

8. *Гаршенин В.В., Дмитриев В.П., Чарыков С.А.* Системы параметров октронов // Электронная промышленность. – 1989. – № 63. – С. 27-30.
9. Методы повышения радиационной стойкости изделий электронной техники и электротехники. – М: Миноборонгиз. – 1984. – 368 с.
10. *Акаев А.А.* Оптические методы обработки информации. – М.: Радио и связь. –1988. – 237 с.

Асланиди Максим Юрьевич

ООО «Владикавказстрой».

E-mail: njut@yandex.ru.

г. Владикавказ, РСО-Алания, ул. Сибирская, 15.

Тел.: 89188268314.

Aslanidi Maxim Yuryevich

Work in ООО «Vladikavkazstroy».

E-mail: njut@yandex.ru.

15, Sibirskaia street, Vladikavkaz, RNO-Alaniya.

Phone: 89188268314.

УДК 621.3.049.774.2

А.Н. Залозный, М.Д. Бавижев, С.И. Рембеза, Д.М. Красовицкий

**СЕНСОРНЫЙ ДАТЧИК ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ
ALGAN/GAN С РТ ЗАТВОРОМ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Исследована возможность изготовления и использования сенсорного датчика водорода на основе гетероструктуры AlGaIn/GaN с платиновым (Pt) затвором. Полупроводниковая гетероструктура была получена методом молекулярно-лучевой эпитаксии и последующим вакуумным напылением платины. Обнаружена чувствительность к угарному газу (CO), ацетилену (C₂H₂) и оксиду азота (NO₂).

Газовый сенсор; водород; двумерный электронный газ.

A.N. Zalozniy, M.D. Bavidjev, S.I. Rembeza, D.M. Krasovitskiy

**HYDROGEN SENSOR ON BASIS OF HETEROSTRUCTURE ALGAN/GAN
WITH PT GATE FOR EXTREME CONDITIONS OPERATION**

Possibility of manufacturing and use of a sensor control of hydrogen on the basis of heterostructure AlGaIn/GaN with platinum (Pt) a shutter is investigated. The semi-conductor heterostructure has been received by a method molekularno-beam epitaxy and the subsequent vacuum dusting of platinum. Sensitivity to carbonic oxide (CO), to acetylene (C₂H₂) and nitrous oxide (NO₂) is found out.

Gas sensor; hydrogen; two dimensional electron gas.

Введение. В настоящий момент применение водорода в военной технике является актуальной научно-технической проблемой. Водород может быть использован как топливо для воздушной, наземной и подводной техники, при этом в качестве продукта реакции водород + кислород, выступает вода, что делает любой объект «невидимым» для радаров.

С другой стороны, водород является пожаровзрывоопасным и относится к категории взрывоопасности ПС, группе взрывоопасности Т1 по ГОСТ 12.1.011. И утечки водорода могут привести к разрушительным последствиям [1, 2].

Решением проблем, связанных с утечкой водорода, является создание водородо-чувствительных сенсоров, работающих в экстремальных условиях (высокие температура, влажность, давление).

Постановка задачи. В течение последних 20-30 лет исследовательские группы (Figaro, Alphasense, Dynament, MEMBRAPOR и т.д.) занимались изучением и изготовлением водородо-чувствительных газовых сенсоров. Ими были произведены разные конструкции сенсоров с многообразными механизмами детектирования.

Основными недостатками сенсоров, представленными данными исследовательскими группами, является их недолговечность (в зависимости от модели сенсора время работы составляет не более 6 месяцев), относительно большое время отклика (до 1 минуты), высокая стоимость, невозможность использования в экстремальных условиях, невозможность интеграции в уже существующих электрических цепях (необходимость создания дополнительных высоковольтных блоков управления).

На основе всех вышеперечисленных недостатков существующих водородо-чувствительных сенсоров в НИИ Прикладных нанотехнологий (СевКавГТУ) совместно с кафедрой полупроводниковой электроники (ВГТУ) и ЗАО «Светлана-Рост» началась работа по разработке высокочувствительного сенсора для детектирования водорода, свободного от этих недостатков.

Целью работы является разработка быстродействующего газового сенсора для использования в экстремальных условиях с возможностью интеграции в электронные цепи при долгом сроке эксплуатации более 5 лет.

Для выполнения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Разработать конструкцию полупроводниковой газочувствительной гетероструктуры.
2. Разработать топологию контактов.
3. Разработать методику измерения газовой чувствительности.
4. Исследовать электрофизические свойства.
5. Исследовать газочувствительные свойства.

Данная статья посвящена исследованиям электрофизических характеристик исследуемой структуры и газовой чувствительности при высоких температурах.

Методика эксперимента. Конструкция исследуемой структуры, полученной методом молекулярно-лучевой эпитаксии представлена на рис. 1.

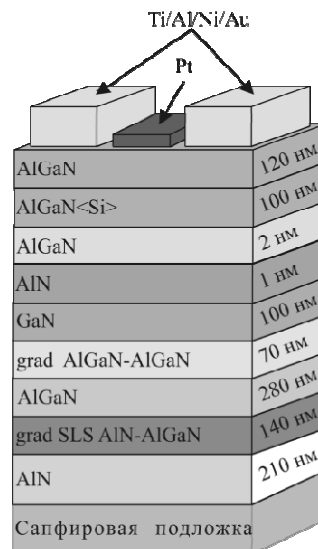


Рис. 1. Поперечное сечение газочувствительной структуры AlGaIn/GaN с Pt-затвором

Полупроводниковая структура AlGaIn/GaN является чувствительной к поверхностному состоянию.

Механизм взаимодействия газ-сенсор в основном связан с физической сорбцией, хемосорбцией, поверхностными дефектами, объемными дефектами или совокупностью всех этих процессов.

Для пористого платинного затвора адсорбция молекул газа или последующих продуктов, сформированных воздействием платиновой поверхности, происходит на поверхности AlGaIn.

Открытые участки AlGaIn вероятно окисдируются, образуя нестехиометрическое соединение AlGaIn-O, и явления, имеющие место в этом случае, могут быть объяснены механизмом чувствительности металлооксидов: адсорбция приводит к увеличению положительной валентности адсорбированных комплексов, т.е. при этой реакции электроны переходят на поверхность твердого тела. В результате концентрация электронов на поверхности увеличивается (поверхностный эффект) с образованием поверхностных диполей.

Регистрация газа соответствует трем различным эффектам:

1. Создание или снятие поверхностных диполей, связанных с адсорбированными газами, в случае умеренно электроотрицательных газов, таких как CO, N₂.
2. Создание или снятие поверхностных диполей, связанных с адсорбированными газами, в случае сильно электроотрицательных газов, таких как кислород, оксид азота или метан. Адсорбция таких газов приводит к передаче электронов от AlGaIn до адсорбата, вызывающего увеличение обедненного слоя в полупроводнике.
3. Способность водорода диффундировать через плотную пленку непористой P. То есть молекулы водорода диссоциируют (каталитически разлагаются) на поверхности платины и диффундируют в область раздела между металлом (Pt) и полупроводником (AlGaIn), изменяя граничный заряд (дипольный слой).

Для определения полного спектра электрофизических характеристик был изготовлен, методом молекулярно-лучевой эпитаксии, тестовый модуль (рис. 2) площадью 5400×6100 мкм, состоящий из следующих датчиков:

- ◆ один датчик для измерений методом Ван-дер-Пау (рис. 3,а);
- ◆ шесть датчиков для измерений вольт-фарадных характеристик (рис. 3,б);
- ◆ шесть датчиков для измерения контактного сопротивления методом длинной линии (рис. 3,в);
- ◆ восемнадцать исследуемых структур (рис. 3,г).

Газовые измерения проводились в специально изготовленной газовой камере (рис. 4), обеспечивающей следующие основополагающие критерии применительно к поставленной задаче:

1. Установка должна обеспечить формирование в измерительной камере прямоугольных импульсов концентраций анализируемого газа с фронтами нарастания и спада длительностью не более долей секунды.
2. Объем измерительной камеры и соединительных коммуникаций должен быть минимально возможным.
3. С целью достижения наибольшей объективности показаний исследуемого образца должен быть использован дифференциальный принцип сравнения его показаний газовой смеси с анализируемым газом и показаниями в чистом газе-разбавителе. Это особенно важно при измерениях в области микроконцентраций в диапазоне от единиц ppb до единиц ppm для газов, которые всегда присутствуют в атмосферном воздухе. При приготовлении

газовых смесей в указанном диапазоне концентраций речь может идти о малых добавках к атмосферным концентрациям газов, т.е. $C_{гс} = C_{газ} + C_{атм}$, где последовательно указаны полная концентрация газа в газовой смеси, расчетное значение концентрации газа и концентрация газа в баллоне с воздухом. Исходя из сказанного, на нулевой линии должен применяться тот же воздух, который был использован при приготовлении газовой смеси.

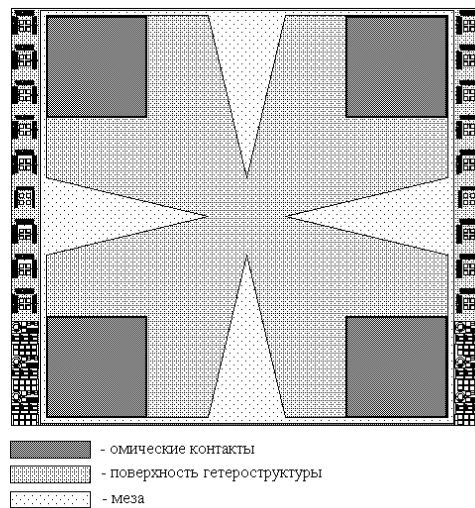


Рис. 2. Общая топология тестового модуля

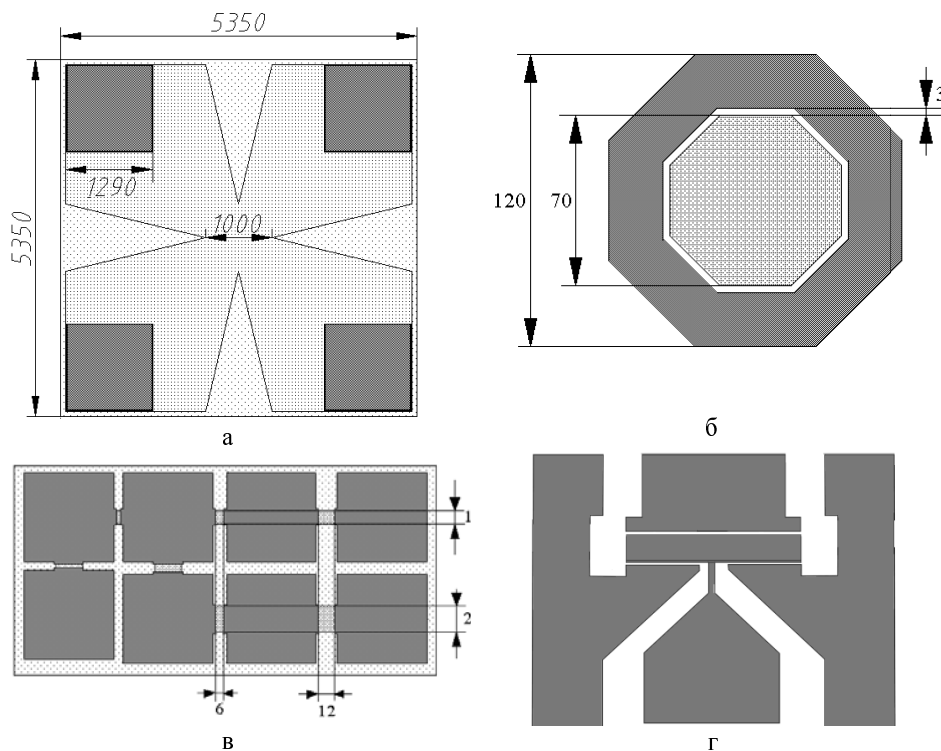


Рис. 3. Датчики для исследований

Результаты и обсуждения. Функционирование исследуемой структуры основано на изменении электрическим полем ширины канала с двумерным электронным газом, по которому протекает ток. Подавая различные напряжения между затвором и истоком (изменяя толщину проводящего канала), можно управлять током между стоком и истоком.

Выходные характеристики исследуемой структуры, полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 5.

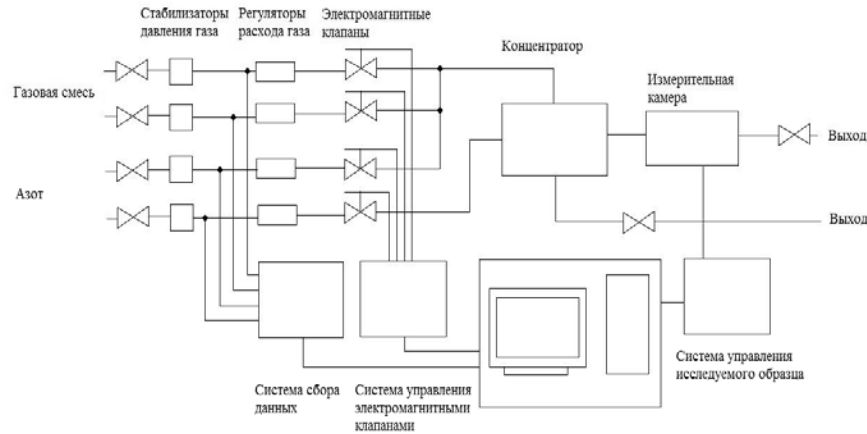


Рис. 4. Схематическое изображение системы измерения газочувствительных свойств

Для исследуемой структуры при отрицательном напряжении на затворе $U_{зи} = -5$ В (напряжение отсечки) канал между истоком и стоком отсутствует, о чем свидетельствует нулевое значение тока стока при увеличении напряжения стока-истока $U_{си}$.

Канал начинает формироваться при повышении напряжения на затворе, так при напряжении на $U_{зи} = -4$ В наблюдается увеличение тока стока I_c до значения $0,019$ А/мм.

При увеличении напряжения на затворе $U_{зи}$ (от -3 В до 0 В) наблюдается увеличение канала, где ток стока I_c сначала линейно увеличивается с напряжением $U_{си}$, а затем крутизна характеристики плавно уменьшается до нуля, после чего начинается область насыщения, связанная с увеличением толщины области пространственного заряда и, уменьшением сечения канала. Переход с одного участка выходной ВАХ на другой происходит при достижении граничного значения напряжения стока (для $U_{зи} = -3$ В, $U_{гр} = 2,2$ В; для $U_{зи} = -2$ В, $U_{гр} = 3,5$ В; для $U_{зи} = -1$ В, $U_{гр} = 4,5$ В; для $U_{зи} = 0$ В, $U_{гр} = 5,5$ В).

Из графика видно, что при $U_{зи} = 0$ В, канал является проводящим. Максимальный ток стока равен $0,67$ А/мм.

Зависимость тока стока от напряжения на затворе представлена на рис. 6.

Зависимость $I_c = f(U_{зи})$ является характеристикой входа-выхода сенсора, так как связывает входное управляющее напряжение $U_{зи}$ и выходной ток I_c и определяет эффективность управления по затвору.

Функция $I_c = f(U_{зи})$ начинается в точке на оси входных напряжений $U_{зи} = -5$ В, соответствующей пороговому значению напряжения затвора $U_{пор}$, так как только при $U_{зи} > U_{пор}$ индуцируется проводящий канал и появляется выходной ток I_c .

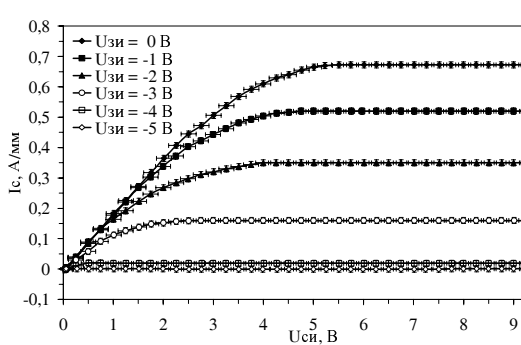


Рис. 5. Выходная вольт-амперная характеристика исследуемой структуры

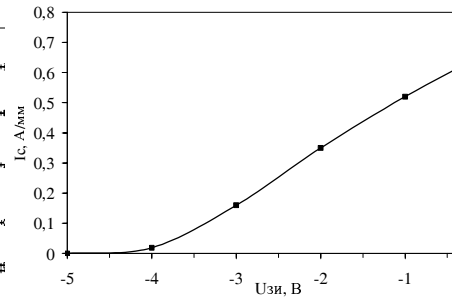


Рис. 6. Зависимость тока стока I_c от напряжения на затворе $U_{зи}$ при $U_{си} = 5,5$ В

Расчетные значения выходного сопротивления канала представлены в табл. 1.

Таблица 1

Выходное сопротивление

$U_{зи}, В$	$r_{max}, Ом/мм$
0	15
- 1	19
- 2	28
- 3	63
- 4	525

Данные показывают, что минимальное сопротивление канала формируется при $U_{зи} = 0$ В.

На основе проведенных исследований можно утверждать, что исследуемая структура является нормально открытой с максимальными рабочими параметрами ($I_c = 0,67$ А/мм; $r_{max} = 15$ Ом/мм) при $U_{зи} = 0$ В и дальнейшее исследование газовой чувствительности будет осуществляться только при значении $U_{зи} = 0$ В.

Измерения газовой чувствительности были проведены при концентрации водорода 0,5 ppm, при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 33 %. Результаты этих изменений представлены на рис. 7.

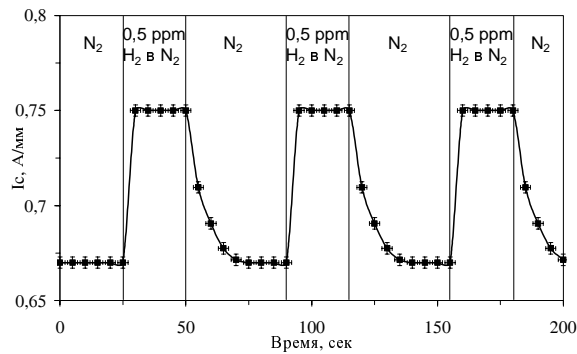


Рис. 7. Временная характеристика изменения I_c при трех циклах переключения $N_2-(H_2)N_2$ ($U_{зи} = 0$ В)

При введении в камеру водорода (0,5 ppm) наблюдается линейное увеличение тока I_c от 0,67 А/мм до 0,75 А/мм для всех трех циклов переключения. Отклик сенсора на введенную концентрацию водорода (0,5 ppm) полностью обратим. Время отклика ($\tau_{0,9}$) на увеличение концентрации составляет около 4 с, тогда как время восстановления (десорбции) равно примерно 25 с. Амплитуда сигнала остается постоянной в течение всего времени измерения.

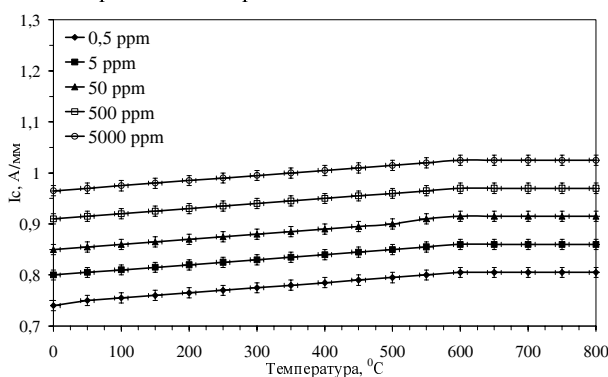


Рис. 8. Температурная зависимость чувствительности при разных концентрациях газа

Из рис. 8 видно, что при постоянной температуре сила тока увеличивается с увеличением концентрации водорода. При постоянной концентрации водорода ток стока увеличивается линейно до температуры 600°C. Увеличение тока при высоких температурах является следствием более эффективной диссоциации молекул водорода в Pt слое. Ток стока в интервале температур от 600°C до 800°C переходит в насыщение и говорит о максимальной эффективности диссоциации молекул водорода в Pt слое.

При температуре 800°C наблюдается полная воспроизводимость результатов. Это указывает на то, что исследуемая структура достаточно надежна.

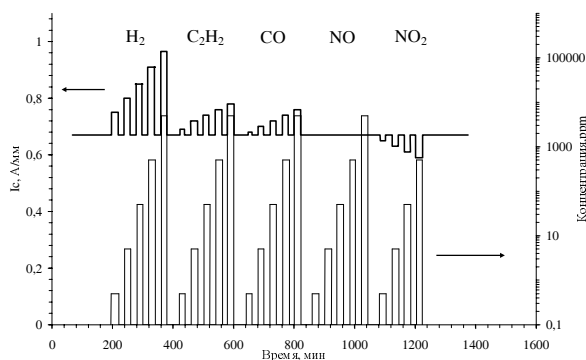
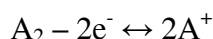


Рис. 9. Зависимость тока стока от концентрации газов (восстановителей и окислителей) во времени

Рис. 9 показывает результаты исследования чувствительности к различным газам (восстановители и окислители). Из рис. 9 видно, что газы-восстановители, такие как H₂, ацетилен C₂H₂ и СО, приводят к увеличению тока стока-источка и согласно реакции [3]:



происходит уменьшение обедненного слоя.

Добавление NO не привело к изменениям тока стока-истока и вероятно связано с растворением NO в N₂.

Газы-окислители (NO₂) приводят к уменьшению тока сток-исток и согласно реакции [3]:



происходит увеличение обедненного слоя.

Таким образом, в настоящей работе была продемонстрирована возможность создания газочувствительной гетероструктуры AlGaIn/GaN, работающей при высоких температурах.

Сенсор показывает высокую чувствительность к водороду в наиболее интересном с практической точки зрения интервале концентраций водорода 0,5–5000 ppm. Отклик сенсора, как функция концентрации водорода, линеен и составляет 4 с.

Наблюдается чувствительность к газам-восстановителям и газам-окислителям.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Schalawig J., Muller G., Eickhoff M.* Gas sensitive GaN/AlGaIn-heterostructures. *Sensors and Actuators*, 2002. – 425 p.
2. *Васильев А.А., Лютикова Е.К., Мориц В.* Сенсоры водорода на основе МДП-структур // *Сенсор*. – 2002. – № 4. – С. 8-16.
3. *Сучков А.А.* Исследование термokatалитического датчика, работающего в динамическом режиме. *Науч. сообщ. ННЦ ГП – ИГД им. А.А. Скочинского*. – 2001. – № 319. – С. 202-213.

Залозный Александр Николаевич

Северо-Кавказский государственный технический университет.
г. Ставрополь, пр. Фестивальный, 1/1, кв. 6.
E-mail: Nanotechnology2007@yandex.ru.
Тел.: 89188757521.

Рембеза Станислав Иванович

Воронежский государственный технический университет.
г. Воронеж, Московский пр., 14.
E-mail: Rembeza@yandex.ru.
Тел.: 84732437695.

Бавижев Мухамед Данильевич

НИИ Прикладных нанотехнологий СевКавГТУ.
г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2.
E-mail: Bavizhev@ncstu.ru.
Тел.: 88652944009.

Красовицкий Дмитрий Михайлович

Закрытое акционерное общество «Светлана-рост».
E-mail: krasovitsky@semiteq.ru
г. Санкт-Петербург, пр. Энгельса, 27.
Тел.: 88122442532.

Zaloznij Alexandr Nikolaevich

North Caucasus State Technical University.
1/1, Festival'nij pr., Stavropol', Russia.
E-mail: Nanotechnology2007@yandex.ru.
Phone: 89188757521.

Rembeza Stanislav Ivanovich

Voronezh state technical university.
14, Moskovskij pr., Voronej, Russia.
E-mail: Rembeza@yandex.ru.
Phone: 84732437695.

Bavizhev Muhamed Danil'evich

Scientific research institute of applied technologies North Caucasus State Technical University.
2, Kulakova pr., Stavropol', Russia.
E-mail: Bavizhev@ncstu.ru.
Phone: 88652944009.

Krasovickij Dmitrij Mihajlovich

"Svetlana – Rost" JSC.
E-mail: krasovitsky@semiteq.ru
27, Engels pr., St. Petersburg, Russia.
Phone: 88122442532.