

В. А. Черкасов, мл. науч. сотрудник;
Н. Я. Шишкин, доцент; А. А. Комаров, аспирант

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

The results of electrical physical properties and responsivity study of materials based on vanadium doped tungsten oxide to gases and vapors of organic matters in the regions of phase transition temperature are presented. A new phase transition was observed in the doped material, corresponding to that of VO_2 . The best sensitivity was found near the phase transitions temperature. The high temperature phase transition conductance region was mostly sensitive to chemically active gases and vapors in small concentrations: CO , NO_x , NH_3 , acetone, ethanol. Selective conditions and compositions were found to nitrogen dioxide, alcohol, ammonia, carbon dioxide.

Введение

Оксиды азота (NO , NO_2 и NO_x) – очень ядовитые газы, загрязняющие воздух, этиловый спирт и аммиак – газы (пары), которые требуют контроля, присутствуя в малых количествах в технологических процессах, например, пищевой промышленности [1]. Для обнаружения оксида азота используют разные полупроводниковые оксиды переходных металлов, в основном в резистивном варианте [2, 3]. WO_3 считается одним из основных материалов для детектирования оксидов азота [4]. Исследования систем оксид вольфрама – оксид металла (MO_x) показали улучшение сенсорных свойств таких систем по отношению к оксиду вольфрама. Пленочные композиты $\text{WO}_3 - \text{MO}_x$ получают методами: вакуумного термического испарения и магнетронного напыления [4], электроосаждения [5], электронно-лучевого осаждения и осаждения золь-геля [3].

В зависимости от температуры WO_3 может существовать в различных кристаллических модификациях: тетрагональной ($>740^\circ\text{C}$), ромбической ($330-740^\circ\text{C}$), а также в моноклинной γ -форме ($17-330^\circ\text{C}$), триклинной β - ($-40...+17^\circ\text{C}$) и α -формах ($<-40^\circ\text{C}$). Область гомогенности оксида узкая. Нестехиометричность WO_3 может достигать $\text{WO}_{2,96}$. Оксид вольфрама WO_3 наряду с оксидом ванадия, со степенями окисления ниже максимальной, обладает фазовым переходом металл-полупроводник. Температура этого фазового перехода зависит от стехиометрии. Значительные изменения электропроводности WO_3 наблюдаются при температурах ниже комнатных. Электросопротивление уменьшается с уменьшением содержания кислорода (увеличение концентрации электронов). Однако эту особенность оксида вольфрама и его соединений с другими оксидами металлов до настоящего времени не принимали во внимание при создании на их основе химических сенсоров.

Подвижность носителей, определенная с помощью эффекта Холла, уменьшается с уменьшением содержания кислорода. Наилуч-

шая интерпретация электрических свойств возможна, если предположить, что нестехиометрические фазы WO_{3-x} построены из блоков чистой WO_3 и участков, содержащих дефекты. Наконец, вполне вероятно, что между областью WO_3 и областью с дефектами имеется некоторый потенциальный барьер, природа которого, по-видимому, близка к природе p - n -перехода.

Нестехиометрию WO_3 по кислороду можно изменить как путем проведения обжига в газовой среде с различным парциальным давлением кислорода, так и путем гетеровалентного замещения ионов W^{6+} ионами переходных элементов.

Одна из температур фазового перехода оксида вольфрама со значительным изменением электропроводности ниже 17°C , другая – выше 330°C . Так что задача состоит в том, чтобы сдвинуть температуры фазового перехода материала к интервалу $120-250^\circ\text{C}$. Добавление оксида ванадия позволяет решить эту проблему. При небольшом допировании WO_3 оксидом ванадия, металлом с более низкой валентностью, последний может заменять фазы недефектных блоков WO_3 . Это может происходить для лучшего структурного соответствия от VO_y к WO_{3-x} ($y < 2.5$). Таким образом, VO_y может стабилизировать нестехиометрию окиси вольфрама. Другая возможность – образование блоков с дырочной полупроводимостью при легировании ванадием.

Эксперимент

Основные материалы на основе оксида вольфрама приготавливались по керамической технологии.

Проведен влажный помол порошков оксидов $\text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$ (марки «ч. д. а.»), взятых в необходимых соотношениях, с дальнейшим прессованием смеси в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, с последующим отжигом таблеток в воздушной атмосфере при температуре 923 K в течение 12–15 ч.

Пористость спекаемых образцов приблизительно 12%. Составы керамических образцов были следующими $(1-x)\text{WO}_3 + x\text{V}_2\text{O}_5$, где $x = 0.05$;

0.04; 0.035; 0.02; 0.015; 0.01; 0; Измерения электрических свойств проводились на таблетках с серебряными и In-Ga электродами. Прижимные электроды сделаны из платины. Проводимость на постоянном токе, термоЭДС, емкость и проводимость на разных частотах переменного тока измеряли при температурах 290–550 К.

Для улучшения сенсорных свойств некоторые пленочные слои – 2 ат. % V ($0,99\text{WO}_3 + 0,01\text{V}_2\text{O}_5$) были активированы палладием, который является хорошим катализатором при различных взаимодействиях. Активация поверхности была выполнена методом трафаретной печати малого количества палладия на поверхности пленки.

Предварительные измерения электрических свойств проводились на толстых пленках, полученных методом трафаретной печати. В качестве подложки использовались слюда, покрытая диоксидом кремния и оксидом алюминия, ситалл. Электроды получены нанесением серебряной пасты с последующим отжигом. Толщина слоя составляла приблизительно 10^{-5} м. Образцы, которые демонстрировали лучшие сенсорные характеристики, использовались для производства сенсорных элементов, основанного на микроэлектронной технологии. Измерения были сделаны в камере с постоянной концентрацией исследуемого газа. Газовую концентрацию изменяли последовательным разбавлением некоторой исходной. Концентрацию органических соединений вычисляли по температурной зависимости давления пара над жидкостью. Измерительную камеру термостатировали.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на образцах, содержащих 0.05; 0.04; 0.035; 0.02 (0.02 – при комнатной температуре и 515 КБ); 0.015; 0.01 (0.01 – при комнатной температуре и 515 КБ) ат. % V и чистого WO_3 . Были рассчитаны параметры ячейки – a , b , c , β , которые сравнили с моноклинной модификацией ($a = 72.97$ nm, $b = 75.39$ nm, $c = 76.88$ nm, $\beta = 90^\circ 88''$, PDF# 43-1035).

Результаты и обсуждение

Электропроводность нелегированного WO_3 (так же как и легированного) имеет пик при температуре фазового перехода (17°C), наблюдаемый при измерении сопротивления на постоянном и переменном токе (рис. 1, 2). В исследованной области проводимость имеет электронный характер (рис. 3).

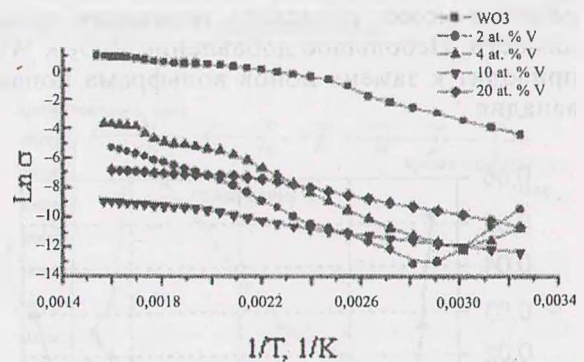


Рис.1 Температурная зависимость проводимости ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{м}$) на постоянном токе керамических образцов $(1-x)\text{WO}_3 + x\text{V}_2\text{O}_5$

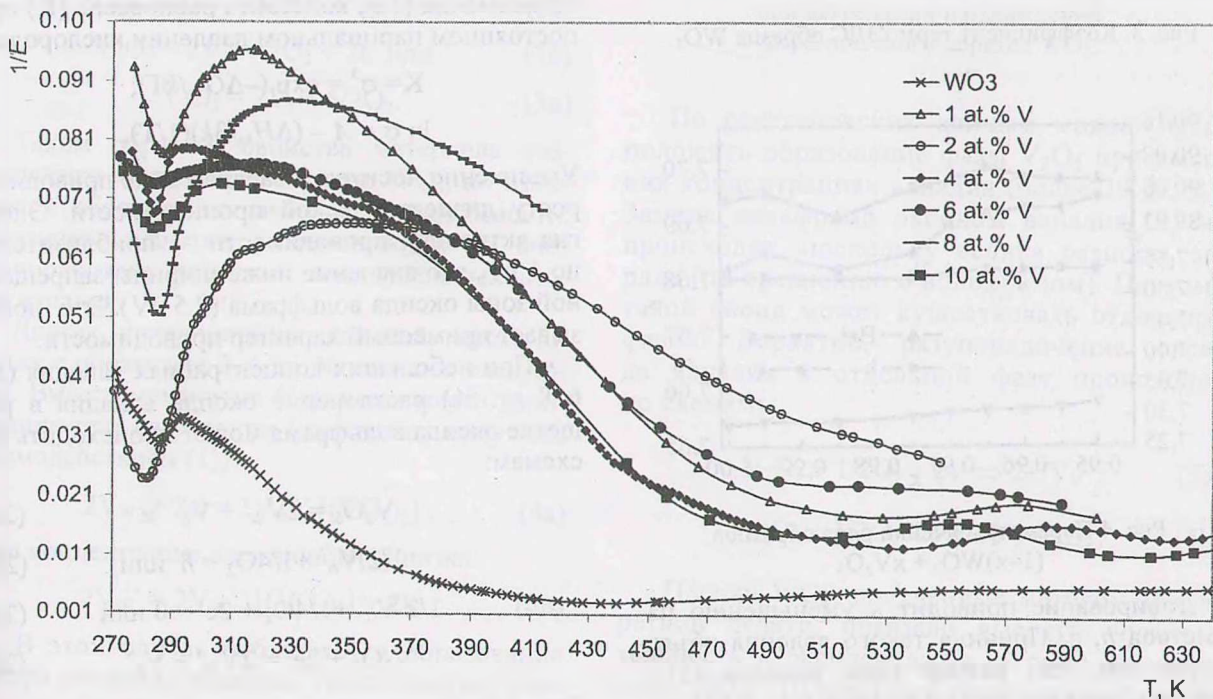


Рис. 2 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамических образцов $(1-x)\text{WO}_3 + x\text{V}_2\text{O}_5$

Для составов, содержащих оксид ванадия (до 8 ат. % V) температура фазового перехода (17°C) немного сдвигается к более высоким температурам и затем снова понижается (рис. 1, 2). При температурах фазового перехода моноклинная – триклинная, проводимость легированных образцов изменяется нерегулярным способом.

Композиции с 2–4 ат. % ванадия показывают особенные зависимости проницаемости и проводимости на прямом и переменном токе (1 Mhz) в области температур в 40–100°C (рис. 1, 2).

Существование этих явлений совпадает с измерениями параметров ячейки и подтверждается рентгеновскими исследованиями (рис. 4). Особое поведение отмечено для образцов с 3–4 ат. % V. Этим композициям соответствует минимум параметров b , c , β . Кроме того, такая зависимость параметров решетки может объяснить поведение проводимости. Небольшое добавление V_2O_5 к WO_3 приводит к замене ионов вольфрама ионами ванадия.

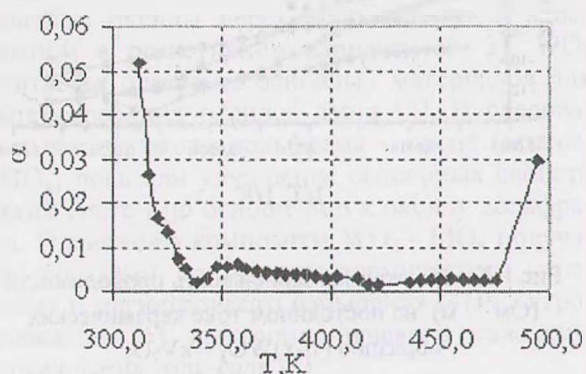


Рис. 3. Коэффициент термоЭДС образца WO_3

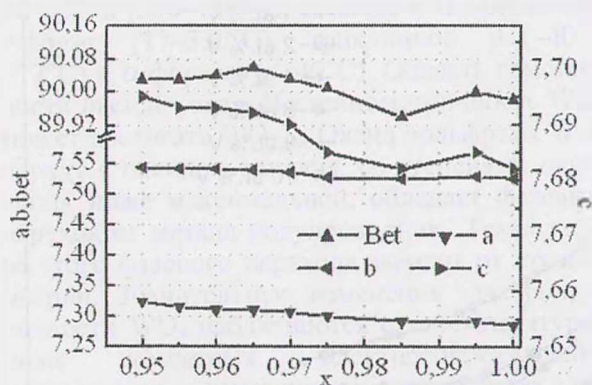


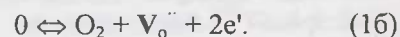
Рис. 4. Параметры ячейки ряда образцов $(1-x)WO_3 + xV_2O_5$

Допирование приводит к уменьшению параметров b , c . Причина такого явления объясняется тем, что размер иона ванадия (5) – 0.04 нм – меньше, чем вольфрама (6) – 0.065 нм. Это явление наблюдается для составов со зна-

чением концентрации ванадия приблизительно 6–8 ат. %. Дальнейшее добавление ванадия приводит к образованию новой фазы оксида ванадия или образованию дефектов внедрения. Вероятно, происходит оба процесса.

При более высоких концентрациях оксида ванадия (более 20 ат. %) получается материал с двумя фазами (фаза V_2O_5 , показана рентгеновскими исследованиями). В то же самое время параметры ячейки увеличивают при концентрациях более 8 ат. % V. Это может указывать на образование дефектов внедрения. Таким образом, система W-V при содержании ванадия до 20 ат. % может быть разделена на три участка. Первый соответствует чистому оксиду WO_3 , второй – содержанию ванадия до 6 ат. %, для которого характерно замещение ионов вольфрама ванадием. Третий – характеризуется дефектами внедрения ванадия и (или) новой фазой оксида ванадия.

Такую зависимость проводимости можно объяснить образованием дефектов в WO_3 .



Для обозначения дефектов мы использовали систему Крегера – Винка (0 – идеальный кристалл; V – вакансия, нижний индекс – на месте какого атома или иона образована вакансия, верхний индекс – условный относительный заряд вакансии).

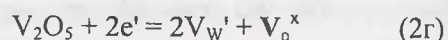
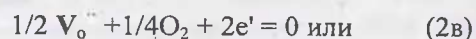
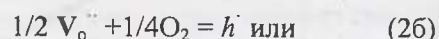
Известно, что объемный WO_3 – электронный полупроводник и его проводимость увеличивается с температурой. Учитывая температурную зависимость проводимости и принимая во внимание (1a), константа равновесия (K) при постоянном парциальном давлении кислорода:

$$K = \sigma^3 = \exp(-\Delta G_{1a}/kT);$$

$$\ln \sigma = A - (\Delta H_{1a}/3k)(1/T).$$

Увеличение носителей заряда также приводит к росту диэлектрической проницаемости. Энергия активация проводимости – приблизительно 1 eV, это значение ниже ширины запрещенной зоны оксида вольфрама (2.5 eV). Это доказывает примесный характер проводимости.

При небольших концентрациях ванадия (до 6–8 ат. %) растворение оксида ванадия в решетке оксида вольфрама может происходить по схемам:

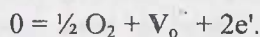


Эти отношения показывают, что при низких температурах легированный материал может

быть электронным полупроводником. При увеличении температуры, преобладает равновесие (1). Комбинация уравнений (1) и (2) приводит к зависимости концентрации носителей заряда:

$$\ln(B\sigma^3 + C\sigma^2) = A - (\Delta H_{1a}/k)(1/T).$$

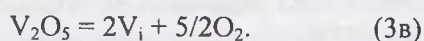
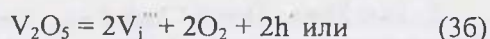
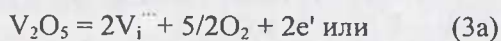
Так что зависимость $\ln\sigma - 1/T$ имеет два наклона: $-\Delta H_{1a}/2k$ (при низких температурах) и $\Delta H_{1a}/3k$ (при высоких температурах). Экспериментальные данные подтверждают это предположение (рис. 1, 2). Но поведение проводимости в температурной области 60–80°C требует большего внимания. Измерения коэффициента термоЭДС показывают что образцы являются полупроводниками *n*-типа. Реакция (2а) может иметь место при охлаждении образца, приблизительно до температуры 20°C. Количество ванадия, встроенного в решетку вольфрама, не превышает 8 ат. % V. При увеличении температуры начинаются реакции (2б, 2в). Концентрацию электронов и дефектов можно оценить уравнением:



Взаимодействие (1б) также происходит, но при более высоких температурах.

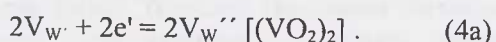
Нами изучено поведение состава с 2 ат. % V (рис. 5). Растворение кислорода в решетке происходит в течение длительного времени в диапазоне температур 20–80°C.

По параметрам решетки (рис. 4) замещение вольфрама ванадием, вероятнее, происходит при концентрациях ванадия до 8 ат. %. После этой концентрации растворение ванадия может происходить следующим образом:

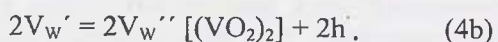


Таким образом, свойства материала возвращаются к свойствам чистого WO₃, но изменяются абсолютные значения проводимости. Параметры решетки увеличиваются за счет расширяющего действия междоузельных атомов ванадия.

Другая интерпретация явлений, происходящих с образцами 2–4 ат. % ванадия, следующая. Вместо механизма (2а) имеет место допирование при нагревании (электроны получены взаимодействием (1)):



Если концентрация электронов (1) низка:



В этом случае наблюдается образование димера диоксида ванадия. Также следует учитывать пространственные факторы. Кроме

того, при низких температурах диоксид ванадия существует в форме близкой к молекулярной, и электроны локализованы. Дальнейшее нагревание приводит к диссоциации димерных молекул и более высокой проводимости металлического типа. Фазовый переход происходит приблизительно при 340 К. В этой точке поведение проводимости показано на рис. 1. Такая идея подтверждается циклами охлаждения-нагрев: при охлаждении недостаток кислорода (согласно (1)) приводит к высокой концентрации электронов и стабилизации димерного диоксида ванадия (рис. 5). Медленная диффузия кислорода превращает диоксид в пентаоксид, это – обратная реакция (4а) при температурах ниже фазового перехода. Явление исчезает при высокой концентрации ванадия из-за пространственного фактора: параметры решетки увеличиваются и препятствуют близкому размещению ионов ванадия. Связь V-V разрывается.

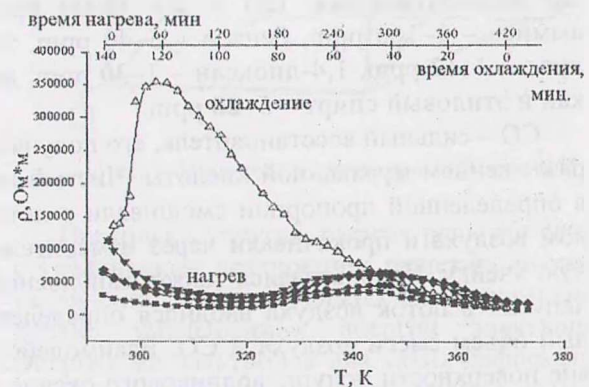
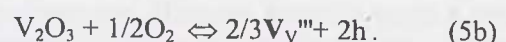


Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления при нагревании и охлаждении керамического образца WO₃

По рентгеновских данным можно предположить образование фазы V₂O₃ при высоких концентрациях ванадия (более 20 ат. %). Замена вольфрама оксидом ванадия (3) не происходит, поскольку велика разность заряда (по сравнению с вольфрамом). Поэтому такой оксид может существовать отдельной фазой. Вероятно, разупорядочение оксида ванадия в отдельной фазе происходит по схемам:



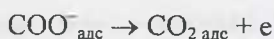
Пленки WO₃, полученные методом трафаретной печати, показали высокую чувствительность к оксидам азота (5 ppm) и оксиду серы (SO₂) (10 ppm) при температуре близкой к температуре фазового перехода. На пары

этилового спирта (100 ppm) электросопротивление изменялось незначительно. В присутствии бензальдегида (100 ppm) сопротивление не изменялось.

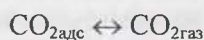
Пленки с содержанием 2–20 ат. % ванадия показывают более низкую чувствительность (100–400%) на присутствие NO₂ по сравнению с нелегированной пленкой WO₃ (4000–8000%). Легированные образцы имеют более высокую чувствительность к парам этилового спирта (300–1000%).

Наиболее высокая чувствительность получена для образцов, содержащих 2–4 ат. % ванадия. Была исследована чувствительность таких композиций к различным газам и парам органических веществ (NH₃, CO, диметилформамид, бензол, толуол, 1,4-диоксан, п-ксилол, декан). Основным интересом было сосредоточено на газах-восстановителях. Были получены и использовались газы со следующими концентрациями: CO – 20–10 000 ppm, аммиак – 1–160 ppm, бензол – 5–40 ppm, толуол – 1–12 ppm, 1,4-диоксан – 1–30 ppm, декан и этиловый спирт – 5–20 ppm.

CO – сильный восстановитель, его получали разложением муравьиной кислоты. Чистый газ в определенной пропорции смешивали с потоком воздуха и прокачивали через измерительную ячейку. Использовался также импульсный напуск – в поток воздуха вводился определенный объем смеси воздуха и CO. Взаимодействие поверхности полупроводникового оксида с газом-восстановителем CO можно описать уравнениями



или с решетчатым кислородом



В результате реакций снижается концентрация кислорода, адсорбированного на поверхности, и происходит делокализация электронов, что приводит к уменьшению электросопротивления на высокотемпературном участке, где преобладают носители *n*-типа, а на участке с *p*-проводимостью происходит повышение сопротивления. Наблюдалось большое время отклика (20–30 с) и восстановления (10–30 мин). Максимальная чувствительность (700%) отмечена при температуре 100°C.

Литература

1. Korolkoff N. O. Survey of toxic gas sensors and monitoring systems // *Solid State Technology*. – 1989. – № 32. – P. 49–64.
2. Penza M., Cassano G., Tortorella F., Zaccaria G. Classification of food, beverages and perfumes by WO₃ thin-film sensors array and pattern recognition techniques // *Sensor and Actuators*. – 2000. – В. 50. – P. 1–12.
3. Ling Z. et al. NO₂ sensitivity of a heterojunction sensor based on WO₃ and doped SnO₂ // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – № 23. – P. 1881–1891.
4. Tae Song Kim, Yong Bum Kim, Kwang Soo Yoo, Gi Suk Sung, Hyung Jin Jung. Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO₃ thin films as a n NO_x gas sensor // *Sensor and Actuators*. – 2000. – В. 62. – P. 102–108.
5. Yan Zhao, Zhong-Chao Feng, Yong Liang. Pulsed laser deposition of WO₃-base film for NO gas sensor // *Sensor and Actuators*. – 2000. – В. 66. – P. 171–173.