

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ РЕЗИСТОРЫ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ДАТЧИКОВ

Ирха В.И., Ирха Ю.В., Константинов К.В.
Одесская национальная академия связи им. А.С. Попова,
65029, Украина, г. Одесса, ул. Кузнечная, 1.
phys@onat.edu.ua

ТОНКОПЛІВКОВІ РЕЗИСТОРИ В ЯКОСТІ ГАЗОЧУТЛИВИХ ДАВАЧІВ

Ирха В.И., Ирха Ю.В., Константинов К.В.
Одеська національна академія зв'язку ім. О.С. Попова,
65029, Україна, м. Одеса, вул. Ковальська, 1.
phys@onat.edu.ua

THIN-FILM RESISTORS AS A GAS SENSORS

Irkha V.I., Irkha Yu.V., Konstantinov. K. V.
O.S. Popov Odessa national academy of telecommunications,
1 Kovalska St., Odessa, 65029, Ukraine.
phys@onat.edu.ua

Аннотация. Рассматриваются возможности использования оксидных полупроводников в качестве газочувствительных датчиков.

Ключевые слова: адсорбция, чувствительность, детектор газа, оксидные полупроводники, композиционный материал.

Анотація. Розглядається можливість використання оксидних напівпровідників у якості газочутливих давачів.

Ключові слова: адсорбція, чутливість, детектор газу, оксидні напівпровідники, композиційний матеріал.

Abstract. Usage of oxide semiconductors as a gas sensors is being considered.

Key words: adsorption, cutlist, gas detector, oxen napupunta, kompoziciniu material.

Датчики различных газов широко применяются во всех областях деятельности человека, и область их применения все время возрастает. Это связано с появлением новых отраслей промышленности, в которых контроль за окружающей средой имеет важное значение при создании новых материалов и приборов микро- и нанoeлектроники, для безопасности людей, работающих в окружении вредных газов и т.д. Наиболее перспективными являются полупроводниковые датчики, так как они имеют малые размеры, просты в изготовлении и хорошо стыкуются с последующими электронными устройствами. Включение их в интегральные схемы позволит вывести разработку газочувствительных датчиков на более высокий уровень. Для этого необходимо исследовать и использовать новые материалы, свойства которых можно изменять в широких пределах и с воспроизводимыми параметрами при повторении технологических процессов.

Интенсивное же развитие полупроводниковой электроники стимулирует проведение исследований электронных адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на поверхности диэлектрических и полупроводниковых пленок при взаимодействии их с окружающей газообразной средой. Это связано с существенным влиянием состояния поверхности на электрофизические характеристики и надежность целого ряда

полупроводниковых приборов. При этом важными в практическом отношении являются исследования, направленные не только на защиту поверхности полупроводниковых структур от влияния газовой среды но и наоборот, на получение чувствительных полупроводниковых элементов, благодаря которым можно регистрировать концентрации молекул определенного газа преобразовывая их в электрический сигнал.

В настоящее время существует множество различных газовых датчиков, чувствительных к определенным газам. В современных полупроводниковых газовых сенсорах используется явление адсорбции газов поверхностью. Это чаще всего резистивные датчики, изменяющие свое сопротивление при адсорбции газа, и МДП – структуры, изменяющие свою емкость или проводимость канала [1...4]. Недостатком таких детекторов является невысокая стабильность, связанная с протеканием через них электрического тока и сопутствующей электромиграцией атомов чувствительного материала. Кроме того, необходимым условием работы газочувствительных датчиков адсорбционного типа является повышенная температура чувствительного элемента, необходимая для активации процессов адсорбции – десорбции, селективность и чувствительность к определенному типу газа в связи с различием в энергиях активации процессов адсорбции у газов. Эти процессы определяют оптимальную температуру чувствительного элемента. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности твердых тел [1...6]. Однако о конкретном использовании оксидных полупроводников в качестве датчиков различных газов данные практически отсутствуют, и решение данной задачи в литературе не описано.

Цель данной статьи – определение возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличения чувствительности в газочувствительном детекторе на основе оксидных полупроводников и его стабильности.

Поскольку основные процессы в газочувствительных датчиках чаще всего происходят на поверхности полупроводника, а его основная часть (объем) несет пассивную роль, в целях уменьшения расхода материала и увеличения чувствительности газовых сенсоров более целесообразно изготавливать их в тонкопленочном исполнении. При этом могут быть успешно использованы хорошо отработанные в микроэлектронике технологические приемы насыщения и осаждения газочувствительных материалов, фотолитографии и т.п.

Такие чувствительные элементы отличаются простотой конструкции и имеют целый ряд преимуществ перед другими типами измерительных преобразователей датчиков: линейная зависимость проводимости чувствительного элемента от концентрации измеряемого газа в двойном логарифмическом масштабе, высокая чувствительность измерений, возможность непосредственного преобразования контролируемого параметра в электрический сигнал, отсутствие необходимости усиления сигнала из-за достаточно больших отклонений в проводимости.

Физический принцип газовой чувствительности оксидных полупроводников состоит в использовании изменения проводимости этих материалов при адсорбции различных газов на их поверхности. Окислы металлов, такие как SnO_2 , ZnO , $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , WO_3 и другие из-за нестехиометрии решетки имеют определенный дефицит кислорода. Свободные кислородные ячейки образуют донорные состояния. Если поверхность вышеперечисленных металлооксидов подготовить таким образом, чтобы концентрация свободных кислородных ячеек поверхности зависела от парциального давления газа, то этот металлооксид можно применять в качестве газочувствительного сенсора. Рабочая температура таких сенсоров лежит в диапазоне от 200°C до 500°C . Для повышения избирательности к различным газам на поверхности оксида наносятся катализаторы, например Pd , Pt , Ag и другие.

Физические принципы газовой чувствительности металлоксидных полупроводников хорошо описаны в [3, 5]. Тем не менее такой материал как аморфный триоксид вольфрама WO_3 еще недостаточно изучен и представляет особый интерес для создания газочувствительных датчиков. Аморфный WO_3 является электрохромным материалом. В основе электрохромизма как свойства вещества лежит обратимый процесс окрашивания и обесцвечивания – изменение поглощения света вещества под воздействием электрического поля или тока. В случае триоксида вольфрама при этом происходит пространственно разделенное введение в материал электронов с одного электрода и ионов-компенсаторов заряда электронов – с другого электрода. В качестве ионов-компенсаторов могут выступать протоны, инжектированные из жидкого электролита или твердого протоносодержащего материала. Выраженным электрохромным эффектом обладают только аморфные тонкие пленки материала. Появление выраженного электрохромного эффекта связано с особенностями строения аморфных пленок.

Аморфные пленки, полученные конденсацией в вакууме, как правило, имеют плотность на 20...30 % меньшую, чем соответствующие кристаллы, что объясняется значительной пористостью таких пленок. Поры имеют размеры не менее 1...2 нм и их поверхность образует множество октаэдров со свободными вершинами. Такие места в пленке являются активными центрами адсорбции газов и, особенно, воды или центрами присоединения продуктов реакции электроокрашивания. Пористость и большая адсорбционная способность пленок обуславливают присутствие в пленках значительного (до 10 мас. %) количества воды. Присутствие воды, в свою очередь, способствует диффузии протонов и соответственно за большие скорости окрашивания или обесцвечивания.

Центры окраски, возникающие в WO_3 в результате дефицита кислорода, связаны с $5d$ -электронами ионов вольфрама. При электроокрашивании происходит захват электронов на ионах вольфрама и образование двухэлектронных центров.

При водородном воздействии на структуру Pd- WO_3 -Al увеличивается проводимость, и изменяется цвет слоя WO_3 . Такое же изменение цвета и проводимости аморфного WO_3 отмечалось в работе [3] при исследовании инъекции водорода в гетероструктуру аморфный WO_3 – поликристаллический WO_3 , только источником водорода является ненасыщенный водородом палладий, а монослой молекул органических соединений (CH_3OH), адсорбированных на поверхности аморфного WO_3 . Отщепление водорода и его инъекция в WO_3 происходили в результате фотокаталитической реакции. Энергетические уровни атомарного водорода при его диффузии в WO_3 лежат выше уровня пятивалентного W^{+5} , что приводит к появлению катиона с пониженной валентностью W^{+6} . Образование низковалентных катионов вызывает рост проводимости и изменение оптических свойств WO_3 из-за возникновения полосы поглощения света, связанной с межвалентным переносом заряда между катионами шести и пятивалентного вольфрама.

Наиболее простыми методами изготовления тонкопленочных газовых датчиков являются химические методы нанесения тонких пленок металлоксидных полупроводников (пульверизация аэрозолей, химическое осаждение из газовой фазы, растворов, металлоорганических соединений). Широкое распространение получили различные варианты вакуумного напыления – термическое испарение – окисление соответствующего окисла в среде, содержащей кислород; высокочастотное катодное распыление; магнетронное распыление; испарение электронным пучком; реактивное термоионное распыление и др. Разнообразие детектируемых газов и требований к сенсорам не позволяет сегодня предложить какой-либо универсальный для всех случаев технологический метод. В настоящее время все указанные выше технологические методы активно используются. В табл. 1 приведены материалы, которые применяются для создания тонкопленочных газовых датчиков.

Таблица 1 – Материалы, используемые для создания газочувствительных элементов

Газ	Состав материала
1	2
CO	SnO ₂ ; SnO ₂ , легированный следующими металлами или их окислами – Pt, Pd, Th, Au, Mg, Mo, Ti, Tl, Ni, Sb, Al, Ir, Cu, Nb или Co; ZnO, легированный Pd или Pt; α - Fe ₂ O ₃ , легированный K или Tl или TiO ₂ с тонкой островковой пленкой Al в качестве катализатора; In ₂ O ₃ + SnO ₂ + Pt – чернь; VO _x , UO ₂ , U ₃ O ₈ , легированные металлами платиновой группы; MnO ₂ + CuO; LaCoO _{3-x} ; BaTiO ₃ , TiO ₂ с тонкой островковой пленкой Pt; полевой транзистор типа палладий – диэлектрик – кремний
H ₂	SnO ₂ ; SnO ₂ , легированный окислами Al, Au, Mg, Sb или Nb; SnO ₂ < Pt, Ag, Pd, Rh или Au >; ZnO < Pd или Pt >; α - Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ + Au; γ - Fe ₂ O ₃ , MgFe ₂ O ₃ , MgFe ₂ O ₄ , In ₂ O ₃ + SnO ₂ + Pt – чернь; TiO ₂ с островковой пленкой Pt; WO ₃ < Pt; WO ₃ + Cr ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ + P ₂ O ₅ ; YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} ; силикаты; хроматы; молибдаты; вольфраматы; тантанаты; кремниевая туннельная МДП-структура с тонкопленочной палладиевой пленкой; МДП-конденсатор типа Pd (или Ir, или Pt) – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ – Si, Pd – Si ₃ N ₄ – InP, Pd – SiO ₂ – Si, Pd – Si ₃ N ₄ – GaAs; сплав Pd + Au в качестве затвора МДП-транзистора
Углеводороды C _n H _m	SnO ₂ ; SnO ₂ + Al ₂ O ₃ ; SnO ₂ < Au, Ir, Cu, Ni, Nb, Ti, Mo, V, Pt, Au, Ag или Pd >; Au – Bi ₂ O ₃ – SnO ₂ гетеропереход; SnO ₂ < Nb > + (W-Cu-Al ₂ O ₃); ZnO(Pt, Fe ₂ O ₃)
Горючие газы	In ₂ O ₃ ; VO ₂ < Pt >; In ₂ O ₃ + SnO ₂ + Pt – чернь; WO ₃ +Cr ₂ O ₃ ; V ₃ O ₈ < Pt >; Al ₂ O ₃ +SnO ₂ ; Fe ₂ O ₃ + различные окислы; соединения Me ¹ O-Me ² O ₃ , где Me ¹ = Co, Ni или Mg, Me ² = Ca, B, In, Al или Cr; MgFe ₂ O ₄ ; MgFe ₂ O ₄ < Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu или Pb >; Zn _x CO _y Fe _{3-(x+y)} ; Pd МДП-транзистор
CH ₄	SnO ₂ ; SnO ₂ < In, Ag, Pd, Rh, Pt, Th, Sb или металлы переходной группы >; SnO ₂ + окислы вышеуказанных металлов; γ - Fe ₂ O ₃ ; α - Fe ₂ O ₃ ; In ₂ O ₃ ; In ₂ O ₃ + SnO ₂ + Pt – чернь; Al ₂ O ₃ ; UO ₂ или U ₃ O ₈ легированные Pd, Pt, Ir, Mn или Ce; ZnO; ZnO + SnO ₂ ; ThO ₂ + островковая пленка Pd; BaTiO ₃ ; SrFeO _{3-x} ; MgFe ₂ O ₄ < Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu или Pb >; Pd – МДП-транзистор; BiFeO ₃ .
Газы- восстановители	SnO ₂ ; SnO ₂ + окислы Fe, Sb, Bi, W, V, Ag или других металлов переходных групп; ZnO + Fe ₂ O ₃ + CdO; ZnO + Ag ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ ; Fe ₂ O ₅ + окислы Ni, Cd, Zn или Sn; Cr ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ + Ag ₂ O + ZnO; MoO ₂ + WO ₃ + Pt, Ir, Rh или Pd; ZnO ₂ + Me ₂ O ₃ (Me = Se, Nb, Y, Sm, Lu); Pd (Zr, Ti)O ₂
O ₂	ZnO; ZnO + TiO ₂ + полярная жидкость; TiO ₂ ; CoO; CoO + TiO ₂ ; NiO + TiO ₂ + CaO; ZrO ₂ ; ZrO ₂ < Pt или Rh >; ZrO ₂ , легированный окислами Ti, Ge, Nb, Ta, Co, Hf, Ca, Mg, U, Sr, Th или Y; Bi ₂ O ₃ + MoO ₃ ; MgFe ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃ ; SrTi _{1-x} Al _x O _{3-y} + Cr ₂ O ₃ + Pt; YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
C ₂ H ₅ OH	SnO ₂ ; SnO ₂ + ZnO+Fe ₂ O ₃ ; SnO ₂ + SnCl ₂ ; SnO ₂ , легированный редкими металлами; SnO ₂ <Nb> + (W-Cu-Al ₂ O ₃); ZnO <Ag>; V ₂ O ₅ + Ag ₂ O + ZnO; γ - Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ +Au; MgFe ₂ O ₄ < Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu или Pb >; MgCr ₂ O ₄ + TiO ₂ ; LaMeO ₃ (Me = Fe, Ni, Co); LaNi ₄ Fe ₆ O ₃ ; BiFe ₂ O ₃ ; Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ ; Bi ₂ V ₄ O ₁₁ ; Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃ ; Pd – МДП-транзистор γ

1	2
C ₃ H ₆ O	SnO ₂ + V ₂ O ₅ + Cu; BiFeO ₃ ; SiO ₂ + гетерополисоединение H ₆ PW ₉ V ₃ O ₄₀
H ₂ S	SnO ₂ < Zn, Cd, Al, Ca, In, Te, As, Sb, Bi или Pd >; SnO ₂ + WO _{3-x} ; ZnO; CaAs; танталаты Fe, Co, Ni или Cu; Pd – МДП-транзистор
SO _{2-x}	SnO ₂ ; SnO ₂ < Au, Au ₂ O или Au ₂ O ₃ >; K ₂ SO ₄ + Ba(NO ₃) ₂ ; танталаты Fe, Co, Ni или Cu
N ₂	BaTiO ₃
NH ₃	SnO ₂ ; SO ₂ + WO _{3-x} или ZrO ₂ ; ZnO; Zn _x GeO _y N _z ; Pd – МДП-транзистор
N ₂ H ₄	SiO ₂ + гетерополисоединение H ₆ PW ₉ V ₃ O ₄₀
NO _x	SnO ₂ ; SnO ₂ + ZnO; V ₂ O ₅ < Ag >; фталоцианин; танталаты Fe, Co, Ni или Cu; YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} ; LiNbO ₃ ; K ₂ SO ₄ + Ba(NO ₃) ₂
CHClF ₂ , CCl ₂ F ₂	ZnO < V + Mo + Al ₂ O ₃ >
пары бензина	Bi ₄ Fe ₂ O ₉
Cl ₂	SnO ₂ < Au, Au ₂ O или Au ₂ O ₃ >; танталаты Fe, Co, Ni или Cu
пары ртути	Te
фреон	SnO ₂ ; ZnO
ксилол	TiO ₂ + V ₂ O ₅
выхлопные газы	Al ₂ O ₃ ; TiO _{2-x} ; BaTiO ₃

Простейший чувствительный элемент пленочного сенсора выполнен в виде пленки полупроводника (чаще всего металлоксидного) с двумя контактными площадками и двумя металлическими электродами, находящимися на диэлектрической подложке. При необходимости на последней изготавливается и тонкопленочный нагреватель (рис. 1). Элементарная схема измерения сопротивления показана на рис. 2. Последовательно к датчику подсоединяется резистор с известным сопротивлением. Сопротивление датчика определяется исходя из падения напряжения на резисторе. На рис. 3 приведены еще две схемы измерения объемного сопротивления: трехэлектродная (а) и компенсационная (б). Объемное сопротивление определяется соотношением показаний вольтметра и гальванометра, а удельное сопротивление $\rho_v = \frac{\pi d_o^2}{4h} R_v$, где $d_o = \frac{d_1 + d_2}{2}$, d_1 – диаметр измерительного электрода 1; d_2 – внутренний диаметр охранного электрода 2. Если сопротивление между электродами 1 и 2 более 10¹⁰ Ом, то используется мостовая схема измерений.

Как видно из табл. 1, материалами для изготовления тонкопленочных газочувствительных резисторов служат оксидные полупроводники.

Рассмотрены конструкции и экспериментальные характеристики датчиков на основе двуокиси олова SnO₂ и окиси железа γ – Fe₂O₃, чувствительные к водороду, токсичным к горючим газам. Элементы на основе SnO₂ позволяют обнаруживать такие газы, как CO, H₂C₄, C₃H₈, NO_x, NO, NO₂. В чистом виде двуокись олова представляет собой полупроводник *n* – типа. Электроны проводимости обеспечиваются, в основном, точечными дефектами (вакансии кислорода и междоузельные ионы олова) и несут основную роль в чувствительности к газам. Если SnO₂ находится в контакте с некоторыми токсичными или горючими газами, то изменяется поверхностная проводимость и, таким образом, индуцируется присутствие газа.

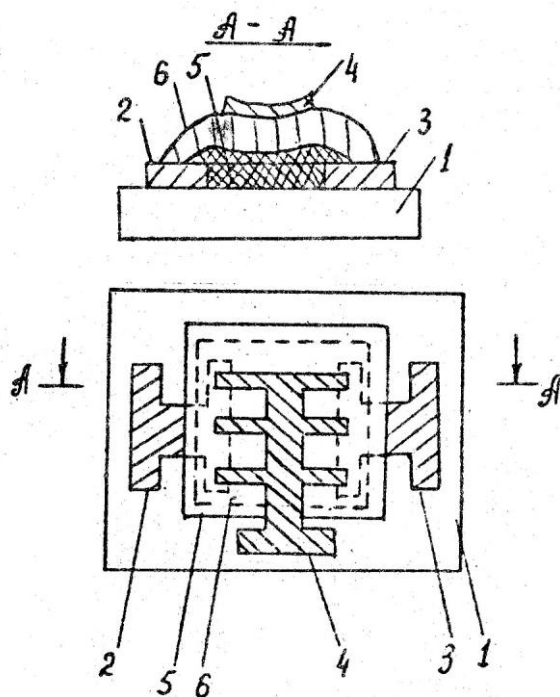


Рисунок 1 – Тонкопленочный датчик для детектирования составляющей газовой среды:
 1 – подложка; 2, 3 – измерительные электроды;
 4 – вспомогательный электрод;
 5 – диэлектрическая пленка;
 6 – полупроводниковая пленка

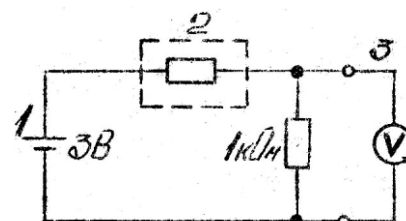


Рисунок 2 – Схема измерения сопротивления:
 1 – источник напряжения;
 2 – чувствительный элемент;
 3 – выходной сигнал

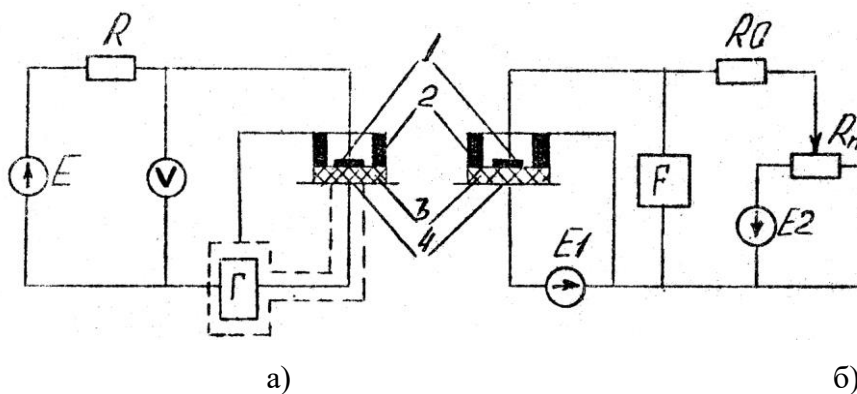
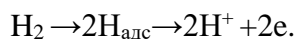


Рисунок 3 – Схема измерения объемного сопротивления: а) трехэлектродная;
 б) компенсационная; 1,4 – измерительные электроды; 2 – охранный электрод; 3 – образец

При поглощении водорода реакция на поверхности SnO_2 протекает с ассоциативной адсорбцией водорода



При этом свободные электроны входят в решетку SnO_2 увеличивая ее электропроводность. Адсорбция же водорода на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к образованию на поверхности адсорбированной группы OH за счет водородной связи, что

уменьшает электропроводность. Это является основным информационным параметром газочувствительных датчиков на их основе. Однако недостатком таких датчиков является нелинейность зависимости выходного сигнала от концентрации газа и существенная ошибка при его измерении, что связано с колебаниями температуры и других параметров.

Все поверхностные явления сильно зависят от множества факторов. Таким образом, хотя действие различных датчиков газов на основе тонких пленок SnO_2 и $\gamma - \text{Fe}_2 \text{O}_3$ основано на одном механизме чувствительности, а именно модуляции поверхности проводимости адсорбированными молекулами газа, чувствительность и селективность этих датчиков сильно зависит от эмпирического подбора условий работы и процесса изготовления тонких пленок. Так, например, пленки SnO_2 , сформированные высокочастотным распылением с последующим отжигом на воздухе при температуре $350 \dots 450^\circ \text{C}$ можно использовать в качестве датчиков NO_x . Однако, если тонкие пленки двуокиси олова получались испарением в атмосфере кислорода на подложку, нагретую до 300°C , то они становились более чувствительными к CO . При получении тонких пленок SnO_2 распылением с помощью электронной пушки и обожженных в атмосфере кислорода их можно использовать в качестве датчиков этанола, аммиака, водорода и угарного газа. Структура пленок сильно зависит от температуры и времени отжига.

Чувствительность же датчиков тоже сильно зависит от рабочей температуры: повышение температуры увеличивает интенсивность поверхностных реакций и, соответственно, чувствительность. Для датчиков на основе SnO_2 увеличение чувствительности с ростом температуры достигает насыщения в области 300°C . Их рабочие температуры в зависимости от состава добавок в пленку конструкции варьируются от 400°C до 100°C .

Изученные водородочувствительные элементы на основе структур типа $\text{Pd-WO}_3\text{-Al}$ на стекле представляют большой интерес, так как наличие водорода можно определить как визуальным путем (изменение цвета), так и измерением электрических характеристик (изменяется проводимость). При давлении водорода 10^3 Па проводимость элемента увеличивается в пять раз. Время отклика – порядка 5 минут, время восстановления ~ 30 минут. Элементы такого типа очень перспективны, так как при подогреве и изменении металла электрода они могут реагировать на другие водородосодержащие газы, такие как аммиак, метан, изобутан и другие. Однако, существует всего несколько работ [3, 6], посвященных разработке таких приборов.

На рис. 4 приведены результаты исследования зависимости чувствительности газочувствительных датчиков на основе тонких пленок двуокиси олова от концентрации некоторых газов. Чувствительность датчика определялась как отношение $(\delta - \delta_0) / \delta_0$, где δ и δ_0 есть проводимость пленок двуокиси олова в изучаемом газе и без него.

Конструкции таких датчиков разнообразны, но можно выделить два основных типа: бусинка или тонкопленочная дорожка из SnO_2 (чаще всего легированного Pd , Pt , Au и другими металлами) с нагревательным элементом и слоистые структуры типа Me-SnO_2 и Me-SnO_2 – полупроводник.

Элементы, относящиеся к первому типу, имеют достаточно высокую селективность по отношению к вышеперечисленным газам и высокое быстродействие. Избирательность к газам достигается путем добавления в состав двуокиси олова различных активаторов, в основном Pd , Pt , Fe , Ni , Au ($0,3 \dots 1 \text{ мас.}\%$) и подбора оптимальной рабочей температуры ($100 \dots 400^\circ \text{C}$).

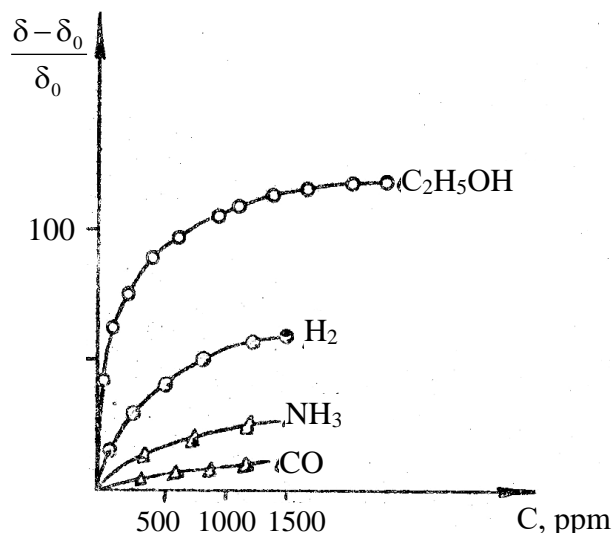


Рисунок 4 – Измеренная чувствительность датчика на диоксиде олова к различным газам как функция их концентрации

Датчики, относящиеся ко второму типу, являются интересным сочетанием избирательности металлов (Pd, Pt, Ni) к газам и газочувствительности полупроводникового слоя из SnO_2 . Основной измерительный метод – измерение проводимости и емкости в зависимости от давления и состава газа.

Газочувствительные датчики на основе окисла железа $\gamma - Fe_2 O_3$, выполненные в виде прессованных таблеток (температура прессования $600...800^0 C$) с нагревательным элементом, хорошо детектирует водород, метан, пропан, изобутан, угарный газ.

Надежными приборами для измерения влажности, а также водорода и утечки топливных газов (CH_4 , изо- C_4H_{10}) считаются приборы на основе окиси цинка ZnO . Влагодчувствительный датчик представляет собой спеченную таблетку или трубочку из порошка ZnO (20...99,8 мольных %) с различными добавками окислов металлов Fe, Cr, Al, Ga, In, Y, Ba, Co (0,1...60 мольных %) и LiCl (0,1...20 мольных %) с нагревательным элементом. Рабочая температура в диапазоне $250...400^0 C$. Газочувствительный датчик на основе ZnO , легированный GaO с молекулярным ситом типа цеолитов, пленок Pt, Pd, BeO, обладает чувствительностью к водороду порядка $10^{-2} \%$, к CO – $10^{-3} \%$. Различные добавки и подбор их процентного содержания в окиси цинка позволяет увеличивать селективность этих элементов к газам. Измеряется изменение проводимости или сопротивления в зависимости от состава и количества газа. Особенно важно в этих элементах достичь независимости или очень слабой зависимости сопротивления газочувствительного вещества (элемента) от температуры в определенном температурном интервале. Для этого и вводят в окись цинка ZnO добавку LiCl. При соответствующем подборе удается достичь независимости сопротивления от температуры в определенном температурном интервале, например от $0^0C...100^0C$. Датчики влажности хорошо работают и на основе двуокиси титана TiO_2 .

Следует отметить, что использование металлоксидов (WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO и другие) в МДП-структурах в качестве диэлектрика и в диодах Шоттки в качестве полупроводниковой основы позволяет значительно расширить возможности таких газочувствительных датчиков.

Разработаны газочувствительные датчики с линейной зависимостью выходного газочувствительного устройства от концентрации газа газочувствительных резисторов и конденсаторов и меньшей ошибкой при его измерении с изменением внешних параметров. Предложены различные схемы для создания газочувствительных датчиков на основе оксидных полупроводников с высокой чувствительностью, стабильностью и быстродействием. Разработаны экспериментальные образцы газочувствительных устройств с использованием полупроводниковых резисторов на основе $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, сопротивление которых растет с увеличением концентрации водорода, и SnO_2 , сопротивление которых уменьшается при увеличении концентрации водорода. Получены патенты на несколько таких сенсоров [8...10].

Таким образом, необходимо отметить, что для всех полупроводниковых чувствительных элементов газовых датчиков важным требованием является высокая электропроводимость, сильно зависящая от парциального давления измеряемой компоненты, малый температурный коэффициент сопротивления, высокая мобильность кислородных вакансий, большое отношение площади поверхности, соприкасающейся с газом, к объему чувствительного элемента, высокая каталитическая активность материала чувствительного элемента к определенному газу, широкая область стабильности по температуре и парциальному давлению измеряемой компоненты, высокая адгезионная способность материала чувствительного элемента к подложке.

В работе представлены материалы о возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличения чувствительности в газочувствительных детекторах на основе оксидных полупроводников. Показаны возможности выбора материала и его параметры в газовых сенсорах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ирха В.И. Процессы, происходящие в полупроводниках при взаимодействии с газовой средой / В.И. Ирха // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2012. – № 2. – С.49-54.
2. Ирха В.И. Влияние металлов и диэлектриков на чувствительность МДП-структур к водоводу / В.И. Ирха, И.М. Викулин // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2013. – № 1. – С. 49-56.
3. Ирха В.И. Полупроводниковые газовые сенсоры / В.И. Ирха. – Одеса, 1996. – 92 с.
4. Ирха В.И. МДП-конденсаторы чувствительные к различным газам / В.И. Ирха, И.М. Викулин, К.В. Константинов // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С.Попова. – 2014. – № 1. – С. 49-54.
5. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Волькенштейн Ф.Ф. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
6. Вашпанов Ю.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников / Ю.А. Вашпанов, В.А. Смынтына. – Одеса: Астропринт, 2005. – 216 с.
7. Стоун Ф. Хемосорбция и катализ на окислах металлов / Стоун Ф. – М.: Мир, 1964. – 393 с.
8. Патент 62105 Україна. МПК G01 N 27/02. Газочутливий сенсор / Вікулін І.М., Ірха В.І., власник Одес. нац. акад. зв'язку ім. О.С. Попова. – N 201101239, заявл.01.02.2011; опубл.10.08.2011. Бюл. N15.
9. Патент 82587 Україна. МПК G01 N 27/02. Газочутливий сенсор / Вікулін І.М., Ірха В.І., Константинов К.В., власник Одес. нац. акад. зв'язку ім. О.С. Попова. – N201303473, заявл. 21.03.2013; опубл. 12.08.2013. Бюл. N15.
10. Патент 90333 Україна. МПК G01 N 27/02. Газочутливий пристрій / Вікулін І.М., Ірха В.І., Константинов К.В., власник Одес. нац. акад. зв'язку ім. О.С.Попова. – N201313683, заявл. 25.11.2013; опубл. 25.05.2014. Бюл. N10.

REFERENCES:

1. Irkha V.I. The processes happening in semiconductors at interaction with a gas medium / V.I. Irkha // Naukovi pratsi ONAZ im. O.S. Popova. – 2012. - № 2. – P. 49-54.
2. Irkha V.I. Influence of metals and insulators on hydrogen – sensitive of MIS –structures / V.I. Irkha, I. M. Vikylin // Naukovi pratsi ONAZ im. O.S. Popova. - 2013. - № 1. - P. 49-56.
3. Irkha V.I. Semiconductors gas sensors / V.I. Irkha. – Odessa, 1996. – 92 p.
4. Irkha V.I. MIS- capacitors, which sensitive to various gases / V.I. Irkha, I. M. Vikylin, K. V. Konstantinov // Naukovi pratsi ONAZ im. O.S. Popova. – 2014. - № 1. – P. 49-54.
5. Volkenstain F.F. Electronic processes on the surface of semiconductors during the chemisorptions. – M.:Nauka, 1987. – 432 p.
6. Vashpanov Yu. A. Adsorption sensitivty of semiconductors / Yu. A .Vashpanov, V. A Smyntyna. // Odessa.: Astroprint, 2005. – 216 p.
7. Stown F. Chemosorption and katoliz on oxide of metals / F. Stown. – M.: Mir, 1964. – 393 p.
8. Pat. 62105 Ukraine. MPK G 01 N 27/02 (2006. 01). Gas – sensitive detector. – 2011. – Bul.N15.
9. Pat. 82587 Ukraine. MPK G 01 N 27/02 (2006. 01). Gas – sensitive detector. – 2013. – Bul.N15.
10. Pat. 90333 Ukraine. MPK G 01 N 27/00 (2014. 01). Gas – sensitive device. – 2014. – Bul.N10.