

УДК 546.814+539.23

Н. Я. Шишкин, доцент;
И. М. Жарский, профессор;
В. А. Черкасов, аспирант

ТЕРМО-ЭДС И ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА В АТМОСФЕРЕ С ПРИМЕСЯМИ СО И ЭТИЛОВОГО СПИРТА

The equation for Zeebeck coefficient calculation in thin metal non-stoichiometric oxide films with atmosphere interaction was obtained. Thin films of tungsten oxide doped with titanium and tantalum were obtained by magnetron sputtering of the metals and subsequent thermal oxidation. Conductivity and Zeebeck coefficient measurements vs temperature in the atmosphere with ethyl alcohol and CO impurities were conducted.

Рассмотрим явление термо-ЭДС с точки зрения термодинамики. Воспользуемся уравнением Вагнера $j = -(\sigma/q^2) \cdot (\nabla\mu + q\nabla\phi)$, где индексы, относящиеся к сорту частиц, опущены, а σ - проводимость по данному сорту частиц, μ - химический потенциал частиц в данной фазе, q - заряд частиц, ϕ - электрический потенциал в фазе. В общем случае: $\mu = \mu(x, T)$, откуда дифференциал $d\mu/dx = \partial\mu/\partial x|_T + \partial\mu/\partial T|_x \cdot dT/dx = \nabla\mu$. Подставим $\nabla\mu$ в уравнение Вагнера и получим уравнение, называемое обобщенным уравнением переноса:

$$j = -(\sigma/q^2) \cdot (\partial\mu/\partial x + \partial\mu/\partial T|_x \nabla T + q\nabla\phi). \quad (1)$$

Поскольку тока нет, $J = qj = 0$, а кроме того, сам образец химически однороден, значит $\nabla_x \mu = 0$, получим $d\phi/dT = -\partial\mu/\partial T|_x / q = \alpha_k$ - основное уравнение для определения коэффициента Зеебека (индекс k означает сорт носителя заряда). Химический потенциал электронов в полупроводнике, считая их состояние невырожденным, есть $\mu(e) = \mu_e^0 + kT \ln(n_e)$, он же для дырок (через концентрацию дырок): $\mu(p) = \mu_p^0 + kT \ln(n_p)$. В этих выражениях $n_{e(p)} = n_{ac(ap)} / N_{e(p)}$, где $N_{e(p)}$ - плотность состояний: $N_{e(p)} = 2(2\pi m_{e(p)} kT)^{3/2} / h^3$, которую мы для удобства перепишем, выделив T , как $N = AT^{3/2}$.

Рассчитаем гомогенную составляющую термо-ЭДС для электронов:

$$\alpha_e = k/e \{ [\ln(n_{ae}/N_e)] + [-3/2 + T \cdot \partial \ln(n_{ae}) / \partial T] \};$$

$$\text{для дырок: } \alpha_p = -k/e \{ [\ln(n_{ap}/N_p)] + [-3/2 + T \cdot \partial \ln(n_{ap}) / \partial T] \}.$$

Химические потенциалы носителей в примесных полупроводниках имеют другой вид, обусловленный ионизацией примесей (донорных, как случае оксида вольфрама - их роль играют междоузельные атомы вольфрама, - либо акцепторные). Для n -полупроводника вид химического потенциала носителей (электронов) может быть получен разными способами и, в случае двукратно ионизованного донора, имеет вид для температур, когда ионизация произошла не полностью (низкие температуры): $\mu_e = E_c + kT \ln \{ 2N_d h^3 / [2(2\pi m_e kT)^{3/2}] \}$, а для высоких температур: $\mu_e = kT \ln \{ 2N_d h^3 / [2(2\pi m_e kT)^{3/2}] \}$, где N_d - концентрация доноров в веществе. Для дырочного полупроводника в случае однократно ионизованных акцепторов получаются соответственно соотношения:

$$\mu_p = -E_2/2 + kT/2 \ln \{ N_a h^3 / [2(2\pi m_p kT)^{3/2}] \}, \quad (2)$$

$$\mu_p = kT/2 \ln \{ N_a h^3 / [2(2\pi m_p kT)^{3/2}] \}, \quad (3)$$

где N_a - концентрация акцепторов. Таким образом, коэффициенты Зеебека выглядят так:

$$\alpha_{e(p)} = -(1/q) \partial \mu_{e(p)} / \partial T = 1/2 \{ \ln(N_{d(a)} h^3 / [2(2\pi m_{e(p)} kT)^{3/2}] - 3/2 \} \quad (4)$$

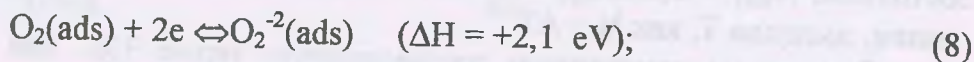
для низких $\alpha_{e(p)} = -(1/q) \partial \mu_{e(p)} / \partial T = k / \{ \ln(N_{d(a)} h^3 / [2(2\pi m_{e(p)} kT)^{3/2}] - 3/2 \}$ (5) и для высоких температур в случае доноров (индексы "e" и "d") и акцепторов (индексы "p" и "a").

Рассмотрим еще один важный случай возникновения термоЭДС при адсорбции газов на полупроводниковых металлооксидных пленках. При адсорбции кислорода на полупроводниковой оксидной пленке, например оксида вольфрама: $O_2 \rightleftharpoons O_2(ads)$, (6) на поверхности происходят следующие реакции:

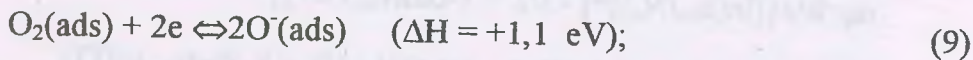
1) однократная ионизация молекулярного кислорода:



2) двукратная ионизация молекулярного кислорода:



3) распад молекулярного кислорода на однократно ионизированные атомы:



4) взаимопревращение молекулярного иона в атомарный:

Химические потенциалы носителей в примесных полупроводниках имеют другой вид, обусловленный ионизацией примесей (донорных, как случае оксида вольфрама - их роль играют междоузельные атомы вольфрама, - либо акцепторные). Для n -полупроводника вид химического потенциала носителей (электронов) может быть получен разными способами и, в случае двукратно ионизованного донора, имеет вид для температур, когда ионизация произошла не полностью (низкие температуры): $\mu_e = E_c + kT \ln\{2N_d h^3 / [2(2\pi m_e kT)^{3/2}]\}$, а для высоких температур: $\mu_e = kT \ln\{2N_d h^3 / [2(2\pi m_e kT)^{3/2}]\}$, где N_d - концентрация доноров в веществе. Для дырочного полупроводника в случае однократно ионизованных акцепторов получаются соответственно соотношения:

$$\mu_p = -E_2/2 + kT/2 \ln\{N_a h^3 / [2(2\pi m_p kT)^{3/2}]\}, \quad (2)$$

$$\mu_p = kT/2 \ln\{N_a h^3 / [2(2\pi m_p kT)^{3/2}]\}, \quad (3)$$

где N_a - концентрация акцепторов. Таким образом, коэффициенты Зеебека выглядят так:

$$\alpha_{e(p)} = -(1/q) \partial \mu_{e(p)} / \partial T = /2 \{ \ln(N_{d(a)} h^3 / [2(2\pi m_{e(p)} kT)^{3/2}] - 3/2 \} \quad (4)$$

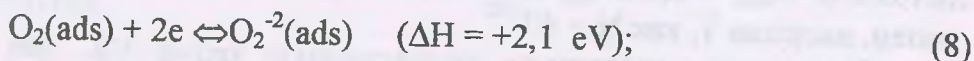
для низких $\alpha_{e(p)} = -(1/q) \partial \mu_{e(p)} / \partial T = k / \{ \ln(N_{d(a)} h^3 / [2(2\pi m_{e(p)} kT)^{3/2}] - 3/2 \}$ (5) и для высоких температур в случае доноров (индексы "e" и "d") и акцепторов (индексы "p" и "a").

Рассмотрим еще один важный случай возникновения термоЭДС при адсорбции газов на полупроводниковых металлооксидных пленках. При адсорбции кислорода на полупроводниковой оксидной пленке, например оксида вольфрама: $O_2 \leftrightarrow O_2(ads)$, (6) на поверхности происходят следующие реакции:

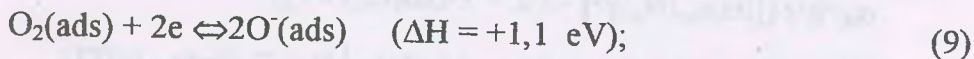
1) однократная ионизация молекулярного кислорода:



2) двукратная ионизация молекулярного кислорода:



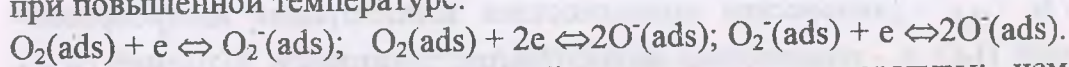
3) распад молекулярного кислорода на однократно ионизированные атомы:



4) взаимопревращение молекулярного иона в атомарный:



Считается, что двукратно ионизированный атомарный кислород на поверхности не образуется, поскольку процесс слишком эндотермичен (6,5 eV). Слаба связь с поверхностью также у двукратно ионизированного молекулярного кислорода. В некоторых исследованиях полагают, что при низких температурах (по крайней мере) реакция превращения (10) также не протекает из-за того, что эти частицы адсорбируются на разных центрах. По-видимому, основными реакциями, протекающими на поверхности, являются (7), (9) при низкой и (9), (10) при повышенной температуре:



Степень протекания этих реакций зависит от температуры: чем выше температура, тем глубже протекает реакция (9) и, значит, и (10). Обсудим сначала равновесие (7). Также учтем адсорбционное равновесие (6). Для тонких пленок указанное справедливо в области малых давлений кислорода, поскольку он создает существенную концентрацию акцепторов на поверхности, сравнимую с концентрацией исходных дефектов - доноров (атомов вольфрама). Иначе следует учитывать реакцию образования дырок, что мы сделаем позже. Коэффициент Зеебека гомогенной термо-ЭДС для электронов есть

$$(1/e)\partial\mu_e\text{WO}_3/\partial T = \alpha_{\text{гомо}}. \quad (11)$$

Величину производной химического потенциала электронов в пленке следует обсудить более тщательно. Рассмотрим случай пленки оксида вольфрама, когда она не имеет на своей поверхности адсорбированных активных газов, например кислорода. Для двукратно ионизованных доноров, таковыми, вероятнее всего, являются избыточные атомы вольфрама:

$$n_d = 2N_d / [\exp(-\mu + E_d)/kT + 1] \quad (12)$$

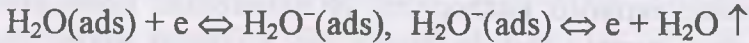
В случае невырожденного электронного газа опять

$$n_e = N_e \exp[(\mu - E_c)/kT]. \quad (13)$$

Теперь, комбинируя (12 и 13) и ограничивая задачу низкими температурами, получим $\mu_e = (E_c + E_d)/2 + kT/2 \ln(2N_d/N_e)$, откуда $\partial\mu_e/\partial T = k/2 \ln(2N_d/N_e)$. Далее лишь приведем случай более высоких температур, когда доноры полностью ионизованы: $n_e = 2N_d$. Тогда $\mu_e = E_c + kT \ln(2N_d/N_c)$ и производная

$$\partial\mu_e/\partial T = k \ln(2N_d/N_e). \quad (14)$$

Для большинства оксидных полупроводников и оксида вольфрама, в частности, следует учитывать температурную десорбцию воды, которая, как правило, находится в заряженной форме:



Константа равновесия есть

$$K^* = (n_e c_{\text{H}_2\text{O}})/c_{(\text{ads})\text{H}_2\text{O}} \text{ и } AK^* = (n_e p_{\text{H}_2\text{O}})/c_{(\text{ads})\text{H}_2\text{O}^-}, \quad (15)$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}^-}$ - равновесная поверхностная концентрация адсорбированной H_2O ; n_e - равновесная концентрация электронов в пленке; $c_{\text{H}_2\text{O}}$ - равновесная поверхностная концентрация адсорбированной молекулярной воды. Для ленгмюровской адсорбции мы положили $c_{(\text{ads})\text{H}_2\text{O}} = A p_{\text{H}_2\text{O}}$, где A - постоянная адсорбции Ленгмюра. Концентрация акцепторов, приведенная к объему пленки толщиной δ , есть $N_a = c_{\text{O}_2}/\delta = n_e p_{\text{H}_2\text{O}}/(AK^*\delta)$, значит

$$n_e + n_e p_{\text{H}_2\text{O}}/(AK^*\delta) = 2N_d \{1 / [\exp(\mu - E_d)/kT]\}. \quad (16)$$

Выразим производную химического потенциала через величины p_{O_2} , n_e , K , A концентрации электронов:

$$\partial\mu_{e\text{WO}_3}/\partial T = k/2 [-\ln(1 + p_{\text{H}_2\text{O}}/(AK^*\delta)) + \ln(2N_d/N_e)]. \quad (17)$$

Если постоянная Ленгмюра и константа велики, а толщина пленки мала, то

$$\partial\mu_{e\text{WO}_3}/\partial T = k/2 [-\ln p_{\text{H}_2\text{O}} + \ln A + \ln K^* + \ln \delta + \ln(2N_d/N_e)], \quad (18)$$

если же соответствующие величины малы, а толщина пленки велика, то, поскольку $\ln(1+x) \approx x$ (для малых x),

$$\partial\mu_{e\text{WO}_3}/\partial T = k/2 [-p_{\text{H}_2\text{O}}/(AK^*\delta) + \ln(2N_d/N_e)]. \quad (19)$$

Коэффициент термо-ЭДС есть величина этой производной в приближении (18) и (19) с коэффициентом $(1/e)$. Температурные зависимости содержатся в константе равновесия K^* :

$$\Delta G = -kT \ln K^*: \quad \ln K^* = \Delta S/k - \Delta H/kT.$$

При протекании реакций $\text{O}_2(\text{ads}) + e \Leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{ads})$, $\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{O}_2(\text{ads})$ с константами равновесия

$$K^* = c_{O_2} / (n_e c_{O_2}), \quad AK^* = c_{O_2} / n_e p_{O_2}, \quad (20)$$

где c_{O_2} - равновесная поверхностная концентрация адсорбированного O_2 ; n_e - равновесная концентрация электронов в пленке; c_{O_2} - равновесная поверхностная концентрация адсорбированного молекулярного кислорода; для ленгмюровской адсорбции $c_{O_2} = Ap_{O_2}$, где A - постоянная адсорбции Ленгмюра, концентрация акцепторов, приведенная к объему пленки толщиной δ есть $N_a = c_{O_2} / \delta = n_e p_{O_2} AK^* / \delta$. Величина гомогенной термо-ЭДС для электронной проводимости (пренебрегая температурной зависимостью логарифма концентрации электронов):

$$\partial \mu_{eWO_3} / \partial T = k/2 [-\ln(1 + p_{O_2} AK^* / \delta) + \ln(2N_d / N_e)]. \quad (21)$$

Если постоянная Ленгмюра и константа велики, а толщина пленки мала, то

$$\partial \mu_{eWO_3} / \partial T = k/2 [-\ln p_{O_2} - \ln A - \ln K^* + \ln \delta + \ln(2N_d / N_e)], \quad (22)$$

если же соответствующие величины малы, а толщина пленки велика, то, поскольку $\ln(1+x) \approx x$ (для малых x),

$$\partial \mu_{eWO_3} / \partial T = k/2 [-p_{O_2} AK^* / \delta + \ln(2N_d / N_e)]. \quad (23)$$

Коэффициент термо-ЭДС есть величина этой производной в приближении (22) и (23) с коэффициентом (1/e). Температурные зависимости содержатся в константе равновесия K^* :

$$\Delta G = -kT \ln K^*: \quad \ln K^* = \Delta S/k - \Delta H/kT.$$

Теперь рассмотрим более высокие температуры. В условии электронейтральности кристалла добавим ограничение, что все доноры и акцепторы ионизированы. Тогда концентрация отрицательных частиц есть концентрация электронов плюс концентрация акцепторов (однократно ионизированных - это кислород), а концентрация положительно заряженных частиц есть концентрация дырок плюс удвоенная концентрация доноров (дважды ионизованные атомы вольфрама): $n_e + N_a = n_p + 2N_d$ и $2N_d - N_a \gg 0$, т.к. определяющими концентрацию являются электроны, откуда

$$\mu_e = E_c + kT [\ln(2N_d) - \ln(N_e(1 + p_{O_2} AK^* / \delta))]. \quad (24)$$

Если преобладающими при данной температуре являются дырки, то, по аналогии,

$$N_p \exp[(\mu - E_v)/kT] = N_a - 2N_d, \quad (25)$$

причем $N_a - 2N_d \gg 0$. Это выражение мы раскроем позже, когда будем рассматривать дырочную проводимость.

Производные по температуре от этих выражений дают выражение для термо-ЭДС для электронов и дырок в скомпенсированном полупроводнике:

$$\begin{aligned} \alpha_e &= (1/e) \partial \mu_e / \partial T = k/e [\ln(2N_d) - \ln N_e (1 + p_{O_2} AK^* / \delta)] = \\ &= k/e [\ln(2N_d) - \ln N_e - \ln p_{O_2} - \ln AK^* / \delta]. \end{aligned} \quad (26)$$

Для больших значений величины $p_{O_2} AK^* / \delta$.

Теперь можно проделать аналогичные выкладки для реакции образования атомарного иона кислорода (9) при еще большем увеличении температуры: $O_2(\text{ads}) + 2e \rightleftharpoons 2O^-(\text{ads})$ (для которой $\Delta H = +1,1 \text{ eV}$).

$$\text{Как и ранее, } \alpha = (1/e) [\partial \mu_{eWO_3} / \partial T]. \quad (27)$$

Расчет химического потенциала аналогичен проделанному. Если постоянная Ленгмюра и константа велики, то (22):

$$\alpha = (1/e) \{-0,25k \ln p_{O_2} + k/2 [-1/2 \ln A - 1/2 \ln K^* + \ln \delta + \ln(2N_d / N_e)]\},$$

если же малы, то (поскольку $\ln(1+x) \approx x$ для малых x) из (23) следует:

$$\alpha = (1/e) \{- (k/2) p_{O_2}^{1/2} A^{1/2} K^{*1/2} / \delta + k/2 [\ln(2N_d / N_e)]\}. \quad (28)$$

Заметим, что термо-ЭДС меняется в зависимости от давления кислорода для молекулярного иона кислорода как $k \ln p_{O_2}$, а для атомарного иона как $(k/2) \ln p_{O_2}$. При дальнейшем увеличении температуры будет протекать реакция $O_2(\text{ads}) \rightleftharpoons O_2^-(\text{ads}) + h$.

Расчет термо-ЭДС для такой реакции будет проводиться аналогично изложенному выше. Он заключается в расчете величины $\partial \mu_{eWO_3} / \partial T$, откуда, т.к. носители – дырки,

$$\alpha = -(1/e) \partial \mu_{eWO_3} / \partial T. \quad (29)$$

Рассмотрим уже использованные выражения и приближения. Коэффициенты Зеебека термо-ЭДС для случаев соответственно более низких и более высоких температур имеют вид

$$\alpha_p = (k/e) [-\ln p_{O_2} - \ln AK^* + \ln(2\delta N_p N_d)], \quad (30)$$

$$\alpha_p = -(k/e) \ln N_p - (k/2e) \ln p_{O_2} - (k/2e) \ln [AK^* / \delta] \quad (31)$$

и отличаются показателем степени при давлении кислорода.

Теперь будем рассматривать более низкие температуры и ситуацию преобладания акцепторов так, как мы проделали для преобладания доноров. Коэффициент Зеебека в этом случае

$$\alpha = -(k/e)\ln[p_{O_2}] - (k/e)\ln[AK^*/(\delta N_a N_p)]. \quad (32)$$

Были исследованы пленки следующего состава: WO_3 с 1% Ti; WO_3 с 3% Ti; WO_3 с 1% Ta; WO_3 с 2% Ta; WO_3 с 50% Ta.

Эти пленки были получены путем магнетронного распыления мишени, состоящей из металлического вольфрама чистотой 99,9% с мозаичным распределением допанта - фольги. Режимы напыления всех пленок были одинаковыми, толщины пленок измерены с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и профилографа-профилметра. Произведена оптимизация толщины пленок. Получен ряд в пределах $20 \div 200$ нм, проведены исследования чувствительности окисленных пленок к выбранному газу и по максимальной чувствительности была выбрана толщина допированной пленки оксида вольфрама, равная 40 ± 5 нм. Образцы окислялись в печи в течение 10 часов. Отработка режима окисления позволила получить материал с максимальной стабильностью и воспроизводимостью свойств. Варьировались температура окисления в пределах $400 \div 1000^\circ\text{C}$, время окисления, скорости нагрева и охлаждения образца. В результате оптимальным признан следующий режим окисления: нагрев со скоростью $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течении 5 часов до 750°C , а затем с такой же скоростью охлаждение до комнатной температуры. Далее напылялись платиновые контакты толщиной примерно 400 нм магнетронным распылением платиновой мишени. Полученные образцы помещались в измерительную ячейку, и измерялась их температурная зависимость термо-ЭДС и сопротивления. Ячейка представляет собой нагреваемый керамический столик, на который крепится образец. На этом же столике, снизу, т.е. под образцом, находится дифференциальный нихромовый нагреватель. Также сверху на столике по обе стороны образца вблизи контактов находятся термопары, контролирующие температуру и градиент температуры на образце. Образец прижимается платиновыми контактами, а вся конструкция помещается под стеклянный колпак. Затем объем измерительной ячейки откачивался форвакуумным насосом, ячейка посредством вентиля отсоединялась от насоса, после этого в ячейку напускался анализируемый газ (т.о. была рассчитана определенная объемная концентрация анализируемого га-

за). При этом измерялось изменение термо-ЭДС и сопротивления. Для выделения данных, относящихся именно к пленочным образцам, был проведен анализ температурной зависимости термо-ЭДС объемного образца оксида вольфрама, спрессованного в таблетку. Последняя спекалась при температуре около 1100 К в течение 10 часов. Далее она помещалась в специальную ячейку с платиновыми прижимными электродами и дифференциальным нагревателем. Оказалось, что термо-ЭДС массивного образца оксида вольфрама не зависит от температуры, а тонких пленок индивидуального соединения оксида вольфрама имеет такой же характер, как и для допированных. Следует полагать, что наблюдаемые особенности изменения с температурой термо-ЭДС и проводимости являются характерными для тонкопленочных образцов и имеют причиной взаимодействие таких пленок с окружающей средой. Поэтому для интерпретации наблюдаемых зависимостей нами и были развиты представления о возникновении и изменении термо-ЭДС в тонких пленках в зависимости от типа протекающих на ее поверхности химических и физико-химических процессов: адсорбции молекулярного кислорода воздуха, его диссоциации на атомы, ионизации молекул и атомов кислорода с поглощением электронов и рождением дырок, взаимодействия восстановительных газов с поверхностными формами кислорода. На кривых зависимости коэффициента термо-ЭДС от температуры наблюдаются в первом приближении два характерных участка: возрастание коэффициента термо-ЭДС от температур 300 К (низшая температура, при которой возможны были надежные измерения коэффициента термо-ЭДС) до 380÷390К, а также дальнейшее его падение в интервале температур 420÷580 К, причем для ряда образцов коэффициент термо-ЭДС при высоких температурах изменял знак. На первом участке, происходит рост проводимости, вызванный, по-видимому, ростом концентрации носителей. Такое поведение проводимости коррелирует с нашими представлениями о поведении коэффициента термо-ЭДС. Рост химического потенциала носителей - электронов (коэффициент термо-ЭДС имеет знак, соответствующий электронной проводимости) обусловлен ростом концентрации электронов. Первоначальный участок роста коэффициента термо-ЭДС в координатах $\alpha - 1/T$ менее крут, чем последующий, т.е. выбор между механизмами, ответственными за рост коэффициента термо-ЭДС, сводится к выбору между энергией активации проводимости возможно присутствующих доноров и энтальпией химической реак-

ции, порождающей носителей заряда. Поскольку первый участок дает значение энергии порядка 1 кДж/моль, а второй - 100 кДж/моль, то выбор очевиден - более низкотемпературный участок соответствует процессу ионизации мелких доноров, а второй - химической реакции. Анализ литературных данных, указывает на то, что вероятным процессом является десорбция ионизированных молекул воды: $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$.

Процесс ионизации доноров с первого взгляда не очень понятен, т.к. допирование оксида вольфрама металлами низшей валентности приводит как раз к исчезновению доноров, во всяком случае, в рамках представлений Вервея о контролируемой валентности. Можно объяснить процесс следующим образом: при легировании вольфрама титаном или танталом образуются твердые растворы на основе $\text{TiO}_2\text{-WO}_2$, а не $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. В связи с этим вольфрам в образующейся новой фазе становится донором. Процесс ионизации вольфрама может протекать по-разному, а именно: $\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{6+} + 2e$; $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+} + e$; $\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{5+} + e$.

Одновременно с этим на поверхности оксида вольфрама находятся ионы кислорода. Из-за ионизации вольфрама образуются лишние электроны, которые взаимодействуют с ионами кислорода по следующей реакции: $\text{O}^- + e \rightarrow \text{O}^{2-}$. В области температур $> 200^\circ\text{C}$ поведение коэффициента термо-ЭДС и проводимости на первый взгляд несогласованно. Уменьшение концентрации носителей (что очевидно, поскольку меняется и знак коэффициента термо-ЭДС) должно было бы сопровождаться падением проводимости. Есть два объяснения этому противоречию. Первое состоит в том, что растет подвижность, поскольку рассеяние происходит, по-видимому, на заряженных центрах, т.е. подвижность зависит от температуры как $T^{3/2}$. А концентрация носителей падает заметно медленнее. Поскольку при преобладающем типе носителей одного вида (как у нас) коэффициент термо-ЭДС не зависит от подвижности, то вполне возможно такое поведение рассматриваемых величин. Более того, в условиях конкуренции существенной может стать зависимость коэффициента термо-ЭДС от плотности состояния, которая также зависит от температуры.

Второе объяснение более искусственно, но, возможно, отражает особенности поведения именно тонких пленок. Если поверхностно адсорбированные частицы образуют свою подсистему проводимости, и если носители, обеспечивающие проводимость в

этой подсистеме имеют противоположный основным знак, то проводимость в суммарной системе будет возрастать, а коэффициент термо-ЭДС - падать, поскольку дырки и электроны обладают взаимно-компенсирующим вкладом в коэффициент термо-ЭДС. Однако такой подход требует слишком серьезных экспериментальных подтверждений, поэтому мы остановимся на первом.

Отказавшись от описания промежуточной области температур, где поведение коэффициента термо-ЭДС слишком непредсказуемо, обсудим поведение коэффициента термо-ЭДС для предполагаемого (уже очевидно химического) процесса захвата заряда с предполагаемой энергией активации $3\text{эВ} * n$, где n - целое число (2÷4). Из всех разобранных выше реакций лишь одна попадает в указанный интервал энергий: $\text{O}^- + e = \text{O}^{2-}$.

Оценочная энтальпия такого процесса как раз близка к 6 эВ.

Дальнейшее падение коэффициента термо-ЭДС приводит к смене знака носителей заряда. Причиной этого является процесс рождения дырок после истощения электронов, т.е. захват электронов, находящихся в валентной зоне (орбитали кислорода) адсорбированным кислородом: $\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + 2p$. Все адс. Поскольку происходит дальнейшее уменьшение наклона кривой, процесс рождения дырок может иметь причиной и следующие уже обсужденные реакции: $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + 2p$ Все адс.; $\text{O}=\text{O}^- + p$ и т.п. Механизм чувствительности таких пленок к восстановительной атмосфере, в частности СО или парам этилового спирта, заключается во взаимодействии поверхностных кислородных форм с молекулами восстановителя и повышении концентрации электронов, а значит и коэффициента термо-ЭДС. Вероятным механизмом может быть такой, обсужденный рядом авторов, для других оксидов: $\text{CO} + \text{O}^-_{(\text{адс})} = \text{CO}_2_{(\text{адс})} + e$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + e$ и им подобные. Изменение коэффициента термо-ЭДС при такой трактовке должно быть пропорционально логарифму парциального давления (объемной концентрации) газа - восстановителя. Кривые зависимости $\alpha - \ln C$ носят более причудливый характер, одинаковый, тем не менее, практически для всех образцов. Поскольку исследования проводились с этиловым спиртом, возможно образование ассоциатов на поверхности образцов, гидратов, в том числе с ионами воды, взаимопревращение различных органических форм на поверхности (что реально зафиксировано в экспериментах с иными оксидами), все это сильно затрудняет описание наблюдаемых эффектов.

Таблица

Энтальпия и энергия активации реакций на поверхности пленки

Образец	Температурный интервал, °С	Е, кДж/моль	ΔН, кДж/моль
WO ₃ с 1% Ti	10-50	18	0,89
	50-150	18	170
	150-300	11,5	250
WO ₃ с 3% Ti	10-50	18,8	0,94
	50-150	18,8	115
	150-300	18,4	252
WO ₃ с 1% Ta	10-50	1,8	0,93
	50-150	7,3	153
	150-300	2,7	260
WO ₃ с 2% Ta	10-50	5,8	0,73
	50-150	12	710
	150-300	34,2	254
WO ₃ с 50% Ta	10-50	5,5	8,7
	50-150	5,9	820
	150-300	31,8	259

По кривым зависимости коэффициента термо-ЭДС и сопротивления от концентрации и температуры в зависимости от содержания легирующей добавки были сделаны следующие выводы: с увеличением процентного содержания титана и с увеличением рабочей температуры чувствительность образцов к анализируемому газу (если судить по изменению его коэффициента термо-ЭДС) смещается в область меньших концентраций. В свою очередь, чувствительность этих образцов (судя по изменению сопротивления) в зависимости от концентрации титана и с увеличением температуры смещается в область больших концентраций. Если же в качестве легирующего элемента использовать тантал, то чувствительность этих образцов к анализируемому газу (судя по изменениям коэффициента термо-ЭДС и сопротивления) с увеличением концентрации легирующей добавки и с увеличением температуры смещается в область меньших концентраций. По результатам экс-

периментов были получены зависимости проводимости от температуры и коэффициента термо-ЭДС от обратной температуры. По этим зависимостям были рассчитаны: энтальпия химической реакции, протекающей на поверхности оксида вольфрама, и энергия активации проводимости для образцов с разным содержанием легирующих элементов. Эти данные приведены в таблице.

УДК 546.284'161-32

А. Н. Мурашкевич, доцент

МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ИЗ ФТОРОКРЕМНЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Physiko-chemical conceptions of purposeful regulation of phase transformations during complex processing of fluorosilicic compounds are given.

Образование растворов фторокремневых соединений (РФС) путем водной абсорбции фторосодержащих газов характерно для производств, перерабатывающих фосфатное сырье, и ряда отраслей, потребляющих фтористые соединения. В первом случае они являются полупродуктом для получения широкого спектра фтористых солей. Во втором – фторосодержащие технологические растворы или сточные воды нейтрализуют известью, образующиеся осадки хранят в шламонакопителях, иногда без учета экологических последствий такой утилизации. Объем РФС, образующихся при производстве фосфорных удобрений, можно оценить с учетом валового количества и структуры поставок фосфатного сырья [1], содержания в нем фтора [2], количества и состава кремнефторосодержащих соединений, выделяющихся в газовую фазу при кислотном и термическом разложении фосфатных руд [3]. Поскольку рационально используется лишь $\cong 13\%$ фтора от содержания его в фосфатном сырье [4], количество перерабатываемых РФС на двадцати заводах стран СНГ и Балтии оценивается на уровне 85 тыс. т в пересчете на $100\% \text{ F}$, что составляет лишь $60\text{-}70\%$ от поступающего в раствор фтора. Концентрация основного вещества (в пересчете на H_2SiF_6 или $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$) $\approx 10\text{-}20 \text{ мас.}\%$.

Ионное состояние и свойства фторокремневой кислоты (ФКК) являлись объектом многочисленных исследований. Хотя вопрос существования ФКК молекулярной формы H_2SiF_6 продолжает оставаться дискуссионным, наличие аниона $\{\text{SiF}_6\}^{2-}$ в водных растворах ФКК и