

СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ МЕЗОДЕФЕКТОВ

В.И. Кукуев, Е.А. Тутов, В.В. Чернышев

Методом электрохимического анодирования с последующей деформацией изгиба на определенный радиус получены пленки оксида тантала, содержащие протяженные мезодефекты – разломы. Определены зависимости средней ширины трещин и их средней концентрации от относительного удлинения. Исследовано изменение электрической емкости структуры при адсорбции и десорбции паров воды для образцов с различной величиной деформации. Полученные пленочные структуры с регулируемыми параметрами мезодефектов могут быть использованы в качестве чувствительного слоя, например, в сенсорах влажности.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей повышения чувствительности сенсорных структур является увеличение эффективной поверхности активного слоя, которое может быть достигнуто созданием развитой макроструктуры поверхности полупроводниковых металлоксидов. В работе [1] модификацию поверхности оксидных пленок производили методом плазмохимического травления, после которого свойства пленок менялись принципиальным образом вместе с существенным улучшением основных характеристик сенсоров (чувствительности, быстродействия, селективности).

В настоящей работе модификацию поверхности пленок оксида тантала осуществляли посредством неупругой деформации на растяжение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки оксида тантала толщиной до 400 нм получали методом электрохимического анодирования в борном электролите. Деформацию осуществляли посредством изгиба пленочной структуры на определенный радиус. По радиусу изгиба рассчитывали величину относительного удлинения E , %.

Частотную зависимость диэлектрических потерь (диапазон 12 Гц – 100 кГц) и емкость пленочной структуры изучали с помощью LCR-метра фирмы Goodwill, модель 819. При исследовании быстродействия и временной стабильности сенсорных слоев по отношению к адсорбции паров воды структуру быстро перемещали из ячейки с относительной влажностью $p/p_0 = 55\%$ в ячейку с $p/p_0 = 100\%$ и обратно. Для задания требуемых значений относительной влажности использовали стандартную методику с насыщенными растворами солей [2]. Все измерения проводили при температуре 295 К.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2009

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На поверхности деформируемой сплошной пленки оксида тантала формировались протяженные мезодефекты – разломы, расположенные упорядоченным образом. Дефекты имели вид системы параллельных друг относительно друга трещин, расположенных перпендикулярно направлению деформации (рисунок 1).

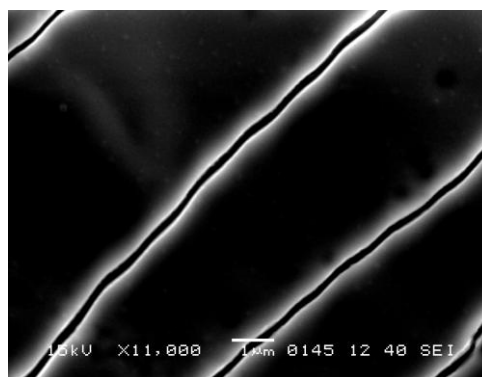


Рисунок 1. Микрофотография поверхности пленки оксида тантала при относительной деформации на растяжение $E=1,8\%$

Расстояние между разломами, а также их размер зависят от величины относительной деформации растяжения E . С возрастанием величины E количество разломов, проходящихся на единицу длины, увеличивалось от 120 мм^{-1} до 220 мм^{-1} . Зависимость представляет собой кривую с насыщением, которое имеет место при величине относительного удлинения 2-3 %. Средняя ширина мезодефектов имеет почти линейную зависимость во всем интервале изменений относительной деформации. При этом средняя ширина разлома увеличивается от 100 до 250 нм при увеличении деформации от 1 до 5 %.

Образование мезодефектов существенным образом влияет на емкостные характеристики конденсаторной структуры металл-диэлектрик-металл. Наряду с другими параметрами емкость определяется значением диэлектрической проницаемости исследуемого материала.

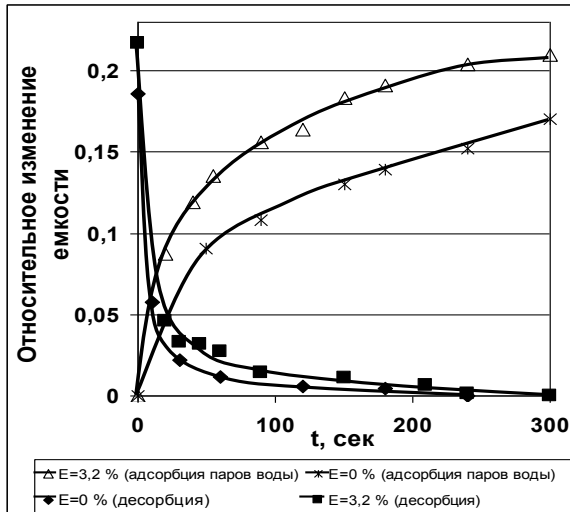


Рисунок 2. Относительное изменение емкости во времени для образцов с различной величиной деформации при адсорбции и десорбции паров воды (частота измерительного сигнала 100 Гц, напряжение 0,5 В)

Возрастание емкости с течением времени отражает содержание воды в пленке оксида тантала и находит свое объяснение в рамках модели капиллярной конденсации, когда по мере роста адсорбции воды стенки разломов в пленке покрываются моно-, а затем полимолекулярным слоем адсорбата с большим значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 25$ для Ta_2O_5 ; $\epsilon = 81$ для H_2O).

Адсорбционно-десорбционная способность сенсорного слоя из анодного оксида тантала различна для образцов с разной величиной деформации и зависит от концентрации разломов и их ширины. Наибольшее относительное изменение емкости было получено на образцах с относительным удлинением от 3 до 3,5 % (рисунок 2), что в общем совпадает с характером изменения концентрации разломов от величины деформации пленки, который, как уже отмечалось, имеет вид кривой с насыщением именно при таких значениях E.

Кинетика отклика пленочной структуры на изменение относительной влажности воздуха в диапазоне 55% – 100% обнаруживает двухстадийный характер. Быстрая реакция связана с адсорбцией/десорбцией паров во-

ды на доступной поверхности оксида тантала, а замедление определяется диффузионным переносом молекул воды в объеме оксида под затворным электродом [3]. Циклическое изменение относительной влажности слабо сказывается на величине электрической емкости структуры, что демонстрирует удовлетворительную временную стабильность характеристик сенсорного слоя (рисунок 3).

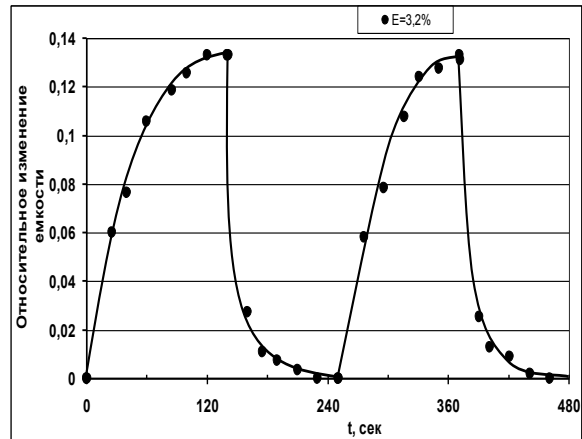


Рисунок 3. Кинетика относительного изменения емкости со временем при адсорбции/десорбции паров воды (плёночную структуру быстро перемещали из ячейки с $p/p_0 = 55\%$ в ячейку с $p/p_0 = 100\%$ и обратно, $f=100$ Гц, $U=0,5$ В)

В работе исследовали также частотную зависимость емкости и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ для образцов с различной величиной деформации. Особенностью диэлектрических свойств материала пленок анодного оксида тантала на звуковых частотах являлось постоянство $\tan\delta$. Присутствие трещин в пленке проявлялось в повышении потерь. Наблюдалось также возрастание потерь при низких частотах. Уменьшение емкости с ростом частоты измерительного сигнала обусловлено высоким временем перезарядки межфазных границ в пленочной структуре, содержащей сорбированную воду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деформация оксидной пленки Ta_2O_5 на растяжение позволяет создать структуру с упорядоченным расположением мезодефектов. Образование таких дефектов – разломов, представляющих собой систему параллельных друг относительно друга трещин, расположенных перпендикулярно направлению деформации – позволяет улучшить сенсорные характеристики анодной оксидной пленки Ta_2O_5 по отношению к парам воды.

Лучшие характеристики в отношении величины изменения емкости и быстродействия достигаются на структурах с относительной деформацией 3-3,5 %, когда линейная концентрация разломов составляет величину порядка 200 мм^{-1} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукуев В.И., Рембеза Е.С., Домашевская Э.П. // Перспективные материалы. – 2000. - №3. – С.42-48.
2. Виглеб Г. Датчики – М.: Мир, 1990. – 196 с.
3. Е.А. Тутов и др. // ЖТФ. – 2005. – Т.75, вып.8. – С. 85–89.

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

Н.В. Борисова, Л.И. Шурыгина, А.И. Мохов, Г.О. Еремеева

Спектрофотометрическим методом исследованы закономерности процессов, протекающих в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины (подвергнутых предварительной активации) в зависимости от температуры и времени теплового воздействия. Установлено, что скорость термического превращения слоев MoO_3 возрастает при увеличении температуры и уменьшении толщины образцов. Предложена модель термического превращения в слоях MoO_3 , включающая формирование центра - анионной вакансии с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$, его преобразование в центр $[(e V_a)^{++} e]$ при захвате второго электрона, термическую ионизацию $[(e V_a)^{++} e]$ - центра, сопровождающуюся переходом электронов в зону проводимости и взаимодействием с Mo^{6+} .

ВВЕДЕНИЕ

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI). Оксид молибдена (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1-8]. MoO_3 используется для получения молибдена (его сплавов, многих других соединений молибдена, применяется как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка, риформинг), он добавляется в качестве присадки к моторным маслам. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метан-содержащих газовых смесей (в различных газовых композициях) с достаточно высоким выходом метанола,

формальдегида, CO, CO_2 . Устройства на основе оксида молибдена (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [5, 7], электрохромных зеркал или светоперепределяющих фильтров, сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [4]. Основными регулирующими (регистрирующими) элементами в этих устройствах являются тонкие слои (пленки) оксида молибдена (VI). Известно также, что оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки [9, 10]. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на оптические свойства пленок оксида молибдена (VI) ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования оптических свойств наноразмерных слоев оксида молибдена (VI).

В настоящей работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины (подвергнутых предварительной активации) в зависимо-