

УДК 549.1

Н.Я. Шишкин, доцент; Д.В. Косов, студент; В.А. Черкасов, аспирант;
С.Н. Шафранский, студент; И.М. Жарский, профессор.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ В ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

Thin films (~50 nm) of W-V-O were deposited on an oxidized Si substrate by magnetron sputtering from mosaic W-V targets with different content of vanadium, followed by thermal oxidation at 400°C on air. The layers showed fairly good sensing characteristics to H₂. Experimental data showed the most effectively using of such films at 100-200 °C is thinkable. In this temperature the W-V-O based sensors exhibit high speed of response and indication reproducibility. The results received prove possibility of practical using of such layers as sensors.

Использование тонких пленок полупроводниковых металлооксидных соединений в качестве элементов сенсоров, реагирующих на изменение состава атмосферы, ведется достаточно давно. Изучены сенсорные свойства пленок оксидов олова, титана, индия, кобальта, циркония, вольфрама и других металлов. Поиск новых соединений ведется в целях улучшения таких свойств сенсоров, как воспроизводимость, точность, чувствительность. Системам на основе оксидов вольфрама посвящен ряд работ (например, см. [1-3]). В данной работе мы исследовали соединения на основе оксидов вольфрама и ванадия и изучили возможность их использования в качестве чувствительных к водороду элементов.

Тонкие пленки W-V-O были изготовлены по следующей технологии. С помощью магнетронного распыления мишени мозаичного типа на подложку был нанесен металлический слой. В качестве подложки использовались кремний n-типа, покрытый слоем SiO₂ толщиной 1.5 – 2 мкм, для электрофизических измерений и чистый монокристаллический кремний n-типа для структурных измерений. Напыление велось в атмосфере аргона при давлении 0.1-2 Па. Использовалось две мишени с различным содержанием ванадия, не более 10%. Толщина полученных пленок, измеренная на интерференционном микроскопе МИИ-4, составила порядка 50 нм. Полученные металлические пленки были окислены в воздушной атмосфере. Изучение окисления пленок показало, что наиболее предпочтительным является режим окисления с поднятием температуры 12-15 град/мин, выдержка при 400°C в течение 15 мин, медленное охлаждение вместе с печью.

Таблица

Элементный состав исследуемых образцов

Элемент	Номер образца	
	1.1	1.3
W, ат. %	57.44	35.53
V, ат. %	1.79	3.4
O, ат. %	37.15	57.47
N, ат. %	3.62	3.6

Окисленные пленки были исследованы на электронном сканирующем спектроскопическом приборе для определения содержания компонентов в пленке. В таблице приведены данные образцов, полученных при распылении мишеней с различным содержанием ванадия.

После окисления и структурных исследований полученные пленки вакуумировались, после чего магнетронным распылением на них наносились платиновые контакты.

Для измерения газочувствительности полученных пленок их помещали в измерительную ячейку, представляющую собой герметичный сосуд с расположенным внутри нагревательным столиком, на который помещался образец. Образец зажимался платиновыми контактами, температура контролировалась двумя термодатчиками. Для измерения газочувствительности определялось сопротивление образца при различной температуре и различной концентрации газа (водород), который подавался в ячейку от газогенератора 623ГР03 М. Газочувствительность рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Gamma = (R_B - R_x) / R_B,$$

где R_B - сопротивление образца при комнатной атмосфере, кОм; R_x - сопротивление образца при определенной концентрации исследуемого газа, кОм.

По полученным данным были построены графические зависимости газочувствительности от температуры при различной концентрации водорода и различной влажности; газочувствительности при различной температуре концентрации водорода и влажности атмосферы изображены на рис. 1-3.

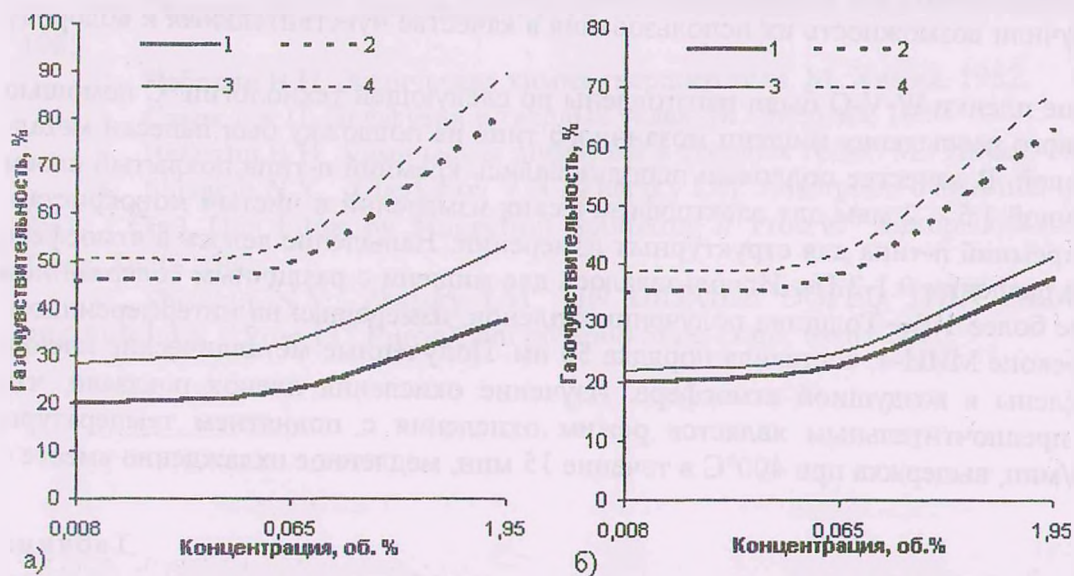


Рис. 1. Зависимость газочувствительности образцов 1.1, а и 1.3, б от концентрации водорода при различной температуре и влажности: 1 и 3 – во влажной атмосфере при 373 К и 473 К, 2 и 4 – в сухой атмосфере при 373 К и 473 К соответственно

При сравнении графиков а) и б) можно отметить, что увеличение содержания ванадия в пленке позволяет стабилизировать ее свойства при различных условиях, в частности при различной влажности среды.

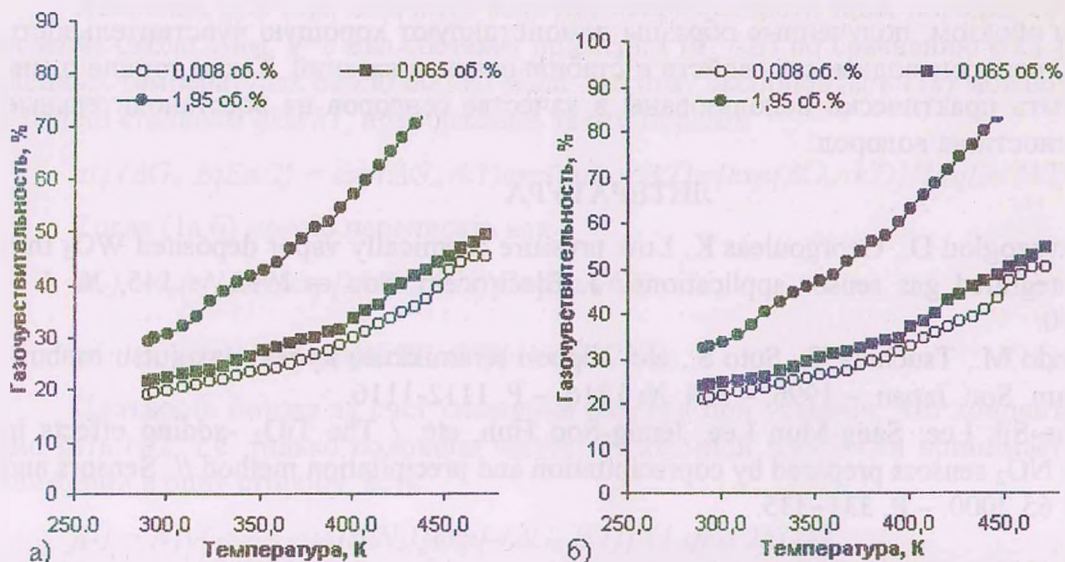


Рис.2. Зависимость газочувствительности образца 1.1 от температуры при различной концентрации газа в атмосфере: а) влажной, б) сухой

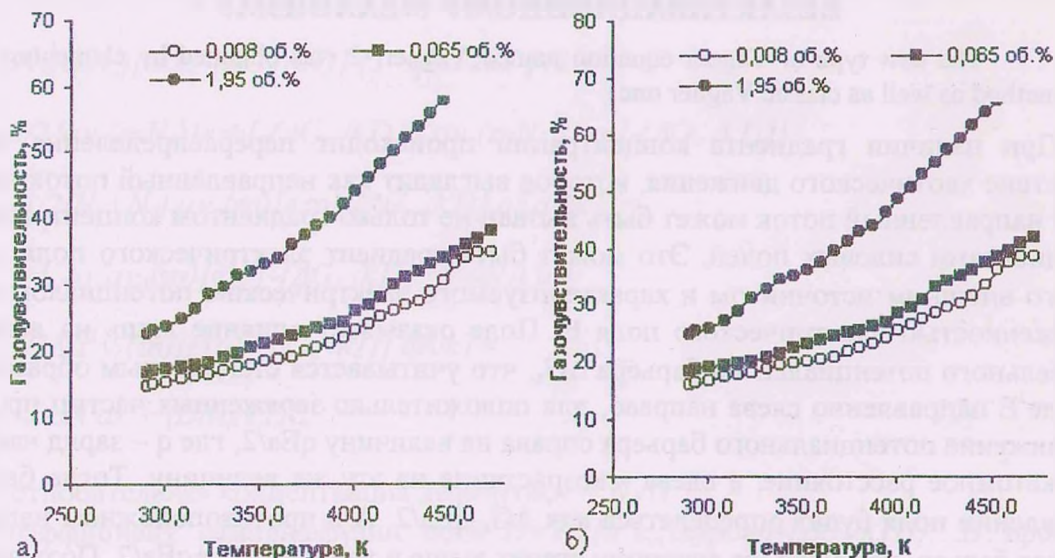


Рис.3. Зависимость газочувствительности образца 1.3 от температуры при различной концентрации газа в атмосфере: а) влажной; б) сухой

Полученные данные позволяют выбрать оптимальный температурный интервал работы такого сенсора – в диапазоне 370 – 470 К, так как в этом диапазоне сенсор обладает высокой чувствительностью к газу, а также малым временем отклика. Изучение поведения чувствительных слоев в сухой и влажной атмосферах в данном температурном интервале позволяет сделать вывод о слабом влиянии атмосферной влаги на работу сенсора, что расширяет область его возможных применений. Для образцов с различным содержанием ванадия было обнаружено похожее поведение в одинаковых условиях, но при увеличении содержания ванадия стабильность показаний возрастает.

Таким образом, полученные образцы демонстрируют хорошую чувствительность к водороду, воспроизводимость свойств и стабильность показаний. Такие тонкие пленки могут быть практически использованы в качестве сенсоров на восстановительные газы, в частности на водород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavazoglou D., Georgouleas K. Low pressure chemically vapor deposited WO_3 thin films for integrated gas sensor applications// J. Electrochem. Soc. – 1998. – 145, № 4. – P. 1346-1350.
2. Ando M., Tsuchida T., Suto S., etc. Nippon seramikusu kyokai gaxujutsu ronbunshi // J. Ceram. Soc. Japan. – 1996. – 104, № 1216. – P. 1112-1116.
3. Dae-Sik Lee, Sang-Mun Lee, Jeung-Soo Huh, etc. / The TiO_2 -adding effects in WO_3 -based NO_2 sensors prepared by coprecipitation and precipitation method // Sensors and Actuators B 65 2000. – P. 331–335.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, доцент; В.А. Черкасов, аспирант; Д.В. Косов, студент

КОРРЕКТНЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ВАГНЕРА ДЛЯ ПЕРЕНОСА ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ ПО АКТИВАЦИОННОМУ И БЕЗАКТИВАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

The new type of Vagner equation named Vagner -2 was obtained by elementary method as well as classic Vagner one.

При наличии градиента концентрации происходит перераспределение частиц вследствие хаотического движения, которое выглядит как направленный поток частиц. Такой направленный поток может быть вызван не только градиентом концентрации, но и градиентами силовых полей. Это может быть градиент электрического поля, создаваемого внешним источником и характеризуемого электрическим потенциалом ϕ или напряженностью электрического поля E . Поле оказывает влияние лишь на величину межузельного потенциального барьера ΔG_a , что учитывается стандартным образом. Если поле E направленно слева направо, для положительно заряженных частиц происходит снижение потенциального барьера справа на величину $qEa/2$, где q – заряд частицы, a – межатомное расстояние, а слева – возрастание на эту же величину. Тогда барьер в направлении поля будет определяться как $\Delta G_a - qEa/2$. А в противоположном направлении этот барьер на такую же величину станет выше и равным $\Delta G_a + qEa/2$. Поэтому частота удачных прыжков *в направлении поля*, рассчитанная для барьера $\Delta G_a - qEa/2$, есть

$$\nu(-) = \nu_0(zN_d/N) \exp[-(\Delta G_a - qEa/2)/kT], \quad (1a)$$

где ν_0 – собственная частота колебаний атома в решетке; N_d – абсолютная концентрация дефектов; N – концентрация узлов; k – постоянная Больцмана; z – координационное число.

Частота прыжков в направлении против поля через барьер величиной $\Delta G_a + qEa/2$ есть

$$\nu(+) = \nu_0(zN_d/N) \exp[-(\Delta G_a + qEa/2)/kT]. \quad (16)$$