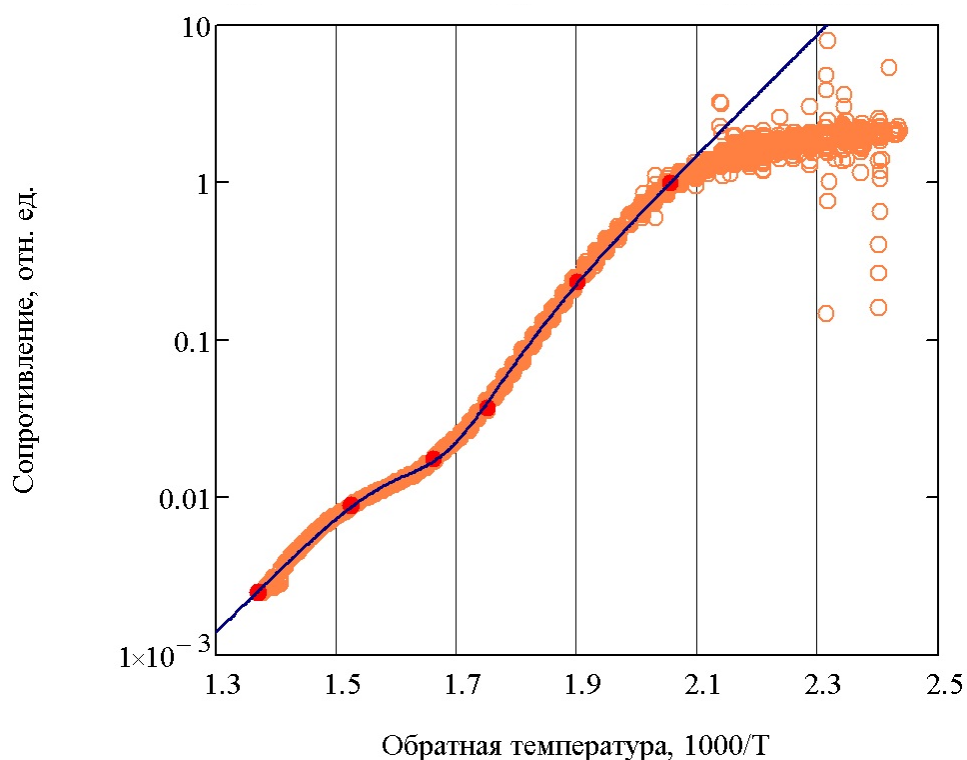


Рис. 4.9 Аппроксимация экспериментальных результатов расчетной кривой

Эти ограничения снимаются при усложнении модели. Причем для удовлетворительного описания экспериментальных результатов предположения о наличии на поверхности двух типов центров адсорбции недостаточно. Минимальное количество центров адсорбции – три. Это согласуется с данными работы [184], в которой на основании комплексных экспериментальных исследований делается вывод о существовании на поверхности диоксида олова четырех типов центров адсорбции. Три из них могут проявляться в экспериментах по газочувствительности. Четвертый – в экспериментах по гетерогенному катализу и является центром

недиссоциативной адсорбции воды. Этот центр в условиях нашего эксперимента проявляться не должен: 1) из-за достаточно высокой температуры образца; 2) из-за того, что в нашем эксперименте регистрируется проводимость, то есть обмен центров и зоны электронами.

Модель трех центров адсорбции и ее применение для описания экспериментальных данных во всем диапазоне исследованных температур, в том числе для описания влияния влажности на температурную зависимость сопротивления будут рассмотрены далее. Пока проанализируем изменения, которые необходимо провести в модели одного центра адсорбции, если считать, что молекулярная и атомарная формы адсорбции создают на поверхности локальные энергетические уровни с одинаковой и разной глубиной залегания.

Пусть глубина залегания акцептора, индуцированного молекулярной формой адсорбции кислорода, характеризуется температурно зависимой величиной n_m , а атомарной формой адсорбции – величиной n_a . Эти величины вводятся в соответствии с соотношением (4.13). Тогда заполнение центров электронами будет описываться соотношениями типа (4.12, 4.14). В частности, вероятность того, что частица, адсорбированная в молекулярной форме, однократно заряжена:

$$\frac{n}{n + n_m}, \quad (4.77)$$

нейтральна:

$$\frac{n_m}{n + n_m}, \quad (4.78)$$

находится в атомарной форме и заряжена:

$$\frac{n}{n + n_a}, \quad (4.79)$$

нейтральна:

$$\frac{n_a}{n + n_a} \quad (4.80)$$

Нетрудно убедиться, что используя соотношения (4.77) - (4.80), диссоциация нейтральной молекулярной формы адсорбции кислорода на две нейтральные атомарные формы адсорбции кислорода, диссоциация однократно и двукратно заряженной молекулярной формы на атомарные формы с сохранением заряда будут описываться одним уравнением с разными константами реакциями и разными энергиями активации процесса диссоциации.

Для электрически нейтральной (слабой) формы адсорбции:

$$\theta_a = \theta_m \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m} \cdot K_{am} \quad (4.81)$$

Для однократно заряженной и двукратно заряженной (сильной формы адсорбции):

$$\theta_a = \theta_m \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m} \cdot \left(\sqrt{\frac{n_m}{n_a}} \cdot K_{am} \right) \quad (4.82)$$

$$\theta_a = \theta_m \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m} \cdot \left(\frac{n_m}{n_a} \cdot K_{am} \right) \quad (4.83)$$

Уравнение электронейтральности (4.21) переписывается в виде:

$$N_D - n = n_S \cdot n \cdot \left[\frac{\theta_a}{(n + n_a)} + \frac{\theta_m}{(n + n_m)} \right] \quad (4.84)$$

Заполнение центров адсорбции молекулярными и атомарными формами адсорбции:

$$\theta_m = \frac{n + n_m}{n + n_m \cdot \frac{1 + K_d}{1 + K_{am}} + \frac{K_{am}}{1 + K_{am}} \cdot n_a} \cdot \frac{1}{1 + K_{am}} \quad (4.85)$$

$$\theta_a = \frac{n + n_a}{n + n_m \cdot \frac{1 + K_d}{1 + K_{am}} + \frac{K_{am}}{1 + K_{am}} \cdot n_a} \cdot \frac{K_{am}}{1 + K_{am}} \quad (4.86)$$

Наконец, с учетом (4.85) и (4.86), уравнение электронейтральности (4.84) вдали от высокотемпературного насыщения концентрации $N_D \gg n$ позволяет записать концентрацию свободных носителей заряда в виде линейной комбинации концентраций носителей заряда, которые в равновесии обеспечивают тепловой выброс электронов с центров, создаваемых молекулярными и атомарными формами адсорбции на поверхности полупроводника:

$$n = \frac{N_D}{n_s - N_D} \cdot (k_1 \cdot n_m + k_{11} \cdot n_a) \quad (4.87)$$

где коэффициенты:

$$k_1 = \frac{1 + K_d}{1 + K_{am}} \quad (4.88)$$

$$k_{11} = \frac{K_{am}}{1 + K_{am}} \quad (4.89)$$

отражают соотношение вкладов десорбции и диссоциации в заполнение поверхности. Это соотношение меняется по мере изменения температуры.

Видно, что при $n_m = n_a$ соотношение (4.87) переходит в (4.46).

Влияние влажности на концентрацию свободных носителей заряда в полупроводнике можно учесть, дополнив изложенную модель уравнением адсорбционно–десорбционного равновесия молекул воды на те же центры, на которые адсорбируется кислород.

Как было отмечено в главе 1, в литературе рассматривается как недиссоциативная, так и диссоциативная адсорбция молекул воды на поверхность оксида.

Недиссоциативная адсорбция молекул воды происходит на сильно восстановленных поверхностях (с высокой плотностью вакансий мостикового кислорода). Стабилизируются адсорбированные формы молекулярной адсорбции за счет образования водородных связей между адсорбированными рядом молекулами воды (образование комплексов – дефект-адсорбат).

Диссоциативная адсорбция может происходить как на вакансиях мостикового кислорода, так и на пятикоординированных атомах олова – центрах адсорбции «в плане», образуя «укорененные» гидроксильные группы. При этом на центре адсорбции остается «укорененная» гидроксильная группа, а протон сбрасывается на соседний мостиковый кислород.

Рассмотрим возможность учета в предлагаемой модели процесса диссоциативной адсорбции воды, считая, что на поверхности существует один тип центров адсорбции, все формы адсорбции создают на поверхности акцепторные уровни с одинаковой глубиной залегания, гидроксильные группы находятся в незаряженном состоянии.

В этом случае модель (4.38) необходимо дополнить уравнением, описывающим диссоциативную адсорбцию незаряженных молекул воды на вакансии мостикового кислорода, расположенные рядом с мостиковым кислородом. Пусть вероятность заполнения поверхностного центра мостиковым кислородом - θ_b , вероятность того, что мостиковый кислород принял протон θ_h , тогда вероятность того, что центр заполнен, запишется в виде:

$$\theta = \theta_a + \theta_m + \theta_h + \theta_b \quad (4.90)$$

Условие адсорбционно – десорбционного равновесия воды – в виде:

$$p_w \cdot (1 - \theta) \cdot (\theta_b - \theta_h) = K_h \cdot \theta_h, \quad (4.91)$$

где p_w – безразмерное давление паров воды в окружающей атмосфере, и константа реакции K_h имеет энергию активации процесса десорбции E_h :

$$K_h = K_{h0} \cdot e^{-\frac{E_h}{k \cdot T_s}} \quad (4.92)$$

В правой части уравнения (4.92) величина θ_h взята в первой, а не во второй степени. Это означает, что в модели принимается, что гидроксильные группы (укорененная и протон на мостиковом кислороде) связаны друг с другом, образуя стабилизированный водородной связью комплекс «вакансия мостикового кислорода – укорененная гидроксильная группа, протон на мостиковом кислороде», который распадается путем десорбции воды, а не диссоциации на отдельные гидроксильные группы.

Окончательно система уравнений, описывающая температурную зависимость концентрации свободных носителей заряда в приближении плоских зон, может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_a + \theta_m + \theta_h + \theta_b, \\ \theta_a &= K_{ma} \cdot \theta_m \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m}, \\ (1 - \theta) &= \theta_m \cdot \frac{n_m}{n + n_m} \cdot K_d, \\ p_w \cdot (1 - \theta) \cdot (\theta_b - \theta_h) &= K_h \cdot \theta_h, \\ \frac{\delta}{n} &= \theta_a \cdot \frac{1}{n + n_a} + \theta_m \cdot \frac{1}{n + n_m}. \end{aligned} \quad (4.93)$$

Исключая величины θ_a и θ_h :

$$\theta_h = \frac{n_m \cdot \frac{K_d}{K_h} \cdot p_w \cdot \theta_b \cdot \theta_m}{n + n_m \cdot \left(1 + \frac{K_d}{K_h} \cdot p_w \cdot \theta_m \right)}, \quad (4.94)$$

получаем для нахождения θ_m квадратное уравнение:

$$\frac{1 - \theta_b}{\theta_m} = 1 + \frac{n_m}{n + n_m} \cdot K_d + K_{ma} \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m} + \frac{n_m \cdot \frac{K_d}{K_h} \cdot p_w \cdot \theta_b \cdot \theta_m}{n + n_m \cdot \left(1 + \frac{K_d}{K_h} \cdot p_w \cdot \theta_m \right)} \quad (4.95)$$

Это уравнение описывает заполнение поверхности для двух предельных случаев - сухой воздух ($p_w = 0$) и предельно влажный, «мокрый» воздух ($p_w = \infty$). В этих случаях оно становится линейным и дает вполне определенное решение для заполнений:

$$\theta_{mo} = \frac{1 - \theta_b}{n + n_m \cdot \frac{K_d + 1}{K_{ma} + 1} + n_a \cdot \frac{K_{ma}}{K_{ma} + 1}} \cdot \frac{n + n_m}{K_{ma} + 1} \quad (4.96)$$

$$\theta_{mw} = \frac{1 - \theta_b}{n + n_m \cdot \frac{K_d + \theta_b + 1}{K_{ma} + \theta_b + 1} + n_a \cdot \frac{K_{ma}}{K_{ma} + \theta_b + 1}} \cdot \frac{n + n_m}{K_{ma} + \theta_b + 1} \quad (4.97)$$

Подставляя (4.96) и (4.97) в уравнение электронейтральности, получаем температурную зависимость концентрации свободных носителей заряда для сухого n_{dry} и «мокрого» n_{wet} воздуха в виде:

$$n_{dry} = \frac{N_D}{(1 - \theta_b) \cdot n_s - N_D} \cdot \left(n_m \cdot \frac{K_d + 1}{K_{ma} + 1} + n_a \cdot \frac{K_{ma}}{K_{ma} + 1} \right) \quad (4.98)$$

$$n_{\text{wet}} = \frac{N_D}{n_s \cdot \frac{1 - \theta_b}{\theta_b} - N_D} \cdot \left(n_m \cdot \frac{K_d + \theta_b + 1}{K_{\text{ma}} + \theta_b + 1} + n_a \cdot \frac{K_{\text{ma}}}{K_{\text{ma}} + \theta_b + 1} \right) \quad (4.99)$$

Первое уравнение при полностью восстановленной поверхности $\theta_b = 0$ фактически совпадает с (4.87), а, при одинаковой глубине залегания атомарного и молекулярного акцептора, с (4.60). Второе совпадает с первым при полностью восстановленной поверхности, так как для диссоциативной адсорбции воды в модели необходимо, чтобы мостиковый кислород принял на себя протон. На полностью окисленной поверхности нет места для адсорбции кислорода. Наконец, при одинаковой глубине залегания акцепторных уровней имеем:

$$n_{\text{dry}} = \frac{N_D \cdot n_a}{(1 - \theta_b) \cdot n_s - N_D} \cdot \left(1 + \frac{K_d}{K_{\text{ma}} + 1} \right), \quad (4.100)$$

$$n_{\text{wet}} = \frac{N_D}{n_s \cdot \frac{1 - \theta_b}{\theta_b} - N_D} \cdot \left(n_m \cdot \frac{K_d + \theta_b + 1}{K_{\text{ma}} + \theta_b + 1} + n_a \cdot \frac{K_{\text{ma}}}{K_{\text{ma}} + \theta_b + 1} \right) \quad (4.101)$$

Для полностью восстановленной поверхности с разными и с одинаковыми акцепторами получаем:

$$n_{\text{wet}} = \frac{N_D}{n_s - N_D} \cdot \left(n_m \cdot \frac{K_d + 1}{K_m + 1} + n_a \cdot \frac{K_{\text{ma}}}{K_{\text{ma}} + 1} \right), \quad (4.102)$$

$$n_{\text{dry}} = n_a \cdot \frac{N_D}{n_s - N_D} \cdot \left(1 + n_m \cdot \frac{K_d}{K_{\text{ma}} + 1} \right). \quad (4.103)$$

Как видно из уравнения (4.103), в модель одного центра не заложен механизм насыщения концентрации при низкой температуре. Действительно, при $K_d \ll 1$ и $K_{\text{ma}} \ll 1$ энергия активации n определяется энергией активации n_a . Повышение температуры, когда начинает выполняться соотношение $K_d \gg 1$, но $K_{\text{ma}} \ll 1$, приводит к увеличению энергии активации концентрации на величину энергии десорбции адсорбированных частиц. Дальнейшее увеличение

температуры (когда $K_d K_{ma}^{-1} \gg 1$) вызывает снижение энергии активации на величину энергии диссоциации. Наконец, в области высоких температур (когда $K_d K_{ma}^{-1} \ll 1$) возвращается энергия активации n_a .

Вместе с тем эксперимент показывает, что в области низких температур:

- 1) температурные зависимости сопротивления исследованных образцов испытывают насыщение;
- 2) пропадает зависимость температурной зависимости проводимости от влажности.

Как показывает проведенный анализ, такое поведение экспериментальных кривых не может найти свое объяснение в рамках модели одного центра.

Из литературных данных (глава 1) известно, что в экспериментах других исследователей проявляется несколько типов центров адсорбции. Кроме центров адсорбции кислорода, связанных с вакансиями мостикового кислорода, установлено наличие центров адсорбции кислорода и воды между рядами мостикового кислорода (адсорбция на пяти координированном атоме металла в плане) и центры адсорбции кислорода и воды, которые могут быть пассивированы (отравлены) путем обработки образца парами тетрахлорсилана [184]. Анализ температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда при наличии нескольких типов центров адсорбции на поверхности оксида металла посвящен следующий раздел данной работы.

4.2.1. Два типа центров адсорбции кислорода

Обсуждаемые в литературе центры адсорбции, конфигурация адсорбирующихся на них частиц и образующиеся при этом комплексы адсорбированных частиц и дефектов можно использовать в качестве основы для построения математической модели температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда в объеме полупроводника при наличии нескольких типов центров адсорбции на его поверхности. Для определенности будем использовать предложенные в литературе (см. главу 1)

модели центров и конфигураций адсорбированных частиц на поверхности (110) оксидов металла со структурой рутила - конкретно, оксида олова.

Будем считать, что адсорбционно-десорбционное равновесие молекулярного кислорода поддерживается через вакансии мостикового кислорода на частично восстановленной поверхности. Назовем их центрами 1 и будем снабжать величины, относящиеся к процессам с участием этих центров, соответствующим индексом - «1». Адсорбция нейтральных молекул на два таких центра в конфигурации «твист» опишется уравнением:

$$p_{O_2} \cdot (1 - \theta_1)^2 = K_{tw} \cdot \theta_{1m}^2 \cdot \left(\frac{n_m}{n + n_m} \right)^2 \quad \text{или}$$

$$1 - \theta_1 = K_1 \cdot \theta_{1m} \cdot \frac{n_m}{n + n_m}, \quad (4.3.1)$$

где θ_1 - вероятность заполнения вакансий мостикового кислорода – центров типа 1, $K_1 = \sqrt{\frac{K_{tw}}{p_0}}$ – активационно зависящая от температуры константа реакции (десорбции молекул с центров 1),

$$\theta_1 = \theta_{1a} + \theta_{1m}, \quad (4.3.2)$$

где θ_{1a} и θ_{1m} - вероятности заполнения центра 1 кислородом в атомарной и молекулярной формах адсорбции, соответственно.

Диссоциация молекулярного кислорода на атомы может происходить в разных зарядовых состояниях молекул. Особенности зарядового состояния включаются в константу реакции. Например, диссоциация двукратно заряженной молекулы кислорода опишется уравнением:

$$\theta_{1a}^2 \cdot \left(\frac{n}{n + n_a} \right)^2 = K_{d2} \cdot \theta_{1m}^2 \cdot \left(\frac{n}{n + n_m} \right)^2 \quad \text{или}$$

$$\theta_{1a} = K_{11} \cdot \theta_{1m} \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m},$$

где $K_{11} = \sqrt{K_{d2}}$ - активационно зависящая от температуры константа диссоциации молекул на центрах 1.

Диссоциация однократно заряженной молекулы или нейтральной молекулы опишется таким же уравнением с другими энергиями активации константы диссоциации:

$$\theta_{1a}^2 = K_{d1} \cdot \frac{n_m}{n_a} \cdot \theta_{1m}^2 \cdot \left(\frac{n + n_a}{n + n_m} \right)^2,$$

$$\theta_{1a}^2 = K_{d0} \cdot \left(\frac{n_m}{n_a} \right)^2 \cdot \theta_{1m}^2 \cdot \left(\frac{n + n_a}{n + n_m} \right)^2, \quad (4.3.3)$$

где K_{d2} , K_{d1} и K_{d0} - константы диссоциации двукратно заряженных, однократно заряженных молекул и нейтральных молекул на центрах 1.

Уравнений (4.3.1) - (4.3.3) достаточно для выражения заполнения центров 1 разными формами адсорбции как функций концентрации свободных носителей заряда:

$$\theta_{1m} = \frac{n + n_m}{n + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} \cdot \frac{1}{K_{11} + 1}, \quad (4.3.4)$$

$$\theta_{1a} = \frac{n + n_a}{n + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} \cdot \frac{K_{11}}{K_{11} + 1}, \quad (4.3.5)$$

где использованы обозначения:

$$k_1 = \frac{K_1 + 1}{K_{11} + 1}, \quad (4.3.6)$$

$$k_{11} = \frac{K_{11}}{K_{11} + 1} \quad (4.3.7)$$

Кроме адсорбции на двух вакансиях мостикового кислорода в случае частично восстановленной поверхности может происходить адсорбция на центрах адсорбции «в плане» плоскости (110) - пяти координированном олове второго слоя (между рядами мостикового кислорода) - конфигурация типа «семафор». При наличии рядом свободных мест адсорбции на вакансии мостикового кислорода и пяти координированном олове второго слоя плоскости (110) - олове «в плане», возможна адсорбция молекул кислорода в конфигурации «шлагбаум» - адсорбция между рядом мостикового кислорода и междурядьем. При наличии рядом с адсорбированным в конфигурации «семафор» кислородом свободной вакансии мостикового кислорода, конфигурация «семафор» может переходить в конфигурацию «шлагбаум». Между всеми этими конфигурациями должно устанавливаться детальное равновесие, которое определяет равновесное заполнение поверхности различными формами адсорбции. Центры адсорбции между рядами мостикового кислорода рядом с вакансиями мостикового кислорода назовем центрами 2. Величины, описывающие процессы с участием этих центров будем снабжать индексом «2». Таким образом, адсорбция молекул в конфигурации «шлагбаум» одновременно занимает два центра адсорбции - типа 1 и типа 2. Легко убедиться, что переход конфигурации «твист» в атомарную форму адсорбции, переход конфигурации «семафор» в конфигурацию «шлагбаум», перескок частиц, адсорбированных в атомарной форме на центрах 1, в междурядья мостикового кислорода (на центры 2), диссоциация конфигурации «шлагбаум» на два атома, адсорбированных на центрах 1 и центрах 2, диссоциация конфигурации «семафор» на два атома на разных центрах для всех зарядовых состояний описываются однотипными уравнениями с разными константами реакции.

Ограничимся тем, что выпишем уравнение для диссоциативной адсорбции молекул кислорода между центрами 1 и 2 в конфигурации «шлагбаум»:

$$p_{O_2} \cdot (1 - \theta_{1a}) \cdot (1 - \theta_{2a}) = K_{st} \cdot \theta_{1a} \cdot \theta_{2a} \cdot \left(\frac{n_a}{n + n_a} \right)^2 \quad (4.3.8)$$

С учетом уравнений (4.3.1), (4.3.4), (4.3.5) это позволяет записать заполнение центров 2 адсорбированными атомами кислорода:

$$\theta_{2a} = \frac{n + n_a}{n + n_a \cdot k_{12}}, \text{ где} \quad (4.3.9)$$

$$k_{12} = 1 + K_{12}, \quad (4.3.10)$$

$$K_{12} = \frac{K_{st} \cdot K_{11}}{p_{O_2} \cdot K_1} \cdot \frac{n_a}{n_m}. \quad (4.3.11)$$

Перескок атомов между центрами 1 и 2 для любых зарядовых состояний опишется таким же уравнением с константой обмена, выраженной другим способом:

$$(1 - \theta_{2a}) \cdot \theta_{1a} = K_{jump} \cdot (1 - \theta_{1a}) \cdot \theta_{2a}, \quad (4.3.12)$$

$$\theta_{2a} = \frac{n + n_a}{n + n_a \cdot \left(1 + \frac{n_m \cdot K_{jump} \cdot K_1}{n_a \cdot K_{11}} \right)}, \text{ то есть:} \quad (4.3.13)$$

$$\theta_{2a} = \frac{n + n_a}{n + n_a \cdot k_{12}}, \text{ где} \quad (4.3.14)$$

$$k_{12} = 1 + K_{12}, \text{ но } K_{12} \text{ другое:} \quad (4.3.15)$$

$$K_{12} = \frac{n_m \cdot K_{jump} \cdot K_1}{n_a \cdot K_{11}}. \quad (4.3.16)$$

Уравнения (4.3.1)-(4.3.9) описывают фактически только три процесса: адсорбцию с участием центров 1, адсорбцию с участием центров 2 и обмен

между центрами 1 и 2. Для нахождения величин заполнения θ_{1a} , θ_{1m} , θ_{2a} центров адсорбции 1 и 2 достаточно трех уравнений. Остальные уравнения, которые можно записать, будут лишь отражать связь между константами различных реакций, которые экспериментально дискриминировать методом измерения температурной зависимости проводимости не удастся. Причем ясно, что наличие взаимосвязи между константами реакции является естественным следствием допущения о существовании детального равновесия всех процессов на поверхности полупроводника. В итоге имеем:

Уравнение	Процесс	(4.3.17)
$1 - \theta_1 = K_1 \cdot \theta_{1m} \cdot \frac{n_m}{n + n_m}$	Адсорбция на центры 1 в конфигурации «твист»	
$\theta_{1a} = K_{11} \cdot \theta_{1m} \cdot \frac{n + n_a}{n + n_m}$	Диссоциация конфигурации «твист»	
$1 - \theta_{2a} = K_{12} \cdot \theta_{2a} \cdot \frac{n_a}{n + n_a}$	Диссоциативная адсорбция между центрами 1 и 2 в конфигурации «шлагбаум»	
$\theta_{1m} = \frac{n + n_m}{n + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} \cdot \frac{1}{K_{11} + 1}$	Заполнение центров 1 кислородом в молекулярной форме адсорбции	
$\theta_{1a} = \frac{n + n_a}{n + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} \cdot \frac{K_{11}}{K_{11} + 1}$	Заполнение центров 1 кислородом в атомарной форме адсорбции	
$\theta_{2a} = \frac{n + n_a}{n + n_a \cdot k_{12}}$	Заполнение центров 2 кислородом в атомарной форме адсорбции	

Из уравнений (4.3.17) следует, что заполнение центров 2, как и центров 1, определяется концентрацией свободных носителей заряда в полупроводнике. Через концентрацию свободных носителей заряда осуществляется связь между заполнениями центров 1 и 2. Эту связь качественно иллюстрирует рис. 4.10. При расчете предполагалось, что поверхностная плотность центров адсорбции в рядах мостикового кислорода и междурядьях одинакова, значения констант реакции были приняты равными: $K_1 = 100$; $K_{11} = 10$; $K_{12} = 1000$; глубины залегания акцепторных центров, связанных с различными формами адсорбции

кислорода, считались одинаковыми. В расчете не учитывалось, что константы реакций меняются с температурой (как и концентрация). Более точный расчет может быть выполнен после определения энергий активации и величин констант реакций (параметров модели) на основе калибровочных экспериментов.

Из рисунка 4.10 следует, что высокоомное состояние образца (количество мест адсорбции на поверхности превышает число ионизированных доноров в объеме) может предполагать и низкое заполнение поверхности. Уровень Ферми в этом случае захватывается на акцепторном центре, и заполнение поверхности может быть минимальным, лишь бы его было достаточно для того, чтобы принять электроны из объема. Этот случай соответствует ограничению Вейтса в модели двойного электрического слоя.

Движение уровня Ферми вверх (увеличение концентрации свободных носителей заряда) приводит к росту заполнения как центров 1, так и центров 2 атомарной формой адсорбции кислорода.

Заполнение поверхности молекулярной формой адсорбции кислорода стабилизируется при этом на уровне, определяемом адсорбционно-десорбционным балансом. Поверхность полностью заполняется адсорбированным кислородом. Следует заметить, что при большом количестве поверхностных центров по сравнению с числом ионизированных доноров в объеме весь адсорбированный кислород находится в заряженной (сильной) форме адсорбции.

Движение уровня Ферми (рост концентрации свободных носителей) может быть обеспечен адсорбцией на поверхности частиц, индуцирующих донорные энергетические уровни. В этом случае поверхностные акцепторы должны компенсировать не только объемные, но и поверхностные доноры, значит, степень компенсации полупроводника должна уменьшаться - проводимость расти. Тот же эффект должен наблюдаться при сжигании на поверхности акцепторообразующих частиц донорообразующими, или при

пассивации центров адсорбции акцепторообразующих частиц электрически нейтральными (отравлении поверхности).

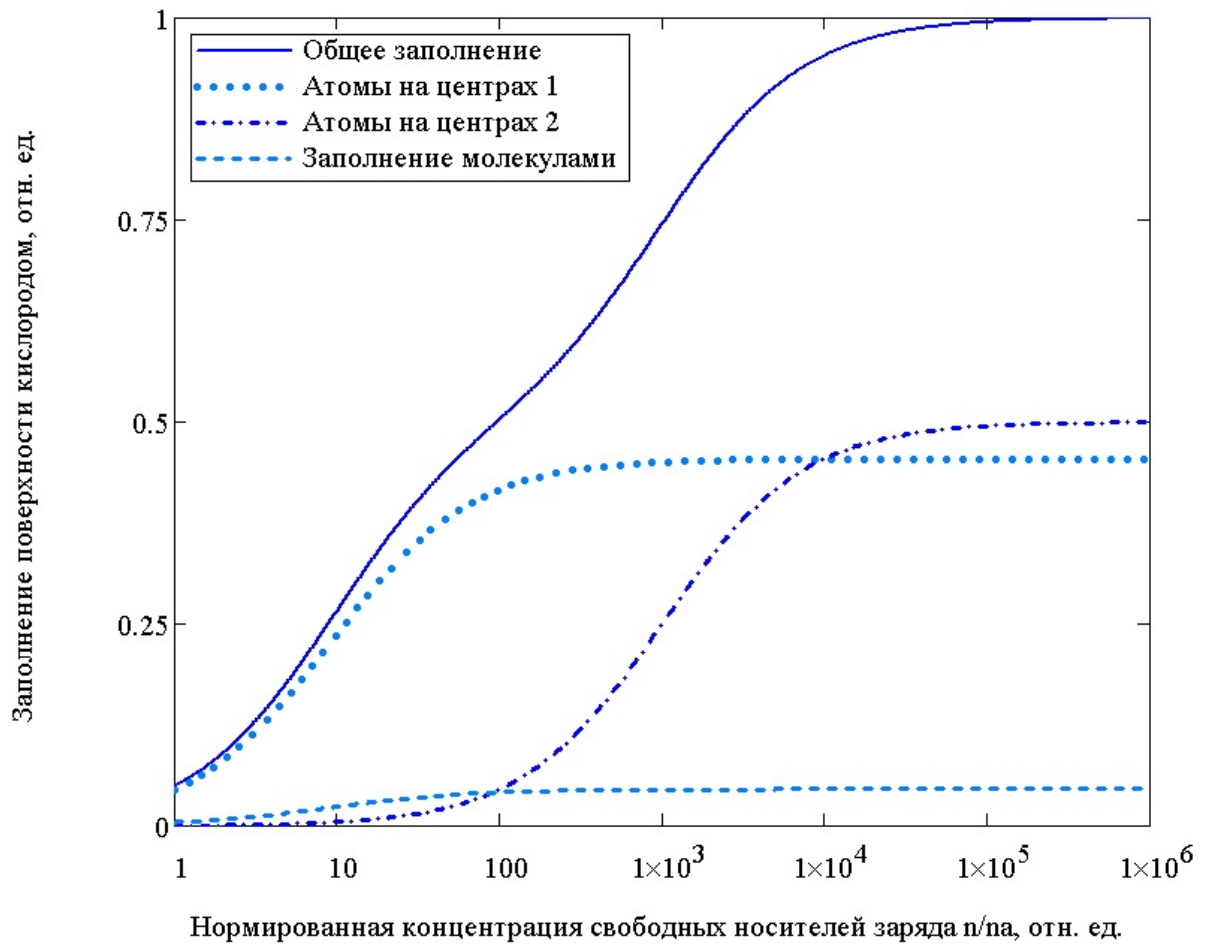


Рис. 4.10 Зависимость заполнения поверхности кислородом от нормированной концентрации свободных носителей заряда

Соотношения (4.3.17) совместно с условием электронейтральности позволяют рассчитать температурную зависимость концентрации свободных носителей заряда в полностью обедненном полупроводнике.

Приближение плоских зон позволяет записать условие электронейтральности в виде уравнения баланса положительного заряда в объеме полупроводника и отрицательного заряда на поверхностных акцепторах. По аналогии с (4.21) запишем:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{N_D} + \frac{\delta}{n + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} + \frac{\delta}{n + n_a \cdot k_{12}}, \quad (4.3.18)$$

где $\delta = \delta_1 = \delta_2$, $\delta_1 = N_{1s}/N_D d$, $\delta_2 = N_{2s}/N_D d$ - поверхностная плотность центров адсорбции типов 1 и 2 (на шести и пяти координированном олове), нормированная на концентрацию ионизированных доноров в объеме. Как отмечалось выше, эти величины можно рассматривать в качестве характеристики дисперсности пленки и степени ее окисленности. (В модели считается, что полностью окисленная, стехиометрическая поверхность не имеет центров адсорбции для кислорода. Кислород может адсорбироваться либо на вакансиях мостикового кислорода, либо рядом с вакансиями мостикового кислорода).

Грубо говоря, при $\delta_1 + \delta_2 < 1$ поверхностных центров недостаточно, чтобы принять все электроны из объема, и полупроводник не может быть обеднен на всю толщину d . В этом случае рассматриваемая модель плоских зон не применима.

В явном виде температурная зависимость проводимости (4.3.18) может быть выражена путем использования соотношений (4.3.6), (4.3.7), (4.3.10), (4.3.17), в которых учтены температурные зависимости констант всех процессов:

$$\begin{aligned}
 n_m &= N_c \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}, \\
 n_a &= N_c \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}, \\
 K_1 &= K_{01} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}}, \\
 K_{11} &= K_{011} \cdot e^{-\frac{E_{11}}{kT}},
 \end{aligned}
 \tag{4.3.19}$$

$$K_{12} = K_{012} \cdot e^{-\frac{E_{12}}{kT}}$$

4.3. Адсорбция воды

Согласно литературным данным, изложенным в главе 1, адсорбция воды, в том числе диссоциативная, стабилизируется через образование комплексов с участием мостикового кислорода. Кроме того, гидроксильные группы укореняются на тех же центрах, которые отвечают за адсорбцию кислорода, вытесняя с них кислород. При высоких влажностях в литературе рассматривается и возможность недиссоциативной адсорбции воды, которая стабилизируется образованием водородных связей между парами молекул [263]. Учитывая высокую температуру поверхности сенсоров газа в рабочем режиме, этот вариант адсорбции в данной работе рассматриваться не будет. Задача данного раздела будет ограничена только разработкой варианта математического описания диссоциативной адсорбции.

Учтем необходимость стабилизации продуктов диссоциативной адсорбции воды, введя центры типа 3. При этом будем считать, что гидроксильная группа укореняется на пяти координированном олове между рядами мостикового кислорода с передачей протона на мостиковый кислород и образованием гидроксильной группы, связанной с шести координированным оловом. Роль центров 3 могут играть те же пяти координированные атомы металла, с которыми связаны центры 2, но расположенные рядом с мостиковым кислородом, а не рядом с вакансиями мостикового кислорода. В рассматриваемой модели группирование точечных дефектов структуры поверхности (вакансий мостикового кислорода) не рассматривается, хотя методом туннельной микроскопии поверхности диоксида титана такие образования наблюдались [264]. Косвенно это свидетельствует в пользу принятого предположения о существовании центров 3 на поверхности. Адсорбция атомарного кислорода между рядами мостикового кислорода должна быть энергетически менее выгодной, чем между рядами вакансий

мостикового кислорода, особенно, если речь идет о заряженной форме адсорбции.

При этом будем считать, что переход атомарной формы адсорбции кислорода с центров 2 на центры 3 носит активационный характер. Таким образом, часть центров 3 окажется заполненной кислородом в атомарной форме адсорбции, а часть – гидроксильными группами. Принимая во внимание гипотезу о том, что гидроксильные группы стабилизируются на поверхности перешедшими на мостиковый кислород протонами (с образованием гидроксильных групп другого типа), будем считать, что обе гидроксильные группы образуют не распадающийся на отдельные гидроксилы комплекс, стабилизированный, например, водородной связью. С точки зрения математики вероятность заполнения соседнего с гидроксильной группой, закрепленным на олове в плане, мостикового кислорода протоном равна 1.

Обмен атомарным кислородом центров адсорбции типов 2 и 3 запишется в этом случае как:

$$\theta_{2a} \cdot (1 - \theta_3) = K_{23} \cdot \theta_{3a} (1 - \theta_{2a}), \quad (4.4.1)$$

где:

$$\theta_3 = \theta_h + \theta_{3a} \quad (4.4.2)$$

Диссоциативная адсорбция воды на центры 3 как:

$$p_w \cdot (1 - \theta_3) = K_h \cdot \theta_h, \quad (4.4.3)$$

или, временно включая активационно зависящую от температуры константу реакции K_h в нормированное давление паров воды p_w и вводя обозначение $p_{wh} = p_w / K_h$:

$$\theta_h = \frac{p_{wh}}{p_{wh} + 1} \cdot (1 - \theta_{3a}) \quad (4.4.4)$$

С другой стороны, заполнение центров 3 гидроксильными группами может быть выражено из (4.4.1) и (4.4.2):

$$\theta_h = (1 - \theta_{3a}) - K_{23} \cdot \frac{\theta_{3a}}{\theta_{2a}} \cdot (1 - \theta_{2a}) \quad (4.4.5)$$

Два последних соотношения и выражение для θ_{2a} позволяют получить зависимости заполнений центров 3 от концентрации свободных носителей заряда и давления паров воды в окружающей атмосфере:

$$\theta_{3a} = \frac{n + n_a}{n + n_a \cdot [1 + k_{13} \cdot (p_{wh} + 1)]} \quad (4.4.6)$$

$$\theta_h = \frac{p_{wh}}{p_{wh} + 1} \cdot \left[1 - \frac{n + n_a}{n + n_a \cdot [1 + k_{13} \cdot (p_{wh} + 1)]} \right] \quad , \text{ где} \quad (4.4.7)$$

$$k_{13} = K_{12} \cdot K_{23} \quad (4.4.8)$$

С учетом заряда на центрах 3, уравнение электронейтральности запишется в виде (гидроксильные группы считаются не заряженными):

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{N_D} + \frac{\delta_1}{n + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} + \frac{\delta_2}{n + n_a \cdot k_{12}} + \frac{\delta_3}{n + n_a \cdot [1 + k_{13} \cdot (p_{wh} + 1)]} \quad (4.4.9)$$

где величина δ_3 характеризует приведенную к объему поверхностную плотность мостикового кислорода (или центров 3).

Соотношение (4.4.9) показывает, что, как и следовало ожидать, при высокой температуре концентрация свободных носителей заряда стремится к концентрации ионизованных доноров $n = N_D$. Вдали от высокотемпературного насыщения (которое не достигалось в эксперименте) из соотношения 4.4.9 следует, что вид температурной зависимости сопротивления газочувствительной пленки должен изменяться в зависимости от влажности окружающей атмосферы и в пределах «абсолютно» сухого и «бесконечно» влажного воздуха определяться решениями уравнений:

$$\frac{1}{n_{dry}} = \frac{\delta_1}{n_{dry} + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} + \frac{\delta_2}{n_{dry} + n_a \cdot k_{12}} + \frac{\delta_3}{n_{dry} + n_a \cdot (1 + k_{13})} \quad (4.4.10)$$

$$\frac{1}{n_{\text{wet}}} = \frac{\delta_1}{n_{\text{wet}} + n_m \cdot k_1 + n_a \cdot k_{11}} + \frac{\delta_2}{n_{\text{wet}} + n_a \cdot k_{12}} \quad (4.4.11)$$

Это согласуется с результатами эксперимента, а именно с ослаблением влияния влажности на температурную зависимость сопротивления газочувствительной пленки по мере увеличения влажности окружающего воздуха.

Физический механизм, заложенный в рассматриваемую модель, заключается в следующем. При достаточно низкой температуре центры 1 (вакансии мостикового кислорода) заполнены молекулами кислорода, частично нейтральными, частично заряженными. Так как рассматривается равновесие, то даже малейшая вероятность диссоциации молекул и перехода атомов кислорода на центры 2 ведет к их полному заполнению. В сухом воздухе атомарный кислород заполняет и центры 3 (пятикоординированные атомы олова, окруженные мостиковым кислородом). В предельно влажной атмосфере гидроксильные группы вытесняют кислород с центров 3, и образец становится менее высокоомным, так как на поверхности может адсорбироваться меньше акцепторов.

Если образец находится в состоянии, когда центры 2 не заполнены, то он более низкоомен. Это состояние может быть получено путем быстрого охлаждения образца от высокой температуры, при которой основным процессом является выброс атомарного кислорода с центров 2 на центры 1 с последующей ассоциацией в молекулы и их десорбцией. При быстром охлаждении центры 1 заполняются молекулярным кислородом. Отсутствие пустых мест на центрах 1 затрудняет диссоциацию молекул кислорода на атомы, следовательно, заполнение акцепторами центров 2 и 3.

Если глубина залегания под дном зоны проводимости акцептора, который индуцируют на поверхности атомы кислорода больше, чем акцептора, индуцированного молекулярным кислородом, то уровень Ферми захватывается на акцепторном центре молекулярного кислорода и проводимость слабо зависит от температуры. Уменьшение проводимости приводит к опусканию

уровня Ферми ниже уровня молекулярного кислорода. Он переходит в нейтральную форму адсорбции и удаляется с поверхности. Этим определяется механизм пиннинга. Дальнейшая компенсация полупроводника становится невозможной из-за десорбции акцепторных центров при постоянстве донорных.

По мере повышения температуры начинаются процессы десорбции молекулярного кислорода. Появляются свободные центры 1, и становится возможной диссоциация молекул кислорода на атомы и заполнение центров 2 и 3 акцепторами. Такое состояние можно реализовать нагревом образца, находящегося в низкоомном состоянии, с последующим его охлаждением.

Нагрев образца из этого состояния приводит к появлению свободных мест на центрах 1 (увеличение проводимости) и открывает возможность как для диссоциации молекул (уменьшение проводимости), так и для выброса атомов кислорода с центров 2 и 3. На характеристике наблюдается участок аномальной для полупроводников температурной зависимости проводимости. Сопротивление полупроводника увеличивается с температурой.

Исходя из вида уравнений (4.4.10), (4.4.11), целесообразно сначала подбирать параметры модели для «влажной» кривой, затем для «сухой».

4.4. Применение математической модели для аппроксимации экспериментальных данных

4.4.1. Выбор параметров модели

При выборе параметров модели предполагалось, что температурная зависимость сопротивления газочувствительного резистора, выполненного на основе пленки, состоящей из полностью обедненных полупроводниковых зерен, в основном определяется температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда в них. Температурной зависимостью подвижности пренебрегали, полагая, что при полном обеднении барьеры на межзеренных границах не существенны. Температурная же зависимость проводимости при других видах рассеяния слабее, чем экспоненциальная. В то же время,

экспериментальная кривая состояла из участков с активационной зависимостью проводимости от температуры.

Таким образом, считалось, что при правильном выборе параметров модели произведение экспериментально измеренных сопротивлений R_i на рассчитанную для одной и той же температуры T_i концентрацию n_i должно оставаться неизменным во всем диапазоне температур $R_i n_i = \text{const}$. Постоянство величины $R_i n_i$, как легко видеть, математически эквивалентно равенству наклонов температурных зависимостей сопротивления и расчетных концентраций. Действительно равенство наклонов расчетной и экспериментальных кривых может быть записано как:

$$\frac{\ln(R_i) - \ln(R_o)}{\left(\frac{1}{T_i}\right) - \left(\frac{1}{T_o}\right)} = \frac{\ln(n_o) - \ln(n_i)}{\left(\frac{1}{T_i}\right) - \left(\frac{1}{T_o}\right)} \quad \text{или} \quad (4.5.1)$$

$$\ln(n_i \cdot R_i) = \ln(n_o \cdot R_o) \quad (4.5.2)$$

Таким образом, выбор параметров модели сводился к подбору:

- 1) энергий активаций всех процессов, включенных в модель;
- 2) температур, при которых наблюдается смена доминирующего механизма.

В качестве нулевых приближений параметров модели выбирались соответствующие наклоны и температуры перегиба экспериментальной кривой температурной зависимости сопротивления. На следующем этапе итерациями подбирались параметры модели, обеспечивающие совпадение расчетной кривой с результатами эксперимента при выбранных температурах. На заключительном этапе рассчитывалась чувствительность модели к вариациям параметров, проводилась корректировка положения выбранных точек, и итерациями уточнялись параметры модели.

На рис. 4.11 кружками показаны точки, в которых проводился выбор параметров модели. Маркировка точки отражает название того параметра модели, который выбирался в этой точке. Например, маркировкой R_{Em} отмечено

сопротивление, которое было использовано для расчета E_m . Подбор параметров начинался с наименьших температур. После подгонки параметров, определяющих ход кривой на низкотемпературном участке, подбирались параметры на более высокотемпературном участке. После чего корректировались параметры, выбранные на предыдущем этапе расчета. Сначала добивались совпадения расчетных и экспериментальных кривых, описывающих температурную зависимость в воздухе с 95% влажностью (при комнатной температуре), затем – в сухом воздухе.

Точки, в которых проводился подбор параметров модели, выбирались следующим образом. Сначала на кривой температурной зависимости сопротивления, начиная с низкотемпературной области, выбирался характерный участок. Экспериментальные точки на этом участке аппроксимировались полиномом с помощью метода наименьших квадратов. Значение полинома при выбранной температуре принималось за усредненное значение сопротивления. На рис. 4.11 эти точки обведены окружностями. Экспериментальные точки представлены квадратными маркерами меньшего размера.

Нулевые приближения приведены в таблице 4. Пример расчета параметров модели с помощью программы MathCad приведен на рис. 4.12.

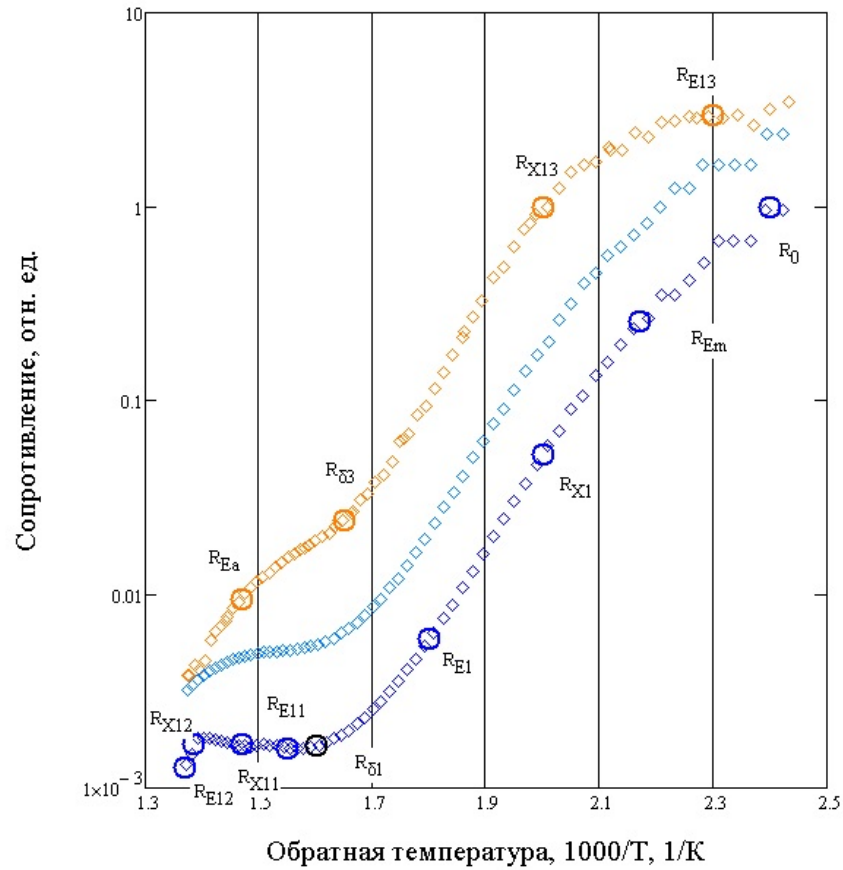


Рис. 4.11 Экспериментальные температурные зависимости сопротивления 1 – сухой воздух, 2 – влажность воздуха 5% при комнатной температуре, 3 – влажность воздуха 95% при комнатной температуре. Кружки – точки, использованные для расчета параметров модели. R_0 – сопротивление, на которое проводилась нормировка

Таблица 4 – Расчетные формулы для аппроксимации и нулевые приближения

Доминирующий процесс	Расчетная формула	Значение параметра
Деионизация молекул	$E_{om} = \frac{\ln\left(\frac{R_m}{R_0}\right)}{(x_m - x_0) \cdot \xi}$	$E_{om} = 0.512 \text{ эВ}$
Начало проявления десорбции молекул	$X_{o1} := \frac{\ln\left(\frac{R_m}{R_0}\right) \cdot \left(\frac{\ln(R_0)}{\ln\left(\frac{R_m}{R_0}\right) + \frac{x_0}{x_0 - x_m}}\right) - \ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right) \cdot \left(\frac{\ln(R_1)}{\ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right) + \frac{x_1}{x_1 - xX_1}}\right)}{\frac{\ln\left(\frac{R_m}{R_0}\right)}{x_0 - x_m} - \frac{\ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right)}{x_1 - xX_1}}$	$X_{o1} = 2.11 \text{ К}^{-1}$
Десорбция молекул	$\frac{E_{o1}}{2} = \frac{\ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right)}{(xX_1 - x_1) \cdot \xi} - E_{om}$	$E_{o1} = 1.0 \text{ эВ}$

Начало проявления диссоциации молекул	$X_{o11} = \frac{\ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right) \cdot \left(\frac{\ln(R_1)}{\ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right)} + \frac{x_1}{x_1 - xX_1}\right) - \ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right) \cdot \left(\frac{\ln(R_{11})}{\ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right)} + \frac{x_{11}}{x_{11} - xX_{11}}\right)}{\frac{\ln\left(\frac{RX_1}{R_1}\right)}{x_1 - xX_1} - \frac{\ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right)}{x_{11} - xX_{11}}}$	$X_{o11} = 1.67 \text{ K}^{-1}$
Диссоциация молекул	$\frac{E_{o11}}{2} = E_{om} + \frac{E_{o1}}{2} - \frac{\ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right)}{(xX_{11} - x_{11}) \cdot \xi}$	$E_{o11} = 2.05 \text{ эВ}$
Деионизация атомов	$E_{oa} = \frac{\ln\left(\frac{R_a}{RX_{13}}\right)}{(x_a - xX_{13}) \cdot \xi}$	$E_{oa} = 0.76 \text{ эВ}$

Начало проявления выброса атомов с центров 2	$X_{o12} = \frac{\ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right) \cdot \left(\frac{\ln(R_{11})}{\ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right)} + \frac{x_{11}}{x_{11} - xX_{11}}\right) - \ln\left(\frac{RX_{12}}{R_{12}}\right) \cdot \left(\frac{\ln(R_{12})}{\ln\left(\frac{RX_{12}}{R_{12}}\right)} + \frac{x_{12}}{x_{12} - xX_{12}}\right)}{\frac{\ln\left(\frac{RX_{11}}{R_{11}}\right)}{x_{11} - xX_{11}} - \frac{\ln\left(\frac{RX_{12}}{R_{12}}\right)}{x_{12} - xX_{12}}}$	$X_{o12} = 1.40 \text{ K}^{-1}$
Выброс атомов с центров 2	$E_{o12} = \frac{\ln\left(\frac{RX_{12}}{R_{12}}\right)}{(xX_{12} - x_{12}) \cdot \xi} - E_{oa}$	$E_{o12} = 0.85 \text{ эВ}$

$$EmE1X1(\delta_1, E_a, E_{11}, E_{12}, X_{11}, X_{12}) := \left[\begin{array}{l} X0_1 \leftarrow 0 \\ X1_1 \leftarrow 1.9 \\ \text{while } |X0_1 - X1_1| > 10^{-8} \\ \quad \left[\begin{array}{l} X0_1 \leftarrow X1_1 \\ \left(\begin{array}{l} E1_m \\ E1_1 \end{array} \right) \leftarrow EmE1(\delta_1, E_a, E_{11}, E_{12}, X0_1, X_{11}, X_{12}) \\ X1_1 \leftarrow \text{root} \left(\frac{n100(\delta_1, E1_m, E_a, E1_1, E_{11}, E_{12}, X0_1, X_{11}, X_{12}, xX_1) \cdot RX_1}{n100(\delta_1, E1_m, E_a, E1_1, E_{11}, E_{12}, X0_1, X_{11}, X_{12}, x_0) \cdot R_0} - 1, X0_1, 1.9, 2.2 \right) \\ \left(\begin{array}{l} E1_m \\ E1_1 \\ X1_1 \end{array} \right) \end{array} \right. \end{array} \right]$$

Рис. 4.12 Фрагмент программы расчета параметров модели. На приведенном этапе расчета по экспериментальным данным (сопротивлению образца во влажном воздухе R_{X1} при температуре x_{X1}) и предварительно рассчитанным параметрам E_m и E_1 проводится расчет температуры начала проявления процесса десорбции молекул и уточняются предварительно рассчитанные параметры модели E_m и E_1 . Диапазон величин $X1$, в котором ищется параметр модели $X1$, выбран с учетом нулевых приближений параметров модели (см. Табл. 4.5.1)

4.4.2. Аппроксимация экспериментальных данных

Результаты расчета представлены в таблице 5. Кривые температурных зависимостей сопротивления, рассчитанные в соответствии с рассматриваемой моделью, использующей эти параметры, представлены на рис. 4.13 сплошными кривыми. Удовлетворительное совпадение расчета с экспериментальными данными свидетельствует в пользу применимости построенной модели для аппроксимации температурных зависимостей сопротивления исследованных пленок в широком диапазоне температур.

Таблица 5 – Параметры расчетной кривой

Доминирующий процесс	Расчетное значение параметра	Нулевое приближение	Отклонение от нулевого приближения, %
Деионизация молекул	0.442 эВ	0.512 эВ	14
Начало проявления десорбции молекул	2.055 К ⁻¹	2.11 К ⁻¹	3
Десорбция молекул	1.036 эВ	1.0 эВ	4
Начало проявления диссоциации молекул	1.595 К ⁻¹	1.67 К ⁻¹	4
Диссоциация молекул	4.13 эВ	2.05 эВ	101
Деионизация атомов	0.539 эВ	0.76 эВ	69
Начало проявления выброса атомов с центров 2	1.52 К ⁻¹	1.40 К ⁻¹	9
Выброс атомов с центров 2	2.3 эВ	0.85 эВ	171
Начало проявления выброса атомов с центров 3	2.056 К ⁻¹		
Заполнение центров 3	1.22 эВ		
Относительная плотность центров 1 δ_1	0.532		
Относительная плотность центров 2 δ_2	0.532		
Относительная плотность центров 3 δ_3	0.438		

Из таблицы следует, что расчетные значения температур смены доминирующих процессов, энергию деионизации и десорбции молекул можно рассматривать как уточнение нулевых приближений. А энергии диссоциации молекул, деионизации атомов и переброса атомов с центров 2 на центры 1 проявляются в эксперименте более сложным образом. Например, энергия диссоциации молекул в модели отличается от наклона экспериментального графика в два раза.

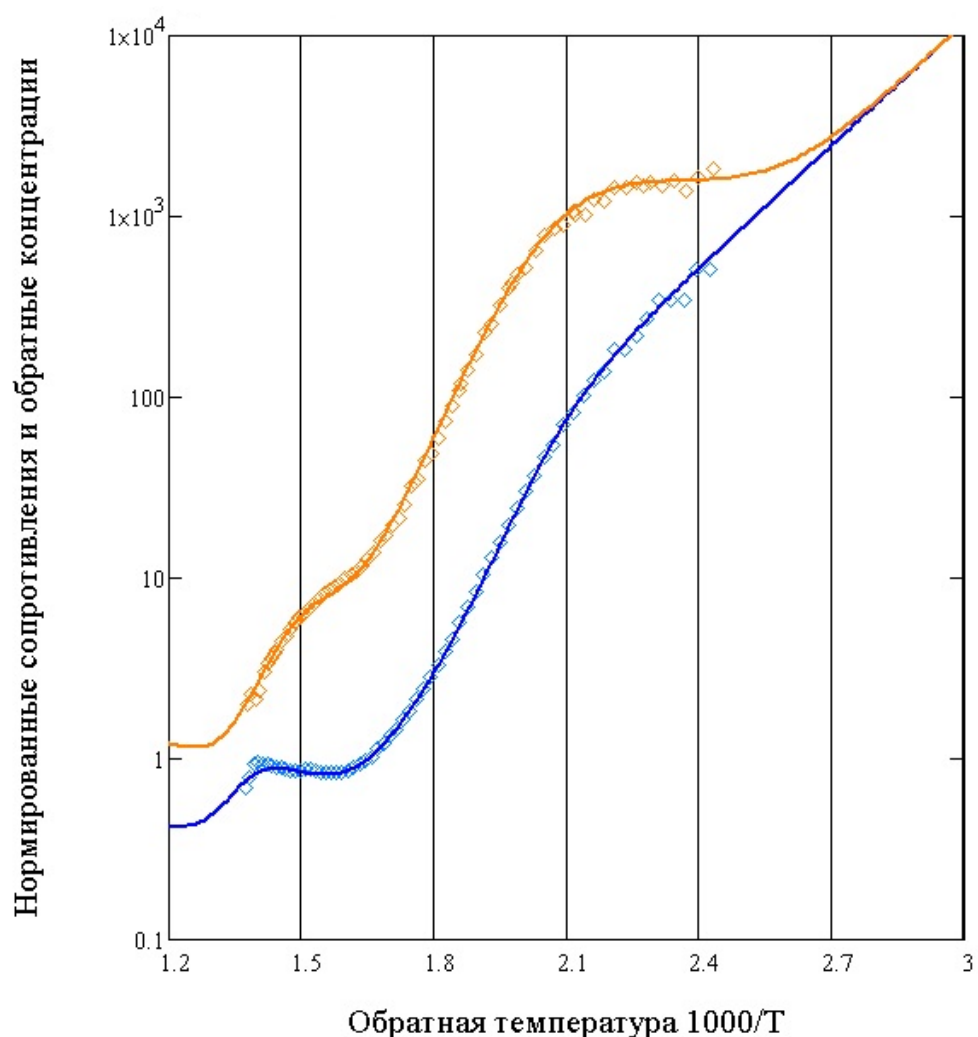


Рис. 4.13 Температурные зависимости сопротивления, рассчитанные в соответствии с параметрами таблицы 5

Это можно интерпретировать как следствие того, что условие адсорбционно–десорбционного равновесия молекул кислорода на поверхности (4.16), условия равновесия различных форм адсорбции кислорода на поверхности (4.23)–(4.25), условия обмена адсорбированными частицами

между центрами 1 и центрами 2 (4.3.8) входят в модель в измененном виде – например, в виде (4.38), т. е. после извлечения квадратного корня из правой и левой частей уравнения. Кроме того, в наклонах графика экспериментальной температурной зависимости проводимости проявляются разные комбинации энергий активации процессов, заложенных в модель (см., например, обсуждение формулы (4.46)).

Различные параметры модели влияют на ход температурной зависимости сопротивления с разной силой в разных температурных диапазонах. Оценить степень влияния параметров можно, изучая температурную зависимость производной от расчетной концентрации по тому или иному параметру λ_i .

На рис. 4.14 представлены температурные зависимости влияния параметров модели, рассчитанные для влажного воздуха, на рис. 4.15 – для сухого воздуха.

Из рис. 4.14 видно, что в области низких температур влияние энергии деионизации молекул на величину концентрации превышает влияние других параметров модели. Исключение составляет параметр, характеризующий дисперсность пленки. Однако влияние этого параметра можно исключить на первом этапе подбора, если пользоваться нормированными кривыми температурной зависимости сопротивления.

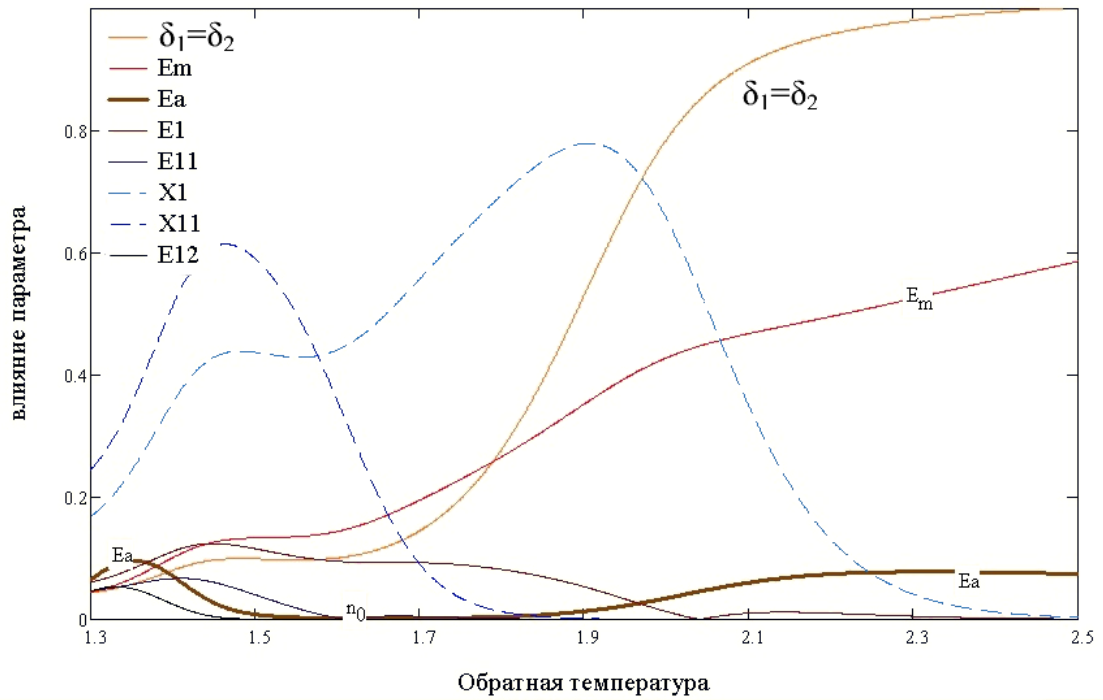


Рис. 4.14 Зависимость влияния параметра на расчетную кривую от обратной температуры для влажного воздуха

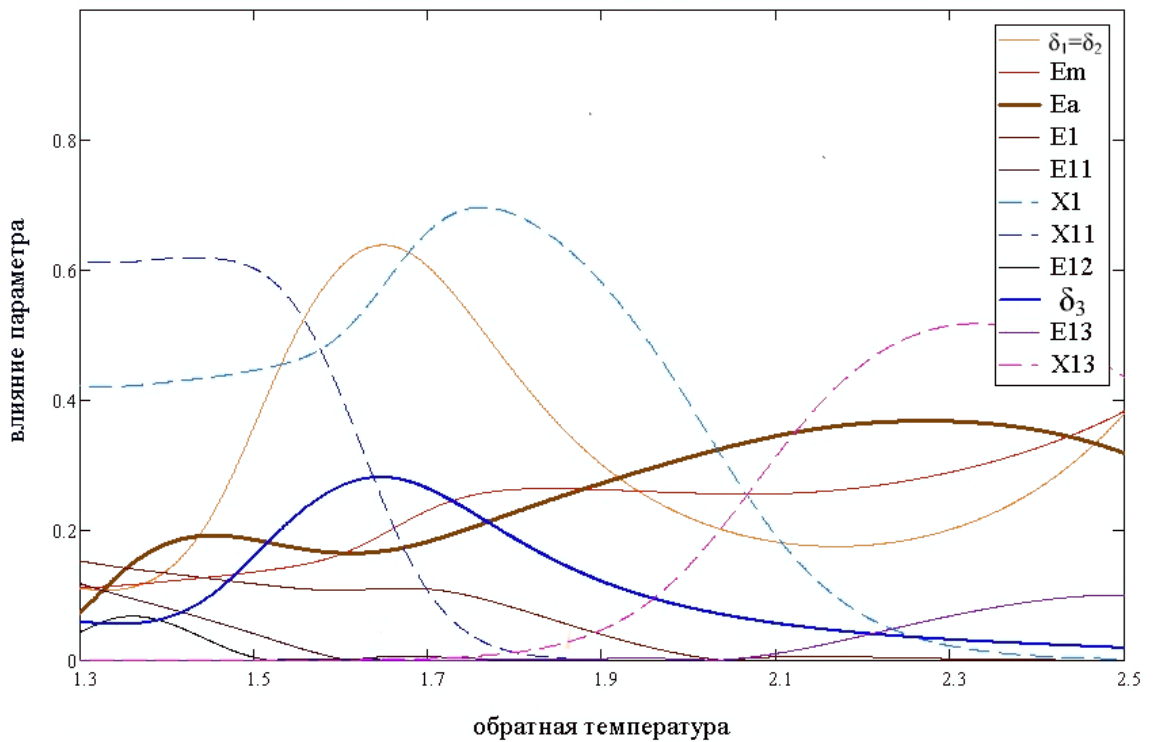


Рис. 4.15 Зависимость влияния параметра на расчетную кривую от обратной температуры для сухого воздуха

Таким образом, определяется порядок выбора параметров модели. Сначала проводится нормировка экспериментальных данных, в результате которой исключается влияние дисперсности образца на результаты расчета. Это позволяет в области низких температур для кривой, измеренной во влажной атмосфере, оставить только один параметр, оказывающий сильное влияние на результаты расчета. При сравнительно низкой температуре из кривой температурной зависимости проводимости во влажном воздухе следует определять параметр E_m . На рис. 4.16 представлено графическое решение уравнения. Видно, что для выбранных нулевых приближений других параметров модели решение (4.5.4) для E_m является единственным:

$$f(E_m) = 1, \quad (4.5.4)$$

где $f(E_m)$ – функционал, выражающий условие (4.5.2).

Этот параметр используется для корректировки нулевых приближений. Затем рассчитывается следующий параметр модели. Причем процедура корректировки предыдущего параметра встраивается в программу расчета последующего параметра в качестве подпрограммы (см. рис. 4.12). При более высокой температуре рассчитывается параметр E_1 , затем корректируется параметр X_1 и так далее.

Результаты расчета температурных зависимостей проводимости в атмосферах с разным содержанием паров воды представлены на рис. 4.17. Из рис. 4.17 следует, что общий ход экспериментальной кривой расчетные данные отражают удовлетворительно. Однако более детальное рассмотрение выявляет отклонение расчета от эксперимента. Это говорит о том, что механизм влияния влажности на температурную зависимость проводимости отражен в модели не в полной мере и требует дальнейших исследований. В частности, в модели не учитывалась недиссоциативная адсорбция воды, когда при высоких влажностях одна молекула стабилизирует адсорбцию другой.

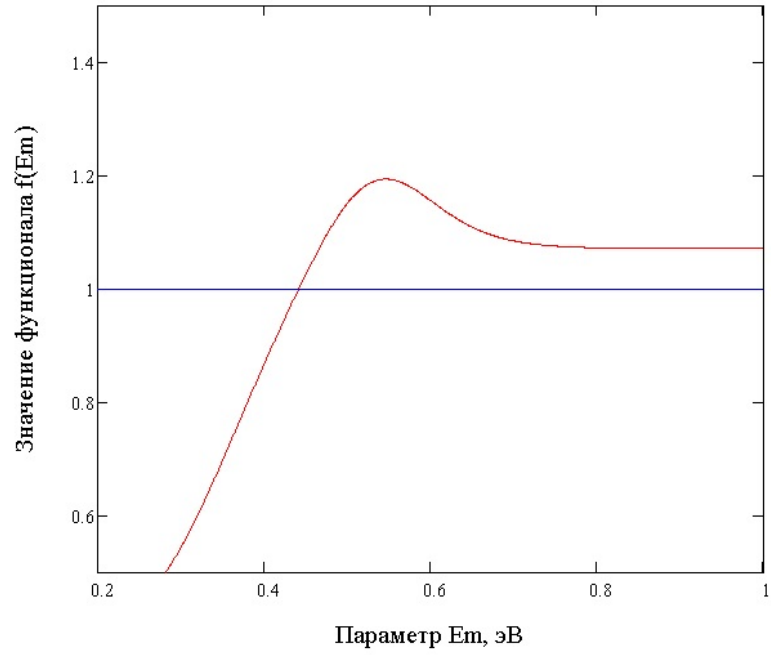


Рис. 4.16 Графическое решение уравнения (4.5.4)

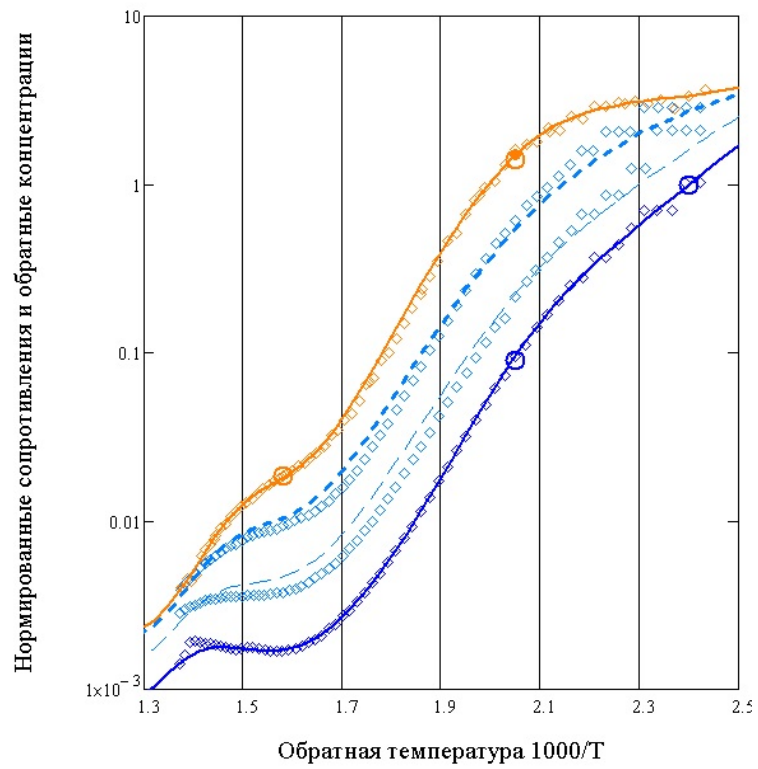


Рис. 4.17 Сравнение расчетных и экспериментальных данных для промежуточной влажности (Rh_2 и Rh_{20})

Основные результаты и выводы

Предложено математическое описание температурной зависимости проводимости газочувствительных слоев диоксида олова.

Последовательно рассмотрены модели, учитывающие один, два и три типа центров адсорбции. Учет одного центра адсорбции позволяет удовлетворительно описать ход температурной зависимости проводимости в атмосфере сухого воздуха. Но учет только одного или только двух типов центров адсорбции, не позволяет удовлетворительно описать влияние влажности окружающей среды на вид температурной зависимости проводимости.

Показано, что расчетные кривые температурной зависимости проводимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

5. Распознавание запахов на основе анализа отклика мультисенсорной микросистемы

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [265 – 272].

5.1. Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы

В данном разделе приводятся результаты исследования влияния предварительного циклического нагрева на долговременный дрейф сопротивлений сенсоров и на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы.

Измерение сигналов мультисенсорной микросистемы проводилось последовательно в атмосфере увлажненного воздуха и в газо-воздушной смеси, содержащей аммиак - пробе. Для уменьшения влияния предыстории образца перед началом цикла измерений мультисенсорная система выдерживалась три часа в потоке увлажненного воздуха. При этом температура газочувствительного слоя составляла 80°C.

Отклик мультисенсорной системы на изменение состава окружающей среды исследовался в двух режимах ее работы: без предварительного циклического изменения температуры газочувствительного слоя микросистемы и после предварительного циклического изменения его температуры. Скорость изменения температуры микросистемы во всех экспериментах составляла 1°C/с. В ходе циклического изменения температуры газочувствительный слой сначала нагревался до 400°C, а затем его температура понижалась до 200°C. Предварительное циклическое изменение температуры газочувствительного слоя микросистемы выполнялось 7 раз. Измерение сигналов мультисенсорной микросистемы всегда проводилось при температуре газочувствительного слоя 300°C.

Цикл измерений состоял в том, что температура газочувствительного слоя микросистемы устанавливалась равной 300°C, проводился напуск пробы в течение 30 минут, затем 30 минут измерительная камера продувалась увлажненным воздухом. Для математической обработки использовались: 1) в случае продувки измерительной камеры воздухом – значения сигналов за последние 60 с перед напуском пробы; 2) в случае продувки измерительной камеры пробой – значения сигналов за последние 60 с перед продувкой измерительной камеры воздухом. Цикл измерений с напуском пробы и последующей продувкой измерительной камеры увлажненным воздухом повторялся семь раз.

На Рис. 2.11 представлены величины сопротивления одного из сенсоров мультисенсорной микросистемы в атмосфере воздуха (Рис. 2.11а) и пробы (Рис. 2.11б) во всех семи циклах измерений. Если предварительное циклическое изменение температуры не применялось (кривые с маркерами в виде кружков), то наблюдалось заметное изменение величины сопротивления сенсора от цикла к циклу. Сопротивление изменялось как в воздухе – наблюдался дрейф базовой линии, так и в пробе. При использовании предварительного циклического изменения температуры газочувствительного слоя микросистемы изменение сопротивления сенсора от цикла к циклу и в воздухе, и в пробе, существенно уменьшалось (кривые с маркерами в виде квадратов). Динамика изменения сигнала микросистемы, как в воздухе, так и в пробе, без термоциклирования подчинялась закону $R \propto \sqrt{t}$, а при использовании предварительного циклического нагрева - носила линейный характер $R \propto t$ (аппроксимации данными законами показаны на Рис. 2.11 сплошными линиями).

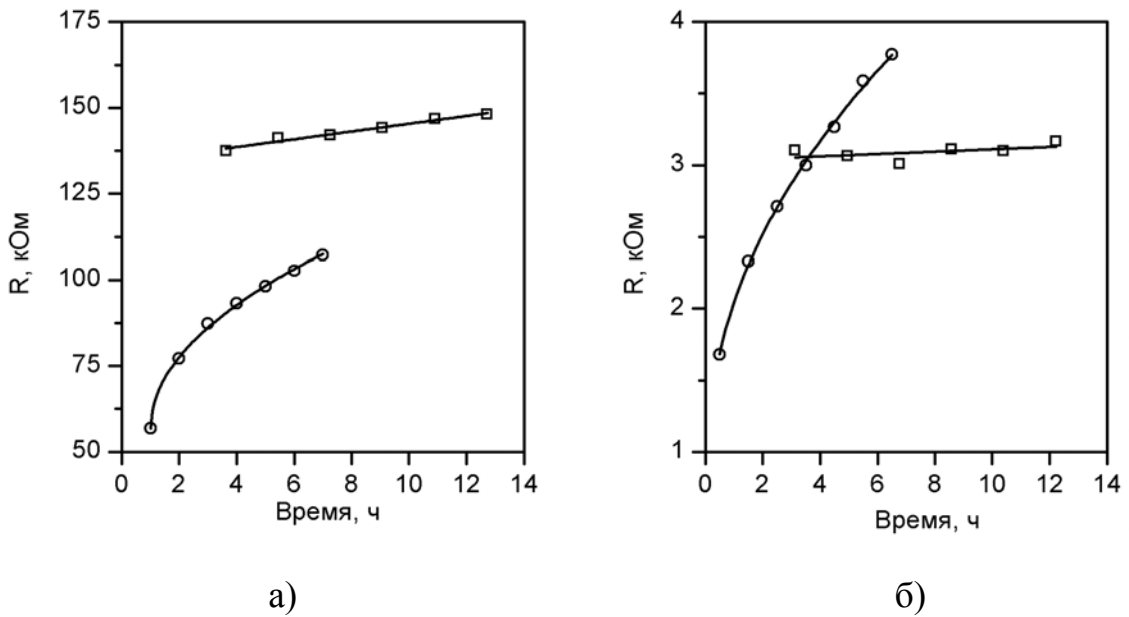


Рис. 5.1 Сигналы одного из сенсоров мультисенсорной микросистемы в атмосфере воздуха (а) и пробы (б):

○ – без предварительного циклического изменения температуры;

□ – после предварительного циклического изменения температуры

Долговременное изменение сопротивления сенсора, как при продувке измерительной камеры воздухом, так и при продувке пробой, в эксперименте без использования предварительной циклической обработки может быть связано с изменением соотношения между разными формами адсорбции кислорода на поверхности газочувствительных слоев. Причем кинетика свидетельствует в пользу диффузионного механизма этого процесса. Изменение кинетики в результате предварительной циклической термообработки говорит о смене механизма долговременного дрейфа сопротивления сенсора. Видимо, циклическое изменение температуры приводит к установлению равновесия между разными формами адсорбции кислорода на поверхности газочувствительных слоев без диффузии.

На Рис. 5.2 представлены сигналы мультисенсорной системы, обработанные с помощью метода главных компонент (РСА) в проекции на плоскость двух первых компонент.

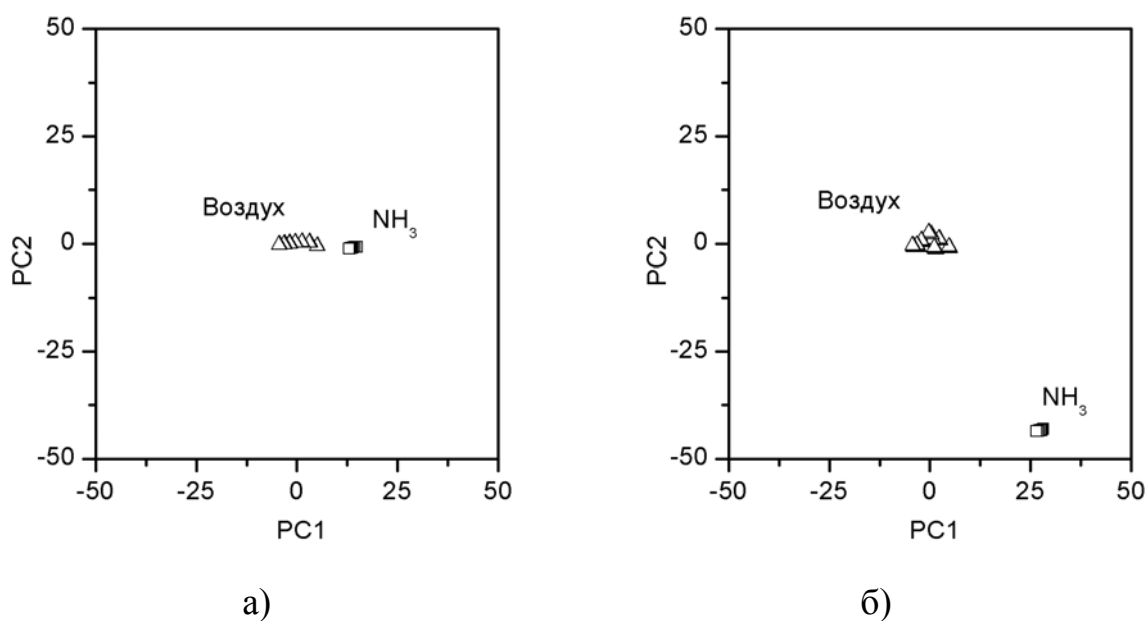


Рис. 5.2 Сигналы мультисенсорной системы, обработанные с помощью метода главных компонент в проекции на плоскость двух первых компонент: а) – без предварительного циклического изменения температуры; б) – после предварительного циклического изменения температуры

При использовании предварительного циклического изменения температуры газочувствительного слоя мультисенсорной микросистемы расстояние Евклида-Махаланобиса между центрами точек, соответствующих результатам измерения с использованием предварительного циклического изменения температуры газочувствительного слоя микросистемы, увеличилось более чем в 50 раз по сравнению с соответствующим расстоянием между центрами точек, соответствующих результатам измерения без предварительного циклического изменения температуры. Это улучшает классификацию (разделение точек по классам) и указывает на увеличение распознавательной способности мультисенсорной микросистемы в результате использования предварительной циклической термообработки.

Газы-восстановители, в частности аммиак, вступают в химическую реакцию с адсорбированными частицами кислорода, что приводит к уменьшению их концентрации на поверхности и увеличению проводимости

газочувствительного слоя микросистемы. Так как механизм и кинетика реакции могут существенным образом зависеть от того, в какой форме адсорбирован кислород, то соотношение между концентрациями разных форм адсорбции должно влиять на величину сопротивления сенсорного слоя в пробе - сигнал сенсора. Если циклическая термообработка газочувствительного слоя приводит к ускорению стабилизации соотношения между различными формами адсорбции кислорода, то она будет уменьшать долговременный дрейф сигнала мультисенсорной микросистемы, как в воздухе, так и в пробе, улучшать распознавательную способность микросистемы.

Таким образом, показано, что использование предварительного циклического изменения температуры мультисенсорной микросистемы способствует уменьшению долговременного дрейфа сигналов газочувствительной микросистемы и повышает ее распознавательную способность.

5.2. Распознавание запаха дымов с помощью анализа кинетики изменения сигналов мультисенсорной системы

В данном разделе представлены результаты исследования кинетики отклика мультисенсорных микросистем в газосмесительных системах на воздействие газо-воздушной пробы. Выделен характеризующий сорт газа кинетический параметр, который не зависит от концентрации газа. Использование этого параметра в качестве признака распознавания позволило при сокращении времени срабатывания системы увеличить надёжность распознавания запахов дыма от сгорания ряда органических веществ.

Кинетика отклика сенсоров микросистемы исследовалась в парах этанола или одной из газовых проб, полученных в результате фильтрации дымов от сгорания органических веществ: табака, хлопка, шерсти.

Измерения выполнялись в камере с объемом 4 см^3 , в которую газо-воздушная смесь подводилась по трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 6 мм. Смесь поступала в поток газа носителя (чистый воздух) через

электромагнитный клапан с диаметром и длиной канала 2 и 30 мм, соответственно. Проводимость сенсоров измерялась в потоке с расходом $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Время воздействия газо-воздушной пробы было равно 6 мин. с последующей продувкой измерительной камеры чистым воздухом в течение 1 часа. Выполнялось 7 последовательных напусков каждой из газо-воздушных смесей. Для всех проб наблюдалось обратимое увеличение проводимости сенсоров: продувка измерительной камеры чистым воздухом возвращала проводимость к исходной величине.

При перемещении мультисенсорной системы в объем, предварительно заполненный газо-воздушной пробой, время установления стационарного значения проводимости сенсоров не превышало 1 с (Рис. 5.3а). При использовании газосмесительной системы время релаксации проводимости составляло более 60 с (Рис. 5.3б). Следовательно, динамика отклика мультисенсорной микросистемы контролировалась в этом случае процессом изменения состава газовой среды в измерительной камере.

При анализе экспериментальных результатов предполагалось, что проба перемешивалась с потоком газа-носителя практически мгновенно после поступления через канал клапана. Потоки считались ламинарными, так как в условиях эксперимента число Рейнольдса не превышало 100 при критическом значении перехода в турбулентный режим течения, равном 2300. Постепенное изменение концентрации примеси в измерительной камере должно определяться в этом случае продувкой канала электромагнитного клапана. При этом, очевидно, реализуется вязкий ламинарный режим течения газа, так как для потока газа через клапан выполняется критерий Кнудсена $Kn = \lambda/D \sim 10^{-5} \ll 10^{-3}$, где $\lambda \sim 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ см}$ – средняя длина свободного пробега молекул газа; $D \approx 0,2 \text{ см}$ – диаметр канала клапана. При вязком режиме течения слой газа у поверхности канала остается неподвижным, а остальные слои движутся со скоростями $v(r)$, распределение которых по радиусу r в горизонтальном канале радиуса R определяется профилем Пуазейля:

$$v(r) = v_0 \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), \quad (5.1)$$

где $v_0 = \frac{R^2 \Delta p}{4\eta L}$ – скорость потока газа на оси канала; η – динамическая вязкость газа, Δp – разность давлений на концах канала, L – длина канала.

При мгновенном перемешивании слоев концентрацию примесного газа $C(t)$ на выходе из канала электромагнитного клапана можно оценить отношением числа частиц примесного газа к числу молекул воздуха. При малых концентрациях:

$$C(t) = \frac{\int_0^{r_L} C_0 \cdot v(r) 2\pi r dr}{\int_0^R v(r) 2\pi r dr}, \quad (5.2)$$

где r_L – радиус области газопровода, содержащей примесный газ, на выходе из канала длиной L от источника примеси с концентрацией C_0 . Из ((5.1) следует:

$$\frac{r_L(t)}{R} = \sqrt{1 - \frac{t_0}{t}}, \quad (5.3)$$

где t_0 – характерное время, зависящее от условий эксперимента, геометрии газосмесительной системы, динамической вязкости газовой смеси η , которая при малых концентрациях примеси соответствует вязкости воздуха:

$$t_0 = \frac{4\eta}{\Delta p} \cdot \frac{L^2}{R^2}. \quad (5.4)$$

Таким образом, концентрация примеси в измерительной камере меняется со временем по гиперболическому закону.

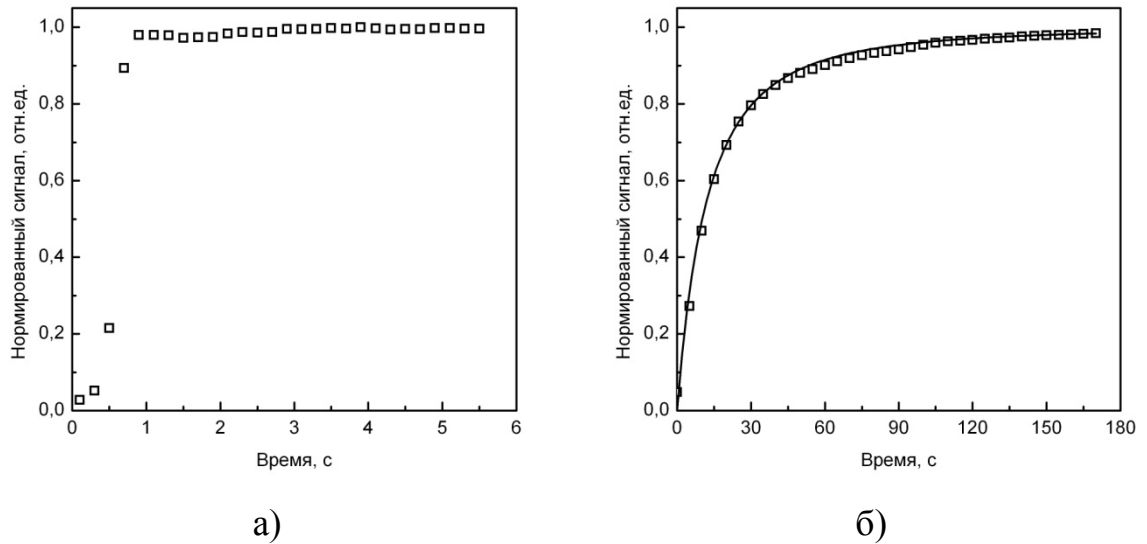


Рис. 5.3 Динамика изменения нормированного сигнала одного из сенсоров микросистемы: (а) быстрое перемещение мультисенсорной микросистемы в заранее приготовленную газо-воздушную смесь; (б) замена атмосферы в измерительной камере с использованием газосмесительной системы. Маркеры – экспериментальные точки. Сплошная кривая – результаты расчета по формуле (5.6)

Зависимость проводимости газочувствительного слоя от концентрации примеси в газо-воздушной смеси можно аппроксимировать степенным законом вида [273, 274]:

$$G \sim C^m, \quad (5.5)$$

где m – параметр, зависящий от сорта анализируемого газа.

Таким образом, можно ожидать, что при одинаковых условиях эксперимента для смесей различных газов динамика изменения проводимости активного слоя мультисенсорной системы будет определяться вязкостью газа η и показателем степени m :

$$G \sim \left[C_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{t_0}{t} \right)^2 \right) \right]^m \quad (5.6)$$

Результаты расчета нормированного сигнала мультисенсорной системы представлены на Рис. 5.3а сплошной кривой (характерное время $t_0 \approx 60$ с,

параметр $m \approx 0,63$). Из рисунка видно, что формула ((5.6) описывает экспериментальную зависимость вполне удовлетворительно.

Обработка этой зависимости в полулогарифмическом масштабе позволяет в области выхода проводимости на стационарное значение ($t \gg t_0$) определить параметр $\alpha = m \cdot t_0^2$, характеризующий сорт газа, но не его концентрацию:

$$S \approx 1 - \frac{\alpha}{t^2}, \quad (5.7)$$

где значение величины S дано в таблице 6 поясняющей алгоритм предварительной обработки сигналов мультисенсорной микросистемы при распознавании сложных газовых смесей.

Таблица 6 – Алгоритм предварительной обработки сигналов мультисенсорной микросистемы при ее «обучении» и распознавании анализируемых газо-воздушных проб

№ этапа	Описание этапа	Результат
1	Измерение динамики отклика каждого сенсора мультисенсорной микросистемы на воздействие анализируемой пробы (время напуска пробы – не менее 180 с)	$G = G(t)$, где G – проводимость активного слоя сенсора; t – время
2	Расчет нормированного сигнала сенсоров на воздействие газовой пробы	$S = \frac{G - G_0}{G_s - G_0}$ где G_0 – проводимость активного слоя сенсора в чистом воздухе; G_s – стационарное значение проводимости в газовой пробе.
3	Определение линейного участка динамики изменения нормированного сигнала в области выхода на стационарное значение в координатах: $x = t^{-2}$; $y = S$.	$t > t_0$
4	Аппроксимация выбранного участка зависимости линейной функцией с помощью метода наименьших квадратов и вычисление признака распознавания α	$S = 1 - \alpha \cdot x$
5	Повторное выполнение пунктов 1-4 (не менее 7 раз для каждой газо-воздушной пробы) и вычисление признака распознавания α для каждого сенсора микросистемы	α_{ij} , где i – порядковый номер сенсора микросистемы; $j = 1..N$ – номер напуска; N – число напусков.
6	Проведение распознавания анализируемых проб методом линейного дискриминантного анализа с использованием в качестве признаков распознавания величин α_{ij}	Диаграмма рассеяния канонических переменных и выделение классов, соответствующих запахам

Линейный дискриминантный анализ (ЛДА) [275 - 277] выполнялся с помощью программы Statistica 6.0 (StatSoft Inc., USA).

На Рис. 5.4, Рис. 5.5 и Рис. 5.6 приведены результаты обработки отклика сенсорной матрицы на воздействие газовых проб, содержащих продукты сгорания органических веществ.

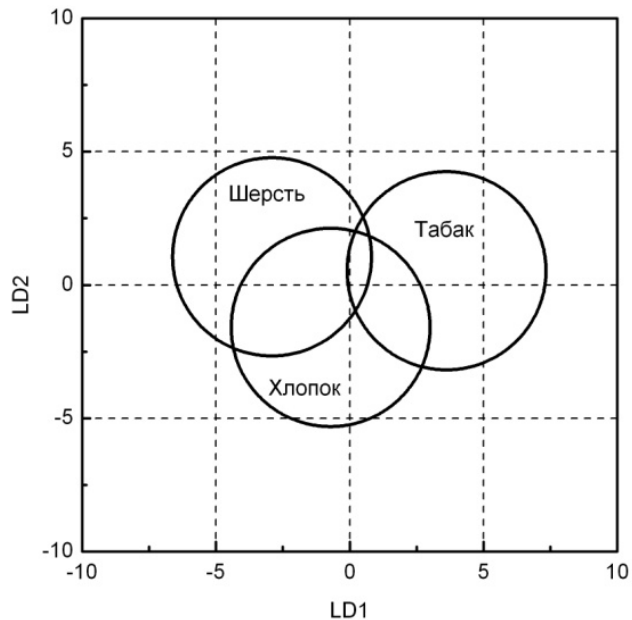


Рис. 5.4 Результаты обработки данных отклика сенсоров с помощью ЛДА. В качестве отклика использовалась проводимость сенсоров

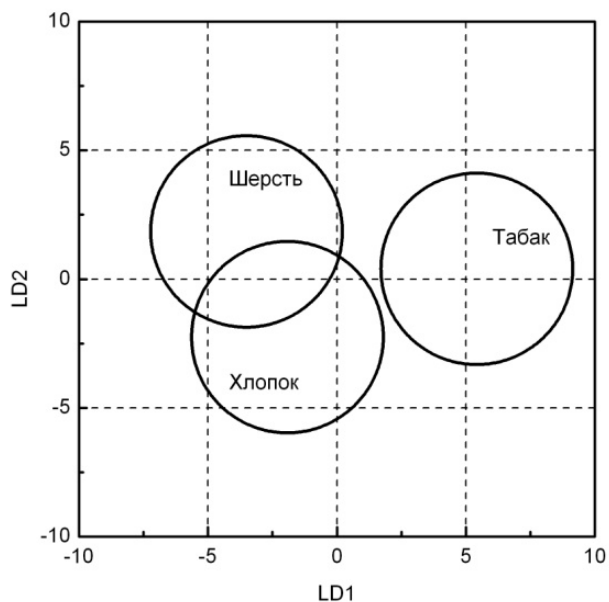


Рис. 5.5 Результаты обработки данных отклика сенсоров с помощью ЛДА. В качестве отклика использовались параметры α

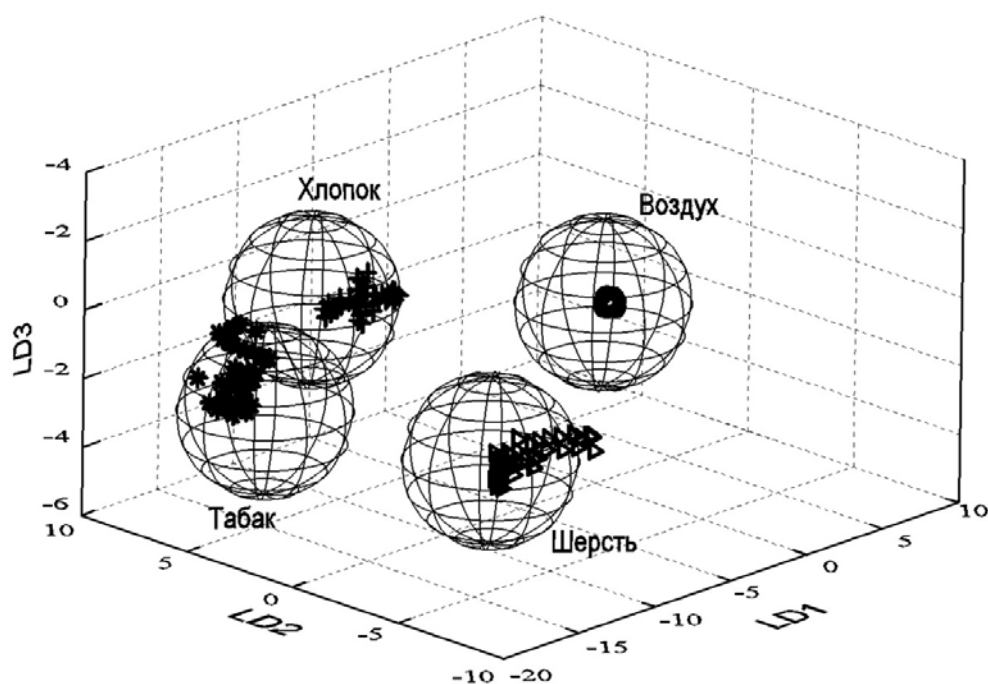


Рис. 5.6 Диаграмма рассеяния канонических переменных, соответствующих классам: «воздух», «табак», «хлопок», «шерсть», генерируемым запахами различных дымов

На Рис. 5.4 и Рис. 5.5 показаны результаты анализа в проекции на плоскость первых двух компонент ЛДА; Рис. 5.6 – в проекции на пространство первых трех компонент. В качестве входных переменных использовались установившиеся в газо-воздушной пробе значения проводимости сенсоров микросистемы G_s (Рис. 5.4) и значения параметров α (Рис. 5.5 и Рис. 5.6). Из рисунка видно, что использование параметров α в качестве входных переменных ЛДА увеличивает расстояние между классами (расстояние Махаланобиса), то есть, повышает распознавательную способность мультисенсорной микросистемы.

Таким образом, использование предварительной обработки сигналов сенсорных сегментов улучшает распознавательную способность микросистемы. Это улучшение обусловлено, по-видимому, тем, что в качестве входных переменных для распознавания выбраны параметры, значение которых в большей степени определяется сортом газа, а не его концентрацией в газо-воздушной смеси.

Основные результаты и выводы

Предварительная температурная обработка газочувствительного слоя диоксида олова позволяет существенно повысить расстояние Евклида-Махаланобиса между классами при распознавании примеси аммиака в воздухе с помощью линейного дискриминантного анализа.

Использование в качестве сигнала параметра, характеризующего кинетику изменения проводимости газочувствительного резистора при воздействии газовой пробы, позволяет существенно улучшить распознавание газа при обработке сигналов мультисенсорной системы.

Заключение

Основные научные и практические результаты работы:

1) Разработан вариант метода осаждения тонких плёнок оксидов металлов с помощью высокочастотного реактивного магнетронного распыления стехиометрической мишени, особенностью которого являлось проведения процесса в два этапа. Этап формирования зародышей проводился при высокой скорости распыления мишени, а этап разращивания зерен при понижении скорости распыления, но в условиях затенения одних растущих зерен пленки другими. Этим методом получены газочувствительные плёнки диоксида олова с открытыми наноразмерными порами, ориентированными перпендикулярно подложке, и обладающие совокупностью параметров, перспективной для применения в сенсорах газа.

2) Показано, что на температурной зависимости проводимости газочувствительных пленок, сформированных по разработанной технологии, наблюдается участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления. Увеличение концентрации паров воды в окружающей атмосфере приводит к более выраженному проявлению этой особенности.

3) Вид температурной зависимости проводимости зависит от скорости изменения температуры. Причем участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления становится более выраженным при уменьшении скорости изменения температуры. Температурная зависимость проводимости может быть стабилизирована путем предварительной температурной обработки образца с последующим быстрым охлаждением или выполнением нескольких циклов нагрева – охлаждения. Указанная совокупность экспериментальных результатов объясняется процессами на поверхности полупроводника: адсорбцией, диссоциацией адсорбированных частиц и их десорбцией, электронным обменом между поверхностными состояниями, индуцированными адсорбированными частицами, и объемом зерна. Донорное действие воды

интерпретируется как результат пассивации центров адсорбции кислорода гидроксильными группами.

4) Функция, аппроксимирующая температурную зависимость проводимости газочувствительных пленок диоксида олова, рассчитана в рамках модели плоских зон. При этом для аппроксимации температурной зависимости проводимости при фиксированном уровне влажности достаточно ограничиться предположением о наличии на поверхности одного типа центров адсорбции, тогда как для описания семейства кривых, полученных при разном уровне влажности, необходимо учитывать три типа центров адсорбции.

5) Применение предварительного термоциклирования при распознавании примеси аммиака в воздухе позволяет существенно повысить расстояние Евклида-Махаланобиса в процессе распознавания примеси аммиака в воздухе, что приводит к повышению распознавательной способности.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Simon I. et al. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. - Т. 73. – № 1. – С. 1–26.
- 2 Кузнецова И. Е., Зайцев Б.Д., Шихабудинов А. М. и др. Исследование влияния различных газов и летучих жидкостей на механические свойства пленок мицелия //Инженерный вестник дона. – 2012. – Т. 23. – № 4-2. - С. 20.
- 3 Sysoev V. V. et al. Temperature gradient effect on gas discrimination power of a metal–oxide thin–film sensor microarray //Sensors. – 2004. – Т. 4. – № 4. - С. 37–46.
- 4 Graf M. et al. Microfabricated gas sensor systems with sensitive nanocrystalline metal–oxide films //Journal of Nanoparticle Research. – 2006. -Т. 8. – № 6. – С. 823–839.
- 5 Decarli M. et al. Integration of a technique for the deposition of nanostructured films with MEMS–based microfabrication technologies: application to micro gas sensors //Microelectronic Engineering. – 2009. – Т. 86. – № 4. – С. 1247–1249.
- 6 Raman B. et al. Designing and optimizing microsensors arrays for recognizing chemical hazards in complex environments //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – Т. 137. – № 2. – С. 617–629.
- 7 Flueckiger J., Ko F. K., Cheung K. C. Microfabricated formaldehyde gas sensors //Sensors. – 2009. – Т. 9. – № 11. – С. 9196–9215.
- 8 Hunter G. et al. Nanostructured material sensor processing using microfabrication techniques //Sensor Review. – 2012. – Т. 32. – № 2. - С. 106-117.
- 9 Gouma 3. Nanoceramic sensors for medical applications //American Ceramics Society Bulletin. – 2012. – Т. 91. – № 7. – С. 26–32.
- 10 Kanan S. M. et al. Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection //Sensors. – 2009. – Т. 9. – № 10. – С. 8158–8196.

- 11 Trincavelli M., Coradeschi S., Loutfi A. Odour classification system for continuous monitoring applications //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2009. – T. 139. – № 2. – C. 265–273.
- 12 Fine G. F. et al. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring //Sensors. – 2010. – T. 10. – № 6. – C. 5469–5502.
- 13 Wetchakun K. et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – T. 160. – № 1. – C. 580–591.
- 14 Leccardi M. et al. Long-term outdoor reliability assessment of a wireless unit for air-quality monitoring based on nanostructured films integrated on micromachined platforms //Sensors. – 2012. – T. 12. – № 6. – C. 8176–8192.
- 15 Neri G. et al. Design and development of a breath acetone MOS sensor for ketogenic diets control //Sensors Journal, IEEE. – 2010. – T. 10. – № 1. - C. 131–136.
- 16 Righettoni M. et al. Microsensor arrays for breath analysis // Transactions of 14th International Meeting on Chemical Sensors. 20 – 23 May 2012. Nuremberg, Germany. – 2012. – C. 1261–1263.
- 17 Doll T. Advanced Gas Sensing: The Electroadsorptive Effect and Related Techniques. – Springer Science & Business, 2011. –216 c.
- 18 Andrei P. et al. Modeling and simulation of single nanobelt SnO₂ gas sensors with FET structure // Sensors and Actuators B. – 2007. – T. 128. – C. 226–234.
- 19 Velasco-Velez J. J. et al. CMOS compatible nanoscale gas sensor based on field effect //Physica status solidi (a). – 2009. – T. 206. – № 3. – C. 474–483.
- 20 Cheng Y. et al. Functionalized SnO₂ nanobelt field-effect transistor sensors for label-free detection of cardiac troponin //Biosensors and Bioelectronics. - 2011. – T. 26. – C. 4538–4544.

- 21 Kao K. W. et al. A sub-ppm acetone gas sensor for diabetes detection using 10 nm thick ultrathin InN FETs //Sensors. – 2012. – T. 12. – № 6. - C. 7157-7168.
- 22 Fortunato E., Barquinha P., Martins R. Oxide Semiconductor Thin Film Transistors: A Review of Recent Advances //Advanced materials. – 2012. - T. 24. – № 22. – C. 2945–2986.
- 23 Chiquito A. J. et al. Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – T. 24. – № 22. – C. 225–303.
- 24 Williams D. E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – T. 57. – № 1. – C. 1–16.
- 25 Seal S., Shukla S. Nanocrystalline SnO gas sensors in view of surface reactions and modifications //JOM. – 2002. – T. 54. – № 9. – C. 35–38.
- 26 Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – T. 15. - № 20. – C. 813–839.
- 27 Eranna G. et al. Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2004. – T. 29. – № 3–4. – C. 111–188.
- 28 Sun Y. et al. Study of influencing factors of dynamic measurements based on SnO₂ gas sensor //Sensors. – 2004. – T. 4. – № 6. – C. 95–104.
- 29 Capone S. et al. Solid state gas sensors: state of the art and future activities //Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2003. – T. 5. – № 5. - C. 1335–1348.
- 30 Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide //Progress in surface science. – 2005. – T. 79. – № 2. – C. 47–154.

- 31 Gurlo A. Interplay between O₂ and SnO₂: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen //ChemPhysChem. – 2006. – Т. 7. – № 10. – С. 2041–2052.
- 32 Batzill M., Diebold U. Surface studies of gas sensing metal oxides //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Т. 9. – № 19. – С. 2307–2318.
- 33 Korotcenkov G. Metal oxides for solid–state gas sensors: What determines our choice? //Materials Science and Engineering: B. – 2007. – Т. 139. – № 1. - С. 1–23.
- 34 Эварестов Р. А., Бандура А. В. Компьютерное моделирование адсорбции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов титана, олова, циркония и гафния //Российский химический журнал. – 2007. - Т. 51. – № 5. – С. 149–158.
- 35 Jiménez–Cadena G., Riu J., Rius F. X. Gas sensors based on nanostructured materials //Analyst. – 2007. – Т. 132. – № 11. – С. 1083–1099.
- 36 Oprea A., Barsan N., Weimar U. Characterization of granular metal oxide semiconductor gas sensitive layers by using Hall effect based approaches //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Т. 40. – № 23. – С. 7217.
- 37 Helwig A. et al. On the low–temperature response of semiconductor gas sensors //Journal of Sensors. – 2009. – Т. 2009. – 17 с.
- 38 Bochenkov V. E., Sergeev G. B. Sensitivity, selectivity, and stability of gas–sensitive metal–oxide nanostructures //Metal Oxide Nanostructures and Their Applications. – 2010. – Т. 3. – С. 31–52.
- 39 Wang C. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors //Sensors. – 2010. – Т. 10. – № 3. – С. 2088–2106.
- 40 Varpula A. et al. Transient characterization techniques for resistive metal–oxide gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Т. 159. - № 1. - С. 12–26.
- 41 Nemade K. R. Gas Sensors Based on Inorganic Materials: An Overview //Sensors & Transducers (1726–5479). – 2011. – Т. 132. – № 9. – С. 1–13.

- 42 Pan J., Shen H., Mathur S. One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications //Journal of Nanotechnology. – 2012. – 12 с.
- 43 Ducéré J. M. et al. A computational chemist approach to gas sensors: Modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O Gases //Journal of computational chemistry. – 2012. – Т. 33. – № 3. – С. 247–258.
- 44 Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М. "Наука," Глав. ред. физико-математической лит-ры, 1987. – 432 с.
- 45 Barsan N., Schweizer-Berberich M., Göpel W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report //Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1999. – Т. 365. – № 4. – С. 287–304.
- 46 Göpel W., Schierbaum K. D. SnO₂ sensors: current status and future prospects //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – Т. 26. – № 1. - С. 1-12.
- 47 Batzill M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂ //Sensors. - 2006. – Т. 6. – № 10. – С. 1345–1366.
- 48 Di Francia G., Alfano B., La Ferrara V. Conductometric gas nanosensors //Journal of Sensors. – 2009. – Т. 2009. – 18 с.
- 49 Korotcenkov G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Т. 107. – № 1. – С. 209–232.
- 50 Moseley P. T. Solid state gas sensors //Measurement Science and technology. - 1997. – Т. 8. – № 3. – С. 223–237.
- 51 Громов В. Ф. и др. Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей //Российский Химический Журнал. - 2008. – Т. 52. – № 5. – С. 80–87.

- 52 Егоров А. А., Егоров М. А., Царева Ю. И. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения //Физико–химическая кинетика в газовой динамике. – 2008. – № 06. – С. 28–44.
- 53 Васильев Р. Б. и др. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров //Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 10. – С. 1019-1038.
- 54 Гаман В. И. Физические основы работы полупроводниковых сенсоров водорода //Известия вузов. Физика. – 2008. – № 4. – С. 84–98.
- 55 Moseley P. T., Tofield B. C. (ed.). Solid–state gas sensors. – Adam Hilger. - 1987. – 245 с.
- 56 Madou M. J., Morrison S. R. Chemical sensing with solid state devices. - Elsevier, 2012. – 556 с.
- 57 Мясников И. А. и др. Полупроводниковые сенсоры в физико–химических исследованиях. – М.: Наука. – 1991. – 327 с.
- 58 Moseley P. T., Norris J. O. W., Williams D. E. Techniques and mechanisms in gas sensing. – Adam Hilger. - 1991. – 390 с.
- 59 Sberveglieri G. Gas Sensors: Principles, Operation, and Development / G. Sberveglieri. – Kluwer Academic Publishers. – 1992. – 409 с.
- 60 Mandelis A., Christofides C. Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices. – Wiley. –1993. – 352 с.
- 61 Ihokura K., Watson J. The Stannic Oxide Gas Sensors: Principles and Applications, 4th edition. – CRC Press. Boca Raton. USA. – 1994. – 208 с.
- 62 Gardner J. W., Bartlett P.N. Electronic Noses: Principles and Applications – Oxford: Oxford University Press. UK. – 1999. – 272 с.
- 63 King D. A., Woodruff D. P. Oxide surfaces. – Elsevier. – 2001. – 656 с.
- 64 Pearce T. C. et. al. Handbook of Machine Olfaction – Electronic Nose Technology. – Wiley – VCH. Darmstadt. Germany. – 2004. – 624 с.

- 65 Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. – Одесса: Астропринт. – 2005. – 216 с.
- 66 Evarestov R.A. Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First-Principles Treatment of Crystals. – Berlin-Heidelberg: Springer. – 2007. – 571 с.
- 67 Aswal D. K., Gupta S. K. Science and technology of chemiresistor gas sensors. – Nova Science Publishers. – 2007. – 380 с.
- 68 Du X. Understanding and Optimization of Gas Sensors Based on Metal Oxide Semiconductors. – ProQuest. – 2007. – 272 с.
- 69 Lalauze R. Physico-Chemistry of Solid-Gas Interfaces. – John Wiley & Sons. – 2008. – 432 с.
- 70 Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Solid State Gas Sensing. – Springer Science + Business Media. New York. USA. – 2009. – 300 с.
- 71 Laconte J., Flandre D., Raskin J.-P. Micromachined Thin-Film Sensors for SOI-CMOS Co-Integration. – Springer, the Netherlands. – 2011. – 294 с.
- 72 Qiu X. Gas Sensors: Developments, Efficacy and Safety (Safety and Risk in Society). – Nova Science Publishing Inc. - 2011. – 271 с.
- 73 Ren F., Pearton S. J. Semiconductor Device-Based Sensors for Gas , Chemical, and Biomedical Applications. – CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton. USA. - 2011. – 312 с.
- 74 Eranna G. Metal oxide nanostructures as gas sensing devices. – CRC Press. Boca Raton. USA. - 2012. – 316 с.
- 75 Fleischner M., Lehmann M. Solid state gas sensors – Industrial application. – Springer Verlag: Berlin-Heidelberg. - 2012. – 269 с.
- 76 Jaaniso R., Tan O.K. Semiconductor gas sensors. – Woodhead Publishing Ltd. England. - 2013. – 510 с.
- 77 Cobos J.A. Metal additive in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructured materials. – Barselona. – 2001. – 370 с.

- 78 Sensors for Environment, Health and Security / ed. M.-I. Baraton. – Springer Science + Business Media B.V. – 2009. – 500 с.
- 79 Chemical Sensor Technology /ed. T. Seiyama. – Elsevier Science Ltd. - 1988. – 266 с.
- 80 Morrison S.R. The chemical physics of surfaces. – Plenum Press. – 1977. - 415 с.
- 81 Henrich V.E., Cox P. A. The Surface Science of Metal Oxides. – Cambridge University Press. – 1996. – 480 с.
- 82 Moseley P.T., Norris J. O. W. Techniques and Mechanisms in Gas Sensing /ed. D.E. Williams. – Adam Hilger. – 1991. – 390 с.
- 83 Gopel W. State and perspectives of research on surfaces and interfaces. - Office for Official Publications of the European Communities. – 1990. – 199 с.
- 84 Gas sensors: principles, operation and developments /ed. G. Sberveglieri. - Kluwer. – 1992. – 409 с.
- 85 Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. – Томск: Изд-во науч.-технической литературы. – 2012. – 110 с.
- 86 Mizokowa Y., Nakamura S. ESR study of adsorbed oxygen on tin dioxide. – Oyo Buturi. - 1977. – 580 с.
- 87 Gopel W., Hesse J., Zemel J.N. Sensors: a comprehensive survey. Volume 3, Part II edition. – New York: Wiley–VCH. - 1991. – 1232 с.
- 88 Yamazoe N., Suematsu K., Shimano K. Extension of receptor function theory to include two types of adsorbed oxygen for oxide semiconductor gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – Т. 163. – № 1. - С. 128-135.
- 89 Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Федотов А. А. Адсорбция газов на полупроводниковых оксидах: изменение работы выхода //Письма в ЖТФ. - 2004. – Т. 30. – № 17.
- 90 Kiliç C., Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂ //Physical Review Letters. – 2002. – Т. 88. – № 9. – С. 095501 1-4.

- 91 Fuller M. J., Warwick M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide //Journal of Catalysis. – 1973. – Т. 29. – № 3. – С. 441-450.
- 92 Fuller M.J., Warwick M. E. The catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over SnO₂–CuO gels //Journal of Catalysis. – 1976. – V. 42. - С. 418-424.
- 93 Park P. W. et al. Characterization of SnO₂/Al₂O₃ Lean NO_x Catalysts //Journal of Catalysis. – 1999. – Т. 184. – № 2. – С. 440-454.
- 94 Sears W. M., Colbow K., Consadori F. Algorithms to improve the selectivity of thermally-cycled tin oxide gas sensors //Sensors and Actuators. – 1989. - Т. 19. – № 4. – С. 333-349.
- 95 Niranjana R. S. et al. Ruthenium: tin oxide thin film as a highly selective hydrocarbon sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – Т. 82. - № 1. – С. 82-88.
- 96 Pisco M. et al. Novel SnO₂ based optical sensor for detection of low ammonia concentrations in water at room temperatures //Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2005. – Т. 8. – № 1. - С. 95-99.
- 97 Boshta M., Mahmoud F. A., Sayed M. H. Characterization of sprayed SnO₂: Pd thin films for gas sensing applications //Journal of Ovonic Research. – 2010. - Т. 6. – № 2. – С. 93-98.
- 98 Акимов Б. А. и др. Проводимость структур на основе легированных нанокристаллических пленок SnO₂ с золотыми контактами //Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – № 2. – С. 205-207.
- 99 Грачева И. Е., Мошников В. А., Осипов Ю. В. Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости //Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Серия «Физика твердого тела и электроника. – 2008. – № 6. – С. 19-24.

- 100 Lančok J. et al. Tin oxide thin films prepared by laser-assisted metal–organic CVD: Structural and gas sensing properties //Surface and Coatings Technology. - 2005. – Т. 200. – № 1. – С. 1057-1060.
- 101 Shaw G. et al. Control of semiconducting oxide gas-sensor microstructure by application of an electric field during aerosol-assisted chemical vapour deposition //Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Т. 15. – № 1. - С. 149-154.
- 102 Rumyantseva M. N. et al. Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H₂S //Materials Science and Engineering: B. – 1996. – Т. 41. - № 2. – С. 228-234.
- 103 Рембеза С. И. и др. Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных пленок SnO₂: ZrO₂ //Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – № 5. – С. 612–616.
- 104 Золотухин И.В. и др. Влияние водорода на электропроводность оксида олова, легированного иттрием //Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 11. - С. 78-84.
- 105 Рембеза С. И. и др. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO₂ //Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. – № 7. - С. 796-800.
- 106 Симаков В.В. и др. Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами //Нанотехника. – 2011. – № 3. – С. 45-46.
- 107 Han S.D. et. al. Influence of the pH values of the sol–gel state on the properties of SnO₂ powders obtained from a sol–gel route //Active and Passive Electronic Components. – 1995. – № 18. – С. 53–60.
- 108 Moshnikov V. A. et al. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Т. 356. - № 37. – С. 2020-2025.

- 109 Anandan K., Rajendran V. Size controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles: facile solvothermal process //Journal of Non-Oxide Glasses. – 2010. – Т. 2. - № 2. - С. 83-89.
- 110 Kovalenko V. V. et al. Surface chemistry of nanocrystalline SnO₂: effect of thermal treatment and additives //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. - Т. 126. – № 1. – С. 52-55.
- 111 Dominguez J. E., Fu L., Pan X. Q. Effect of crystal defects on the electrical properties in epitaxial tin dioxide thin films //Applied physics letters. – 2002. - Т. 81. – № 27. – С. 5168-5170.
- 112 Sohn J. C. et al. H₂S gas sensing properties of SnO₂: CuO thin film sensors prepared by e-beam evaporation //Transactions on Electrical and Electronic Materials. – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 135-139.
- 113 Болотов В. В. и др. Получение двухслойных структур //Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 3.
- 114 Gracheva I. E. et al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Т. 358. – № 2. – С. 433-439.
- 115 Рембеза С.И. и др. Электрические и газосенсорные свойства нанокompозита на основе SnO₂ с многостенными углеродными нанотрубками //Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – В. 9. – С. 1213-1216.
- 116 Макеева Е. А., Румянцева М. Н., Гаськов А. М. Синтез, микроструктура и сенсорные свойства нанокompозитов SnO₂-MoO₃ //Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41. – № 4. – С. 442-449.
- 117 Rembeza S., Voronov P., Rembeza E. Synthesis and physical properties of nanocomposites (SnO₂)_x(In₂O₃)_{1-x} (x = 0–1) for gas sensors and optoelectronics //Sensors & Transducers Journal. – 2010. – № 122. – С. 46–54.

- 118 Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors //Journal of Electroceramics. – 2001. – T. 7. – № 3. – C. 143-167.
- 119 Barsan N. Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. - T. 17. – № 3. – C. 241-246.
- 120 Hoefler U., Steiner K., Wagner E. Contact and sheet resistance of SnO₂ thin films from transmission-line model measurements //Sensors and Actuators B: Chemical. - 1995. – T. 26. – № 1. – C. 59-63.
- 121 Bauer M. et. al. Geometry and electrodes on the characteristics of thick films SnO₂ gas sensors; influence of measuring voltage //Proc. 11th European Microelectronics Conference. May 1997. Venice. – 1997. – C. 37–44.
- 122 Heiland G. Homogeneous semiconducting gas sensors //Sensors and Actuators. – 1982. – T. 2. – C. 343-361.
- 123 Yamazoe N., Seiyama T. Sensing mechanism of oxide semiconductor gas sensor //Proc. 3rd Int. Conf. Solid–state sensors and Actuators (Transducers 85). Philadelphia, PA, USA, June 11–14. – 1985. – C. 376–379.
- 124 Malagu C. et al. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors //Journal of applied physics. – 2002. - T. 91. – № 2. - C. 808-814.
- 125 Gaskov A.M., Romyantseva M.N. Materials for Solid–State Gas Sensors //Inorganic materials. – 2000. – № 36. – C. 293–301.
- 126 Mitsudo H. Ceramics for gas and humidity sensors (part 1) – gas sensor //Ceramics. – 1980. – № 15. – C. 339–345.
- 127 McAleer J. F. et al. Tin dioxide gas sensors. Part 1.—Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1987. - T. 83. – № 4. – C. 1323-1346.

- 128 Ippommatsu M. et al. Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas sensors using the Hall effect //Journal of applied physics. – 1991. - Т. 69. - № 12. – С. 8368-8374.
- 129 Samson S., Fonstad C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals //Journal of Applied Physics. – 2003. – Т. 44. – № 10. - С. 4618-4621.
- 130 Hellmich W. et al. Field-effect-induced gas sensitivity changes in metal oxides //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1997. – Т. 43. – № 1. - С. 132-139.
- 131 Fonstad C. G., Rediker R. H. Electrical properties of high quality stannic oxide crystals //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 42. – № 7. - С. 2911-2918.
- 132 Bakin A. S. et al. SnO₂ based gas sensitive sensor //Thin Solid Films. - 1997. - Т. 296. – № 1. – С. 168-171.
- 133 Dhage S. R., Ravi V., Date S. K. Nonlinear I-V characteristics study of doped SnO₂ //Bulletin of Materials Science. – 2004. – Т. 27. – № 1. – С. 43-45.
- 134 Симаков В. В. и др. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур //Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – № 2. – С. 1–7.
- 135 Simakov V. et al. I–V characteristics of gas-sensitive structures based on tin oxide thin films //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Т. 116. – № 1. - С. 221-225.
- 136 Васильев Р. Б. и др. Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического n-SnO₂ на p-Si в условиях газовой адсорбции //Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – № 8. – С. 993-997.
- 137 Ionescu R. et. al. Role of water vapour in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄ //Sensors and actuators B. – 1999. – Т. 61. - С. 39-42.
- 138 Căldăraru M. et al. Surface dynamics in tin dioxide-containing catalysts II. Competition between water and oxygen adsorption on polycrystalline tin dioxide //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1996. – Т. 30. – № 1. - С. 35-41.

- 139 Shockley W. On the surface states associated with a periodic potential //Physical review. – 1939. – Т. 56. – № 4. – С. 317-323.
- 140 Ding J. et al. Surface state trapping models for SnO₂ - based microhotplate sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – Т. 77. – № 3. - С. 597-613.
- 141 Myamlin V.A., Pleskov I.V. Electrochemistry of Semiconductors. – New York: Plenum Press. - 1967. – 430 с.
- 142 Harrison P. G., Willett M. J. Tin oxide surfaces. Part 20.—Electrical properties of tin (IV) oxide gel: nature of the surface species controlling the electrical conductance in air as a function of temperature //J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1989. – Т. 85. – № 8. – С. 1921-1932.
- 143 Шапошник А. В. и др. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 3. – С. 501-505.
- 144 Анисимов О.В. Электрические и газочувствительные характеристики полупроводниковых сенсоров на основе тонких плёнок SnO₂: автореф. дис. .канд. физ.–мат. наук: 01.04.10 / Анисимов Олег Викторович. – Томск, 2007. - 19 с.
- 145 Korotchenkov G. S., Brynzari V. I., Dmitriev S. V. Kinetic characteristics of SnO₂ thin-film gas sensors for environmental monitoring //Photonics East (ISAM, VVDC, IEMB). – International Society for Optics and Photonics, 1998. - С. 196-204.
- 146 Сенькин А. Е. и др. Микропроцессорный газоаналитический модуль //Вестник новгородского государственного университета. – 2004. – № 26. - С. 161-167.
- 147 Pavelko R. G. et al. Selectivity problem of metal oxide based sensors in the presence of water vapors //Procedia Engineering. – 2010. – Т. 5. – С. 111-114.

- 148 Korotchenkov G., Brynzari V., Dmitriev S. Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. - T. 54. - № 3. – C. 197-201.
- 149 Lantto V., Rompplainen P., Leppävuori S. A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide //Sensors and Actuators. - 1988. – T. 14. – № 2. – C. 149-163.
- 150 Nakagawa M., Mitsudo H. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films //Surface science. – 1986. - T. 175. – № 1. - C. 157-176.
- 151 Oprea A. et al. Conduction model of SnO₂ thin films based on conductance and Hall effect measurements //Journal of applied physics. – 2006. – T. 100. - № 3. - C. 033716 1-10.
- 152 Lantto V. Semiconductor gas sensors based on SnO₂ thick films //Gas Sensors. – Springer Netherlands. – 1992. – C. 117-167.
- 153 Korotcenkov G. et al. Gas-sensing characteristics of one-electrode gas sensors based on doped In₂O₃ ceramics //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2004. - T. 103. – № 1. – C. 13-22.
- 154 Martinelli G. et al. A study of the moisture effects on SnO₂ thick films by sensitivity and permittivity measurements //Sensors and Actuators B: Chemical. - 1995. – T. 26. – № 1. – C. 53-55.
- 155 Lee J.–H. et. al. Effect of deposition temperature on electro–optical properties of SnO₂ thin films fabricated by a PECVD method //Journal of Ceramic Processing Research. – 2007. – № 8. – C. 59–63.
- 156 Ahlers S., Müller G., Doll T. A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. - T. 107. – № 2. – C. 587-599.

- 157 Kalinina M. V. et al. Temperature dependence of the resistivity for metal-oxide semiconductors based on tin dioxide //Glass physics and chemistry. - 2003. – T. 29. - № 4. – C. 422-427.
- 158 Vinokurova M. V., Vinokurov A. A., Derlyukova L. E. Effect of antimony dopants on the sorption properties of SnO₂ //Russian chemical bulletin. – 2003. - T. 52. – № 7. – C. 1492-1495.
- 159 Ryzhikov I. A. et al. Anomalous temperature dependence of the conductivity of nanoporous ITO films //Microelectronic engineering. – 2003. - T. 69. – № 2. - C. 270-273.
- 160 Korotcenkov G. et al. The nature of processes controlling the kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2007. – T. 128. – № 1. – C. 51-63.
- 161 Malyshev V. V. Response of semiconducting metal oxides to water vapor as a result of water molecules chemical transformations on catalytically active surfaces //Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. - 2008. – T. 82. - № 13. – C. 2329-2339.
- 162 Oviedo J., Gillan M. J. First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂ (110) surface //Surface Science. – 2001. – T. 490. – № 3. - C. 221-236.
- 163 Camargo A. C. et al. An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO₂, SnO₂ and GeO₂ rutile lattices //Chemical physics. – 1996. - T. 212. – № 2. - C. 381-391.
- 164 Rani S. et al. Enhancement of ammonia sensitivity in swift heavy ion irradiated nanocrystalline SnO₂ thin films //Journal of Nanomaterials. – 2008. - T. 2008. - C. 69.
- 165 Zhao Q. et al. Catalytic characterization of pure SnO₂ and GeO₂ in methanol steam reforming //Applied Catalysis A: General. – 2010. – T. 375. – № 2. - C. 188-195.

- 166 Mäki-Jaskari M. A., Rantala T. T., Golovanov V. V. Computational study of charge accumulation at SnO₂ (110) surface //Surface science. – 2005. - T. 577. – № 2. – C. 127-138.
- 167 Ágoston P., Albe K. Disordered reconstructions of the reduced SnO₂-(110) surface //Surface Science. – 2011. – T. 605. – № 7. – C. 714-722.
- 168 Canevali C. et. al. Surface reactivity of SnO₂ obtained by sol–gel type condensation: interaction with inert, combustible gases, vapour–phase H₂O and air, as revealed by electron paramagnetic resonance spectroscopy //J. Mater. Chem. – 1997. – № 7. – C. 997–1002.
- 169 Lee A. P., Reedy B. J. Temperature modulation in semiconductor gas sensing //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – T. 60. – № 1. - C. 35-42.
- 170 Davydov S. Y., Moshnikov V. A., Fedotov A. A. Adsorption of oxygen molecules and carbon monoxide molecules on tin dioxide //Technical physics. - 2006. – T. 51. – № 1. – C. 139-141.
- 171 Weisz P. B. Effects of electronic charge transfer between adsorbate and solid on chemisorption and catalysis //The Journal of Chemical Physics. – 2004. - T. 21. - № 9. – C. 1531-1538.
- 172 Mizsei J., Lantto V. Simultaneous response of work function and resistivity of some SnO₂–based samples to H₂ and H₂S //Sensors and Actuators B. – 1991. - № 4. – C. 163–168.
- 173 Semancik S., Cox D. F. Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide //Sensors and Actuators. – 1987. – T. 12. – № 2. – C. 101-106.
- 174 Rantala T. S., Lantto V. Some effects of mobile donors on electron trapping at semiconductor surfaces //Surface science. – 1996. – T. 352. – C. 765-770.
- 175 Maffei T. G. G. et al. Nano-crystalline SnO₂ gas sensor response to O₂ and CH₄ at elevated temperature investigated by XPS //Surface Science. – 2002. - T. 520. - № 1. – C. 29-34.

- 176 Sakai G. et al. Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles: Dependence of CO and H₂ response on film thickness //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – Т. 77. – № 1. - С. 116-121.
- 177 Lunsford J. H. ESR of adsorbed oxygen species //Catalysis Reviews. - 1974. - Т. 8. – № 1. – С. 135-157.
- 178 Tabata K. et al. Chemisorbed oxygen species over the (110) face of SnO₂ //Catalysis Surveys from Asia. – 2003. – Т. 7. – № 4. – С. 251-259.
- 179 Yamazoe N. et al. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂ //Surface Science. – 1979. – Т. 86. – С. 335-344.
- 180 Анисимов О. В. и др. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова //Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – № 6. – С. 724-729.
- 181 Chang S. C. Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements //Journal of Vacuum Science and Technology. - 1980. – Т. 17. – № 1. – С. 366-369.
- 182 Малышев В. В. Проводимость полупроводникового диоксида олова в сухом воздухе – результат химических превращений и хемосорбции кислорода //Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. - № 11. - С. 2130-2136.
- 183 Rembeza S. I. et al. Electrical resistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO₂ films in a wide temperature range //Physica Status solidi (a). - 2000. – Т. 179. – № 1. – С. 147-152.
- 184 Williams D. E., Pratt K. F. E. Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide //J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – Т. 94. - № 23. - С. 3493–3500.
- 185 Slater B. et. al. Competitive adsorption of O₂ and H₂O at the neutral and defective SnO₂ (110) surface // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2001. – Т. 658. - № 9.33.

- 186 Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Федотов А. А. Адсорбция молекул кислорода и окиси углерода на диоксиде олова //Журнал технической физики. - 2006. – Т. 76. – № 1. – С. 141-142.
- 187 Hirobayashi S., Kimura H., Oyabu T. Dynamic model to estimate the dependence of gas sensor characteristics on temperature and humidity in environment //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – Т. 60. – № 1. - С. 78-82.
- 188 Bandura A. V., Kubicki J. D., Sofo J. O. Comparisons of multilayer H₂O adsorption onto the (110) surfaces of α -TiO₂ and SnO₂ as calculated with density functional theory //The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. - Т. 112. – № 37. - С. 11616-11624.
- 189 Ghiotti G. et al. Moisture effects on pure and Pd-doped SnO₂ thick films analysed by FTIR spectroscopy and conductance measurements //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – Т. 25. – № 1. – С. 520-524.
- 190 Koziej D. et al. Water–oxygen interplay on tin dioxide surface: implication on gas sensing //Chemical physics letters. – 2005. – Т. 410. – № 4. – С. 321-323.
- 191 Barsan N., Ionescu R. The mechanism of the interaction between CO and an SnO₂ surface: the role of water vapour //Sensors and actuators B. – 1993. - № 12. - С. 71–75.
- 192 Capone S. et al. Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol–gel thin film //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – Т. 77. – № 1. - С. 503-511.
- 193 Caldararu M. et al. The role of hydration-dehydration effects on oxygen adsorption on SnO₂ //Revue roumaine de chimie. – 1999. – Т. 44. – № 11-12. - С. 1121-1127.
- 194 Pavelko R. G. et al. Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO₂ based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Т. 12. – № 11. - С. 2639-2647.

- 195 Du X., George S. M. Thickness dependence of sensor response for CO gas sensing by tin oxide films grown using atomic layer deposition //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – T. 135. – № 1. – C. 152-160.
- 196 Ogawa H., Nishikawa M., Abe A. Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films //Journal of Applied Physics. - 1982. – T. 53. – № 6. – C. 4448-4455.
- 197 Demarne V. et. al. Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO₂ film sensors //Sensors and actuators B. – 1992. – № 7. – C. 704–708.
- 198 Lai J. K. L., Shek C. H., Lin G. M. Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO₂ for long-term isothermal annealing //Scripta materialia. – 2003. – T. 49. - № 5. – C. 441-446.
- 199 Ponce M. A., Aldao C. M., Castro M. S. Influence of particle size on the conductance of SnO₂ thick films //Journal of the European Ceramic Society. - 2003. - T. 23. – № 12. – C. 2105-2111.
- 200 Rothschild A., Komem Y. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors //Journal of Applied Physics. – 2004. - T. 95. – № 11. – C. 6374-6380.
- 201 Rothschild A., Komem Y. On the relationship between the grain size and gas-sensitivity of chemo-resistive metal-oxide gas sensors with nanosized grains //Journal of electroceramics. – 2004. – T. 13. – № 1-3. – C. 697-701.
- 202 Savu R. et al. Grain size effect on the electrical response of SnO₂ thin and thick film gas sensors //Materials Research. – 2009. – T. 12. – № 1. – C. 83-87.
- 203 Chen Z. W. et al. Defect evolution of nanocrystalline SnO₂ thin films induced by pulsed delivery during in situ annealing //Acta Materialia. – 2009. - T. 57. – № 17. - C. 5078-5082.
- 204 Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1991. – T. 5. – № 1. – C. 7-19.

- 205 Zhang G., Liu M. Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – T. 69. – № 1. - C. 144-152.
- 206 Salehi A. A highly sensitive self heated SnO₂ carbon monoxide sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2003. – T. 96. – № 1. – C. 88-93.
- 207 Yamazoe N., Shimanoe K. Receptor function and response of semiconductor gas sensor //Journal of Sensors. – 2009. – T. 2009. – 21 c.
- 208 Bruno L., Pijolat C., Lalauze R. Tin dioxide thin-film gas sensor prepared by chemical vapour deposition: Influence of grain size and thickness on the electrical properties //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. – T. 18. - № 1. - C. 195-199.
- 209 Yamazoe N., Sakai G., Shimanoe K. Oxide semiconductor gas sensors //Catalysis Surveys from Asia. – 2003. – T. 7. – № 1. – C. 63-75.
- 210 Li G. J., Zhang X. H., Kawi S. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – T. 60. – № 1. – C. 64-70.
- 211 Shukla S. et al. Synthesis and characterization of sol–gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2003. – T. 96. – № 1. – C. 343-353.
- 212 Song K. H., Park S. J. Gas sensing characteristics of tin dioxide with small crystallites //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1993. - T. 4. - № 4. – C. 249-253.
- 213 Xu C. et. al. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements //Sensors and Actuators B. – 1991. – № 3. – C. 147–155.
- 214 Liu L.Z. et. al. Determination of surface oxygen vacancy position in SnO₂ nanocrystals by Raman spectroscopy //Solid State Communications. – 2011. - № 151. – C. 811–814.

- 215 Manorama S. V., Gopal Reddy C. V., Rao V. J. Tin dioxide nanoparticles prepared by sol-gel method for an improved hydrogen sulfide sensor //Nanostructured materials. – 1999. – Т. 11. – № 5. – С. 643-649.
- 216 Hammond J. W., Liu C. C. Silicon based microfabricated tin oxide gas sensor incorporating use of Hall effect measurement //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2001. – Т. 81. – № 1. – С. 25-31.
- 217 Lu F. et al. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄ //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2000. - Т. 66. - № 1. – С. 225-227.
- 218 Fort A. et al. Surface State Model for Conductance Responses During Thermal-Modulation of SnO-based Thick Film Sensors: Part I—Model Derivation //Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on. – 2006. - Т. 55. – № 6. - С. 2102-2106.
- 219 Fort A. et al. CO sensing with SnO₂ - based thick film sensors: Surface state model for conductance responses during thermal-modulation //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Т. 116. – № 1. – С. 43-48.
- 220 Fort A. et al. Surface State Model for Conductance Responses During Thermal-Modulation of SnO - based Thick Film Sensors: Part II—Experimental Verification //Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on. – 2006. - Т. 55. – № 6. - С. 2107-2117.
- 221 Fort A. et al. Simplified models for SnO₂ sensors during chemical and thermal transients in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – Т. 124. – № 1. – С. 245-259.
- 222 Гаман В. И. и др. Влияние паров воды на электрические и газочувствительные свойства тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. - Т. 51. – № 8. - С. 50–56.

- 223 Izydorczyk W. Numerical analysis of an influence of oxygen adsorption at a SnO₂ surface on the electronic parameters of the induced depletion layer //Physica status solidi (b). – 2011. – Т. 248. – № 3. – С. 694-699.
- 224 Васильев, Р.Б. Тонкие пленки и гетероструктуры на основе нанокристаллических оксидов металлов для газовых сенсоров: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.21 / Васильев Роман Борисович. – М., 2001. – 115 с.
- 225 Pulkkinen U. et al. Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO₂ surface //Journal of molecular catalysis A: Chemical. – 2001. – Т. 166. - № 1. - С. 5-21.
- 226 Murakami N., Yasunage S., Ihokura K. Sensitivity and sintering temperature of SnO₂ gas sensors //Anal. Chem. Symp. Ser. – 1983. – № 17. - С. 18.
- 227 Waser R. (ed.). Nanoelectronics and information technology. – John Wiley & Sons, 2012. – 1040 с.
- 228 Irudayaraj J., Reh C. Nondestructive Testing of Food Quality. - John Wiley & Sons. - 2007.
- 229 Ohmori S., Ohno Y., Makino T. Application of an electronic nose system for evaluation of unpleasant odor in coated tablets //European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. - 2005. - № 59. С. 289–297.
- 230 Baby R.E., Cabezas M., Walsce de Reza E.N. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2000. - № 69. - С. 214–218.
- 231 Canhoto O., Magan N. Electronic nose technology for the detection of microbial and chemical contamination of potable water //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2005. - № 106. - P. 3–6.
- 232 Morvan M. et al. Electronic–nose systems for control quality applications in automotive industry //Sensors and Actuators B: Chemical. - 2000. - № 69. - С. 384-388.

- 233 Gopel W. New materials and transducers for chemical sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. - 1994. - № 18–19, С. 1–21.
- 234 Шапошник А.В. и др. Распознавание запахов чая при термосканировании полупроводникового сенсора //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5. – № 4. – С. 561–567.
- 235 Ryzhikov A., Labeau M., Gaskov A. Selectivity improvement of semiconductor gas sensors by filters //Sensors for Environment, Health and Security. – 2009. - С. 141–157.
- 236 Ryabtsev S.V. et. al. Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics //Sensors and actuators B. – 1999. – № 59. – С. 26–29.
- 237 Звягин А.А. и др. Определение паров ацетона и этанола полупроводниковыми сенсорами //Журнал аналитической химии. – 2010 . - Т. 65. – С. 96–100.
- 238 Fort A. et al. Tin oxide gas sensing: comparison among different measurement techniques for gas mixture classification //Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on. – 2003. – Т. 52. – № 3. – С. 921-926.
- 239 Heilig A. et al. Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1997. – Т. 43. - № 1. - С. 45-51.
- 240 Синёв И.В. и др. Формирование покрытия с открытыми вертикально-ориентированными порами // Материалы Материалы пятой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 12-14 октября 2011 г., г. Харьков: НФТЦ МОНМС и НАН Украины. - 2011. – Т. 2, – С. 436-439.

- 241 Синёв И.В. и др. Зародышеобразование и рост газочувствительных наноструктурированных плёнок диоксида олова //Тезисы докладов VI всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 13-15 сентября 2011 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. - 2011. – С. 56-57.
- 242 Синёв И. В., Симаков В. В., Никитина Л. В. Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем //Башкирский химический журнал. – 2010. - Т. 17. - № 5. - С. 125-127.
- 243 Gracheva I. E. et al. A computer-aided setup for gas-sensing measurements of sensors based on semiconductor nanocomposites //Instruments and Experimental Techniques. – 2008. – Т. 51. – № 3. – С. 462-465.
- 244 Синёв И.В. и др. Температурная зависимость проводимости нанокристаллических слоёв диоксида олова в сухом и влажном воздухе //Труды II научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», 26-29 мая 2009г., Пенза. - 2009, - С. 22-25.
- 245 Синёв И.В. и др. Релаксация проводимости тонких плёнок диоксида олова при изменении состава окружающей среды //Труды II научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», 26-29 мая 2009г., Пенза. - 2009, - С. 59-61.
- 246 Синев И.В. и др. Влияние состава окружающей среды на низкочастотный импеданс тонких пленок диоксида олова //Тезисы докладов IV конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 7-9 сентября 2009 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. - 2009. – С. 106-108.

- 247 Синев И.В. и др. Влияние влажности на проводимость мезопористых плёнок диоксида олова // Тезисы докладов IV конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 7-9 сентября 2009 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. - 2009. – С. 109-111.
- 248 Синёв И.В. и др. Газочувствительные свойства наноструктурированных тонкопленочных слоев диоксида олова // Нанотехника. – 2010. - N 1 (21). - С.24-28.
- 249 Синёв И.В. и др. Моделирование кинетики адсорбционных процессов в мезопористых полупроводниковых материалах //Сборник трудов XXII международной конференции «Математические методы в технике и технологиях», 25-28 мая 2009 г., г. Псков, - Псков: Изд-во Псковского государственного политехнического института. – 2009. – Т. 8. - С. 116-118.
- 250 Синев И.В. и др. Ионный транспорт заряда в газочувствительных структурах на основе тонких пленок оксидов металлов //Сборник трудов XXII международной конференции «Математические методы в технике и технологиях», 25-28 мая 2009 г., г. Псков, - Псков: Изд-во Псковского государственного политехнического института. – 2009. – Т. 8. - С. 108-112.
- 251 Синев И.В. и др. Моделирование кинетики изменения проводимости тонкопленочных газочувствительных структур //Сборник трудов XXII международной конференции «Математические методы в технике и технологиях», 25-28 мая 2009 г., г. Псков, - Псков: Изд-во Псковского государственного политехнического института. – 2009. – Т. 8. - С. 105-108.

- 252 Синёв И.В. и др. Влияние процессов электрохимической сорбции на механизмы ионно-электронного транспорта заряда в широкозонных полупроводниках //Сборник научных трудов VII-й Международной научно-практической конференции (заочной) "Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования", 26 февраля 2009 г., г. Тамбов, - Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина. – 2009. - С. 209-211.
- 253 Синёв И.В. и др. Механизмы электрохимической сорбции оксида углерода (II) на поверхности тонких пленок диоксида олова //Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. - №.4. - С. 125-128.
- 254 Синёв И.В. и др. Особенности адсорбционных процессов в мезопористых полупроводниковых материалах //Доклады международной конференции «Композит – 2010: Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология.», 30 июня – 2 июля 2010 г., г. Саратов, - Саратов: издательство СГТУ. – 2010. - С. 312-313.
- 255 Синев И.В. и др. Ионный транспорт заряда в газочувствительных наноструктурированных слоях диоксида олова //Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. - №. 9. - С. 47-50.
- 256 Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. - М.: – 1960. – 187 с.
- 257 Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. - М.:ФИЗМАТЛИТ. – 2005. – 544 с.
- 258 Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. - М.:МИР. - 1977. – 562 с.
- 259 Киреев П.С. Физика полупроводников. – М.:Высшая школа. – 1975. - 586 с.
- 260 Simakov V. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity–vs–concentration dependence for SnO₂ sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2009. – Т. 137. – № 2. – С. 456–461.

- 261 Cox D.F., Fryberger T.B., Semancik S. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110) – 1x1 surface //Physical review B. – 1988. - V. 38. – № 3. - С. 2072–2083.
- 262 Kamp B., Merkle R., Maier J. Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – Т. 77. – № 1. – С. 534-542.
- 263 Gercher V. A., Cox D. F. Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂ (110) surfaces //Surface science. – 1995. – Т. 322. – № 1. – С. 177–184.
- 264 Tan S. et al. Molecular oxygen adsorption behaviors on the Rutile TiO₂ (110)– 1×1 surface: an in situ study with low–temperature scanning tunneling microscopy //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Т. 133. - № 6. - С. 2002-2009.
- 265 Синёв И.В. и др. Распознавание газовых смесей на основе анализа температурных зависимостей чувствительности наноструктурированных тонкопленочных слоев диоксида олова к газам-восстановителям //Нанотехника. – 2010. - N 4(24). - С. 22-26.
- 266 Синёв И.В. и др. Стабильность электрических свойств широкозонных газочувствительных наноструктурированных материалов //Нано- и микросистемная техника. – 2011. – N. 7. - С. 10-14.
- 267 Синёв И.В. и др. Распознавание запахов дыма на основе анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы //Нано- и микросистемная техника. - 2012. -N. 9. - С. 49-54.
- 268 Синёв И.В. и др. Влияние предварительного циклического изменения температуры на распознавание тонкопленочными полупроводниковыми сенсорами наличия примеси паров аммиака в воздухе //Тезисы докладов VIII всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 3-5 сентября 2013 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. – 2013. – С. 209-210.

- 269 Синёв И.В. и др. Влияние газовой выделения изоляции электрических проводов на отклик мультисенсорной микросистемы на основе тонкой пленки диоксида олова // Тезисы докладов VIII всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 3-5 сентября 2013 г., г. Саратов, - Саратов: Изд-во Саратовского университета. – 2013. – С. 211-212.
- 270 Синёв И.В. и др. Влияние термоциклирования на воспроизводимость температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок SnO₂ //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. –С. 296-300.
- 271 Синёв И.В. и др. Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы //Нано- и микросистемная техника. – 2014. - № 1. - С. 52-56.
- 272 Синёв И.В. и др. Отклик газочувствительной микросистемы на запах перегретой изоляции электрического кабеля //Нано- и микросистемная техника. – 2014. - № 2. - С. 53-56.
- 273 Sze S. M. Semiconductor sensors. – Wiley–Interscience. - 1994.
- 274 Кисин В. В. и др. Влияние адсорбции кислорода на проводимость тонких пленок оксида олова //Физика и техника полупроводников. – 2000. - Т. 34. - № 3. – С. 314–317.
- 275 Jurs P. C., Bakken G. A., McClelland H. E. Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes //Chemical Reviews. - 2000. – Т. 100. – № 7. – С. 2649–2678.
- 276 Henrion R., Henrion G. Multivariate datenanalyse. – Berlin etc : Springer, - 1995. – С. 53.
- 277 Webb A. R. Statistical pattern recognition. – John Wiley & Sons. - 2003. - 496 с.