

11;12

Детектирование диоксида азота аморфными пленками триоксида вольфрама

© Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, А.Ю. Андрюков

Воронежский государственный университет

Поступило в Редакцию 26 мая 1999 г.

Приводятся данные о хороших "сенсорных" свойствах аморфной трехокси вольфрама при адсорбции NO_2 . Сопротивление пленки WO_3 заметно меняется за счет связывания молекулами NO_2 электронов полупроводника.

Оксиды азота NO_x являются одним из наиболее токсичных компонентов промышленных выбросов и выхлопных газов транспортных средств. В решении задачи контроля за их концентрацией в атмосфере, альтернативной хемоллюминесцентной технике, являются полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры.

Аморфные пленки триоксида вольфрама $\alpha\text{-WO}_3$ отличаются высокой пористостью. Развитая внутренняя поверхность дает возможность различных функциональных приложений этого материала и структур на его основе, в частности в физических и химических сенсорах [1,2]. Обратимое образование водородно-вольфрамовых бронз H_xWO_3 при диссоциативной абсорбции водорода, аммиака, спиртов лежит в основе объемного механизма чувствительности этого материала к донорным газам [3]. Напротив, для газов-акцепторов характерен поверхностный механизм взаимодействия с WO_3 (за исключением кислорода). Здесь наибольшие ожидания связываются с высокой чувствительностью триоксида вольфрама к оксидам азота [4], хотя для аморфных пленок этот процесс не исследован.

Аморфные пленки триоксида вольфрама получали вакуумной конденсацией термически испаренного порошка WO_3 на диэлектрическую подложку, снабженную платиновым нагревателем и терморезистором для задания и контроля требуемой температуры сенсора. Толщина пленки составляла 50–500 nm, характерный размер микрокристаллитов ~ 1 nm. В зависимости от условий проведения процесса конденсации

можно получать слои с различной степенью структурного упорядочения и анионного дефицита [5–7]. Вариация этих условий (в частности, температуры подложки) позволяет управлять величиной активной поверхности пленки и, следовательно, чувствительностью ее электропроводности к молекулам газа — адсорбата (NO_2). Концентрацию NO_2 в потоке воздуха меняли в пределах 0–6 ppm, температура сенсора составляла 300–600 К.

Механизм взаимодействия NO_2 и $a\text{-WO}_3$ обычный для акцепторного газа и полупроводника n -типа [8]; n -тип проводимости триоксида вольфрама обусловлен многовалентностью катиона вольфрама и нестехиометричностью состава пленки. Ионы W^{5+} и W^{4+} с одним и двумя избыточными электронами соответственно являются донорами в решетке W^{6+} :



Когда электроотрицательные молекулы NO_2 (а также NO [9]) достигают поверхности полупроводника, они захватывают электрон из зоны проводимости и, таким образом, хемосорбируются на поверхности. При дальнейшей адсорбции поверхность заряжается отрицательно, а в объеме полупроводника образуется слой с относительным положительным зарядом. В результате адсорбции энергетические уровни полупроводника изгибаются вверх, и поверхностный слой обедняется свободными носителями (рис. 1).

Толщина области пространственного заряда L связана с концентрацией доноров N и высотой потенциального барьера U_s выражением $L = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0U_s}{qN}}$, где ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника [8]. Так как полупроводниковая пленка обладает значительным сопротивлением и малой толщиной, область пространственного заряда может распространяться на всю толщину образца, т.е. до подложки. Высокая диэлектрическая проницаемость триоксида вольфрама [5] только способствует этому, и в результате сопротивление пленки должно существенно возрасти. Аналогичное поведение наблюдается и для другого известного полупроводника n -типа, активно изучаемого в качестве сенсора оксидов азота, а именно SnO_2 [10,11].

В работе [12] сообщалось об аномальной реакции роста проводимости триоксида вольфрама при адсорбции NO , но свои наблюдения авторы оставили без объяснения.

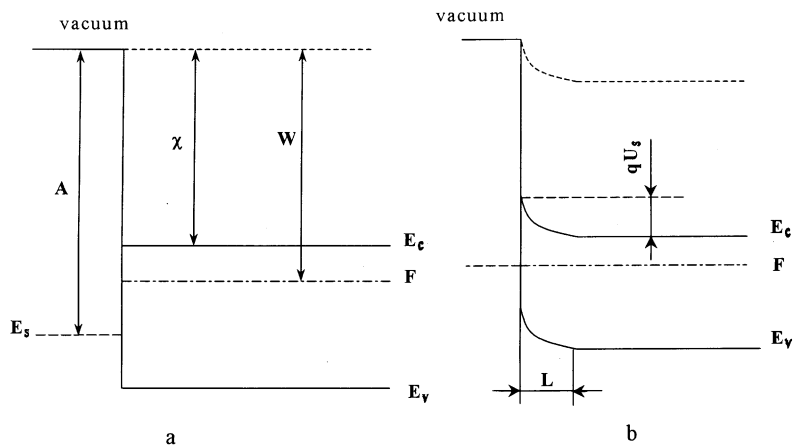


Рис. 1. Состояние поверхности α - WO_3 до хемосорбции (а) и после хемосорбции (б) акцепторных молекул NO_2 : A — сродство к электрону молекулы NO_2 , χ — сродство к электрону WO_3 , W — работа выхода электрона из WO_3 , F — уровень Ферми, E_s — адсорбционный уровень, E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны, U_s — величина потенциального барьера, L — ширина обедненной области.

Зависимость относительного изменения сопротивления пленки α - WO_3 от концентрации NO_2 для различных температур сенсора приведена на рис. 2. Для пленки триоксида вольфрама, конденсация которой проводилась при температуре подложки 600 К, сопротивление увеличивается в 2.5 раза, достигая насыщения при 2 ppm NO_2 в воздухе (рис. 2, б). Для более разупорядоченных пленок (рис. 2, а) сопротивление возрастает в 3.5 раза без насыщения при 6 ppm NO_2 . Отметим, что пленки триоксида вольфрама, конденсация или кратковременный отжиг проводятся при температурах не выше 600 К, остаются рентгено- и электроноаморфными [5], однако переход к термодинамически более стабильному состоянию несомненно сопровождается некоторым структурным упорядочением, фиксируемым, в частности, рентгеноспектроскопическими методами [6].

Оптимальная температура сенсора составляет 500 К. При более низких температурах чувствительность и кинетические характеристики сен-

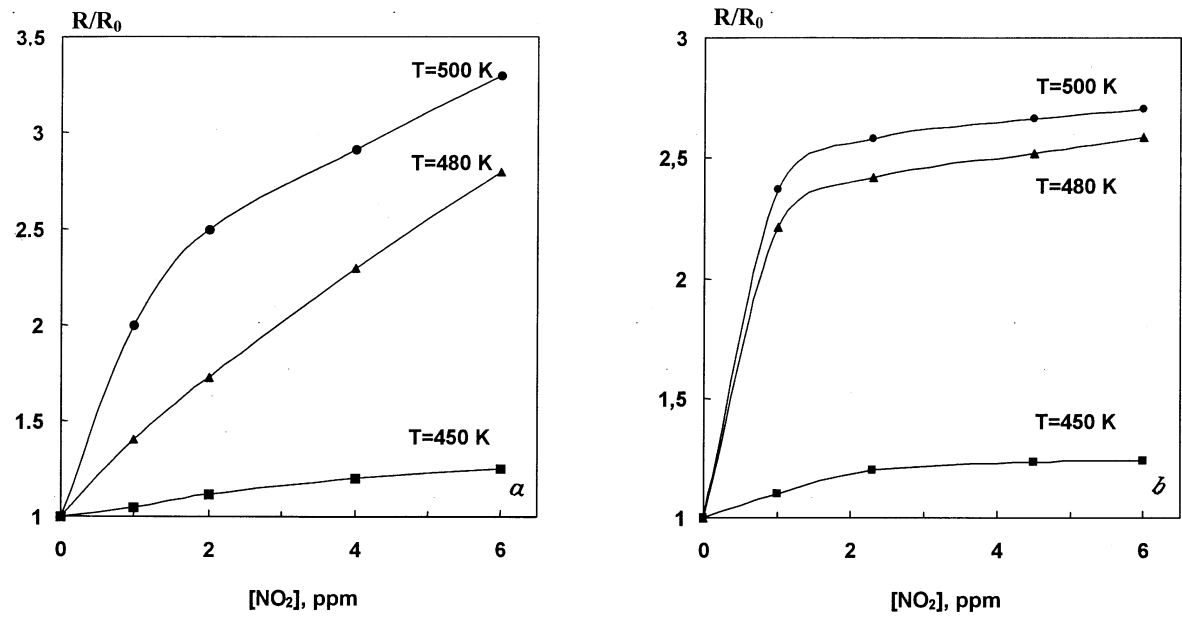


Рис. 2. Концентрационная зависимость отклика сенсора на NO_2 для различных рабочих температур: *a* — для пленки $\alpha-WO_3$, конденсация которой проводилась без нагрева подложки; *b* — для пленки $\alpha-WO_3$, конденсация которой проводилась при температуре подложки 600 К.

сера снижаются, а при более высоких происходит активное доокисление нестехиометрического триоксида вольфрама атмосферным кислородом, сопровождающееся резким ростом сопротивления пленки [3].

В отличие от объемного механизма диссоциативной сорбции водорода и водородсодержащих газов-доноров (NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), приводящего к появлению фазы водородно-вольфрамовой бронзы H_xWO_3 [3], сорбция акцепторного газа NO_2 имеет поверхностный механизм, для которого характерно насыщение чувствительности при концентрации порядка 10 ppm [9]. Это свидетельствует об отсутствии при таких температурах подвижных электрически активных продуктов взаимодействия диоксида азота с пленкой $\alpha\text{-WO}_3$, способных проникать в объем триоксида вольфрама.

Таким образом, в работе исследованы температурная и концентрационная зависимости электропроводности аморфных пленок триоксида вольфрама при поверхностной хемосорбции диоксида азота. Сенсор на основе нелегированных пленок $\alpha\text{-WO}_3$ продемонстрировал реакцию на NO_2 при концентрациях на уровне единиц ppm и меньше при температуре 500 К. Показана возможность управления чувствительностью сенсора вариацией степени структурного упорядочения $\alpha\text{-WO}_3$.

Список литературы

- [1] *Tutov E.A., Baev A.A., Ryabtsev S.V., Tadeev A.V.* // Thin Solid Films. 1997. V. 296. P. 184–187.
- [2] *Тутов Е.А., Рябцев С.В., Бормонтов Е.Н.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 12. С. 7–13.
- [3] *Тутов Е.А., Рябцев С.В., Андрюков А.Ю., Арсенов А.В.* (направлена в ЖТФ).
- [4] *Akiyama M., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N.* // Chemistry Letters. 1991. V. 10. P. 1611–1614.
- [5] *Кужуев В.И., Тутов Е.А., Домашевская Э.П. и др.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 10. С. 1957–1961.
- [6] *Кужуев В., Тутов Е.А., Лесовой М.В. и др.* // Поверхность. Физ., хим., мех. 1988. № 11. С. 87–92.
- [7] *Тутов Е.А., Кужуев В.И., Баев А.А. и др.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. № 7. С. 117–124.
- [8] *Бутурлин А.И., Габузян Т.А., Голованов Н.А. и др.* // Зарубежная электронная техника. 1983. № 10. С. 3–39.

- [9] *Tomchenko A.A., Khatko V.V.* // Proc 11th Europ. Conf. on Solid State Transducers. Warsaw, Poland, 1997. V. 1. 1P1-1. P. 79-82.
- [10] *Williams G., Coles G.S.V.* // Sensors and Actuators B. 1993. V. I. N 15-16. P. 349-353.
- [11] *Gutierrez F.J., Ares L., Robla J.I.* et al. // Sensors and Actuators B. 1993. V. I. N 15-16. P. 354-356.
- [12] *Solis J.L., Lantto V.* // Proc. 11th Europ. Conf. on Solid State Transducers. Warsaw, Poland, 1997. V. 1. 1P2.4. P. 199-202.