

Влияние золота на свойства сенсоров диоксида азота на основе тонких пленок WO_3

© О.В. Анисимов[†], В.И. Гаман*, Н.К. Максимова, Ю.П. Найден*, В.А. Новиков*,
Е.Ю. Севастьянов, Ф.В. Рудов*, Е.В. Черников

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете,
634050 Томск, Россия

*Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

(Получена 28 мая 2009 г. Принята к печати 8 июля 2009 г.)

Исследованы микроструктура и свойства легированных золотом тонких пленок WO_3 ($WO_3:Au$) до и после напыления на их поверхность дисперсного слоя Au. Установлено, что в слоях $WO_3:Au$ появляется фаза $\gamma-WO_{2.72}$ и существенно увеличивается проводимость пленок. Напыление дисперсного слоя золота способствует возрастанию отклика сенсоров на воздействие NO_2 в несколько раз. В предположении о наличии в пленках мостиков проводимости между кристаллитами WO_3 получены аналитические выражения для концентрационных и временных зависимостей отклика сенсоров при воздействии диоксида азота. Анализ экспериментальных данных с помощью этих выражений позволил определить значения энергий активации процессов адсорбции и десорбции молекул NO_2 на поверхность $WO_3:Au$, а также теплоту адсорбции.

1. Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку резистивных сенсоров следовых концентраций оксидов азота на основе металлооксидных полупроводников. Одними из наиболее перспективных материалов являются тонкие нанокристаллические пленки триоксида вольфрама, которые отличаются низкой чувствительностью к восстановительным газам (CO , H_2 , CH_4 и др.) и могут обеспечить селективность детектирования NO_2 и NO в атмосфере. Характеристики сенсоров в значительной степени определяются микроструктурой пленок. В ряде работ [1–3] показано, что увеличение отклика на оксиды азота достигается при легировании пленок WO_3 золотом, причем важную роль играет концентрация золота в полупроводнике. Вопрос о механизме влияния Au на свойства пленок в литературе не обсуждается.

Данная работа посвящена изучению влияния легирования золотом на микроструктуру, фазовый состав тонких (~ 100 нм) пленок WO_3 , а также на электрические свойства и газочувствительность сенсоров NO_2 на их основе. В результате анализа полученных экспериментальных данных предложена физическая модель сенсора.

2. Методика эксперимента

Пленки $WO_3:Au$ получали в магнетроне A-500 (Edwards) распылением мозаичных мишеней, на поверхности которых были закреплены кусочки золота. В случае реактивного магнетронного распыления на постоянном токе (direct current sputtering, DCS) использовали металлическую мишень W (99.95%) (образцы серии (i)), в случае высокочастотного магнетронного распыления (RFS) — оксидную мишень WO_3 (99.9%)

(образцы серии (ii)). Подложками служили пластины сапфира толщиной 150 мкм, температура которых при напылении поддерживалась на уровне комнатной. Контакты к слоям WO_3 и нагреватель на обратной стороне подложки формировали напылением платины с последующей фотолитографической гравировкой до нанесения пленок триоксида вольфрама. Все изготовленные пластины подвергали стабилизирующему отжигу в атмосфере при 773 К в течение 4 ч. Сенсоры размером 1.5×1.5 мм (с площадью чувствительного слоя 0.8×0.6 мм) собирали в корпуса ТО-8.

После измерения характеристик образцов $WO_3:Au$ на поверхность чувствительных элементов дополнительно методом DCS напыляли дисперсные слои золота (для этих образцов введем обозначение $Au/WO_3:Au$). Затем проводили повторные исследования свойств сенсоров.

Для измерений газочувствительных характеристик сенсор помещали в кварцевую камеру объемом 1 л. Через камеру прокачивали лабораторный воздух, затем ее герметизировали. Необходимый состав газовой смеси создавали путем введения в измерительную камеру определенной порции NO_2 с помощью шприца-дозатора. Измерение концентрационной зависимости проводимости сенсоров осуществляли путем многократного добавления необходимого количества газа. При этом газовая смесь в камере непрерывно перемешивалась вентилятором. Значения проводимости сенсоров в чистом воздухе (G_0) и в газовой смеси (G_1) измеряли с помощью автоматизированного стенда, обеспечивающего возможность установления и стабилизации рабочей температуры в диапазоне 300–700 К, а также позволяющего регистрировать проводимость через каждые 1–2 с. За адсорбционный отклик принимали отношение G_0/G_1 , где G_1 — стационарное значение проводимости в газовой смеси.

[†] E-mail: anisimov@senseria.ru

Фазовый состав и микроструктуру тонких пленок $WO_3: Au$ контролировали методами рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) на специально изготовленных образцах размером 1×1 см. Методом атомно-силовой микроскопии изучали микроморфологию поверхности пленок в малогабаритных сенсорах.

3. Структура пленок $WO_3: Au$

Исследования показали, что полученные методом DSC пленки чистого триоксида вольфрама WO_3 (i) имеют желтый цвет и, согласно данным XRD, содержат кристаллиты орторомбической фазы $\beta-WO_3$ с размерами $d_\beta = 30-50$ нм. Введение примеси Au приводит к изменению цвета пленок до синего и синефиолетового. Согласно литературным данным [4], такие цвета характерны для оксидов вольфрама с пониженной стехиометрией — $WO_{2.9}$ и $WO_{2.72}$. О существенном отличии фазового состава пленок $WO_3: Au$ свидетельствуют и спектры рентгеновской дифракции, результаты анализа которых представлены в табл. 1. В таблице приведены сведения о размерах зерна d_g , определенных из двухмерных изображений поверхности пленок, полученных методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и атомно-силовой микроскопии (AFM).

Можно видеть, что в легированных золотом пленках присутствует моноклиная фаза $\gamma-WO_{2.72}$, содержание которой составляет 58.7 и 26 об% в образцах серий (i) и (ii) соответственно. В пленках из серии (i), полученных распылением на постоянном токе мишени $W + Au$, все методы анализа поверхности регистрируют наличие нано- и микрокристаллов, размеры которых лежат в диапазоне от 15 до 400 нм (табл. 1). В процессе высокоча-

Таблица 1. Фазовый состав и размеры кристаллитов в пленках WO_3 (i) без добавления Au и в легированных золотом образцах $WO_3: Au$ из серий (i) и (ii) по данным XRD, AFM и SEM

Тип сенсора	Фазовый состав (XRD)	Содержание фаз, % (XRD)	Размер кристаллитов d_g , нм	
			данные XRD	данные SEM и AFM
WO_3 (i)	$\beta-WO_3$	~ 100	30–50	30–70
$WO_3: Au$ (i)	$\beta-WO_3$	41.2	> 400	15–400
	$\alpha-WO_3$	< 0.1	–	
	$\gamma-WO_{2.72}$	58.7	15	
	Au	0.1	15	
$WO_3: Au$ (ii)	$\beta-WO_3$	71.8	24	15–30
	$\alpha-WO_3$	1.5	11	
	$\gamma-WO_{2.72}$	26	37	
	Au	0.7	9	

Таблица 2. Типичные значения параметров R_0 и G_0/G_1 сенсоров на основе пленок WO_3 , $WO_3: Au$ и $Au/WO_3: Au$ из различных серий при рабочей температуре $T = 503$ K и концентрации NO_2 0.9 ppm

Тип сенсора	R_0 , МОм	G_0/G_1
WO_3 (i)	30–40	3–5
$WO_3: Au$ (i)	1.6	16
$Au/WO_3: Au$ (i)	0.8	52
$WO_3: Au$ (ii)	2.4	76
$Au/WO_3: Au$ (ii)	1.2	210

стотного магнетронного распыления мишени $WO_3 + Au$ (серия (ii)) формируются нанокристаллические слои, для которых по всем данным $d_g = 15-40$ нм. Примесь золота сегрегирует на поверхности с образованием наноразмерных частиц (9–15 нм), которые на снимках, полученных методом SEM, видны в виде участков с резко отличающимся контрастом.

4. Электрические и газочувствительные свойства сенсоров

4.1. Результаты эксперимента

Не легированные золотом пленки WO_3 характеризуются очень высокими значениями сопротивления ($R_0 \geq 30-50$ МОм). Этот факт затрудняет использование таких пленок в качестве чувствительных элементов сенсора. Легирование золотом приводит к снижению сопротивления пленок до 1–3 МОм и увеличению отклика на NO_2 (табл. 2). Наиболее существенный рост отклика сенсоров наблюдается после напыления дисперсного слоя Au, причем максимально высокий отклик на низкие концентрации NO_2 характерен для пленок $Au/WO_3: Au$ (ii) с малыми размерами кристаллитов (табл. 1 и 2).

Далее рассмотрим результаты эксперимента для трех типичных сенсоров, в которых пленки WO_3 изготовлены методом DCS и легированы золотом. На поверхность пленки WO_3 в сенсоре 1 слой золота не напылялся. Сенсор 2 получен допылением дисперсного слоя Au на чувствительный элемент сенсора 1. Сенсор 3 также имел слой золота на поверхности триоксида вольфрама.

Кривые, изображающие температурные зависимости G_0 исследованных сенсоров, проходят через максимум при некоторой температуре T_{max} (рис. 1), причем величина T_{max} зависит от режима повышения температуры и предшествующих термообработок. Кроме того, наблюдается гистерезис зависимостей $G_0(T)$, измеренных вначале при нагреве (кривая 1), а затем при охлаждении образцов (кривая 2).

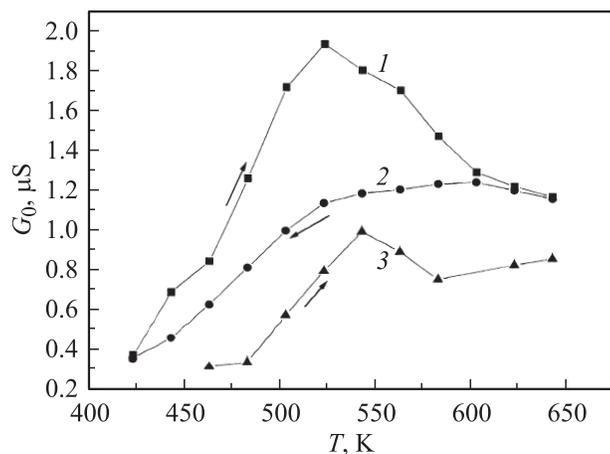


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости в чистом воздухе сенсора 2 (1,2) и сенсора 3 (3). 1 — нагрев, 2 — охлаждение образца.

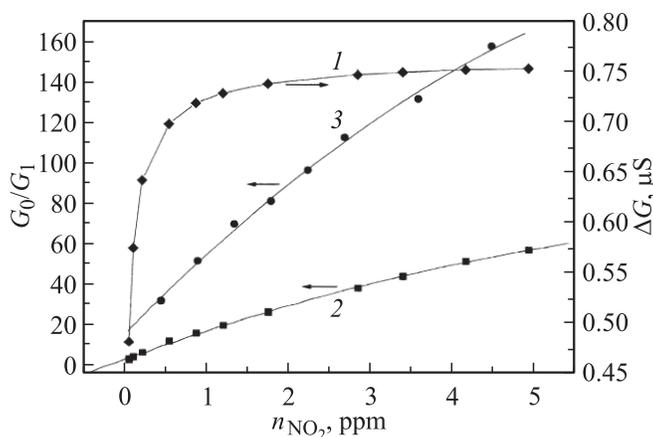


Рис. 2. Зависимости ΔG (1) и G_0/G_1 (2,3) от концентрации NO₂. 1, 2 — сенсор 1, 3 — сенсор 2. $T = 503$ К.

Напыление дисперсного слоя золота на поверхность WO₃:Au не приводит к заметному изменению проводимости сенсора, но существенно повышает отклик сенсора G_0/G_1 (рис. 2, кривые 2 и 3). Оба параметра, G_0/G_1 и $\Delta G = G_0 - G_1$, характеризующие реакцию сенсора на появление диоксида азота в газовой смеси, увеличиваются с ростом концентрации NO₂ (n_{NO_2}) по сублинейному закону (рис. 2), при этом для сенсора 1 при $T = 503$ К и изменении n_{NO_2} от 0.055 до 11.5 ppm $\Delta G/G_0$ возрастает от 0.628 до 0.983. Для сенсора 2 повышение n_{NO_2} от 0.45 до 5.4 ppm приводит к увеличению $\Delta G/G_0$ от 0.967 до 0.995. Таким образом, в области сравнительно высоких значений n_{NO_2} , до которых измерительная аппаратура позволяет определять сопротивление сенсора, ΔG практически равняется G_0 .

Исследования временной зависимости проводимости сенсора после введения NO₂ в измерительную камеру показали, что стационарное значение G_1 устанавливается в течение нескольких сотен секунд, причем время t_s

установления стационарных значений $G_1(t)$ уменьшается по мере повышения температуры сенсора. Например, для сенсора 3 при повышении T от 423 до 623 К t_s снижается от 400 до 100 с. Процесс установления стационарных значений $G_1(t)$ можно условно разделить на две фазы. В течение первой фазы, которая длится примерно 50–70 с, скорость изменения $G_1(t)$ велика и в конце изменение проводимости $\Delta G_1(t)$ достигает значения, близкого к 0.90–0.98 от стационарной величины. В течение второй фазы $G_1(t)$ медленно приближается к стационарному значению.

4.2. Теория

С учетом результатов исследования фазового состава и микроструктуры пленок триоксида вольфрама электрические и газочувствительные свойства сенсоров можно объяснить, используя физическую модель, предложенную для сенсоров водорода на основе диоксида олова [5,6]. В соответствии с этой моделью будем считать, что пленка триоксида вольфрама содержит микроструктуры WO₃, которые соединяются между собой узкими перешейками или мостиками проводимости из того же вещества. При контакте сенсора с воздухом в приповерхностном слое зерен WO₃ и мостиков проводимости за счет адсорбции атомов и молекул кислорода формируется область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная электронами.

Для проводимости такого сенсора в газовой смеси, содержащей кислород, получено следующее выражение [6]:

$$G_0 = G_{0M}(1 - 2d_0/d_M), \quad (1)$$

где

$$G_{0M} = Be\mu_n n_0 \quad (2)$$

— максимально возможная проводимость пленки WO₃, которая реализуется при ширине ОПЗ, равной нулю; B — константа, величина которой определяется геометрическими размерами пленки, кристаллитов и мостиков проводимости; e — заряд электрона; μ_n и n_0 — подвижность и концентрация электронов соответственно; $d_0 = N_i/N_d$ — ширина ОПЗ, N_i — поверхностная плотность ионов кислорода (O₂⁻, O⁻), N_d — концентрация донорной примеси; d_M — толщина мостиков проводимости. Отметим, что при наличии глубокой донорной примеси в ОПЗ возможно неравенство $N_d > n_0$.

При появлении в газовой смеси диоксида азота молекулы NO₂ хемосорбируются на поверхности сенсора, захватывая электроны из зоны проводимости WO₃. При этом плотность отрицательного заряда на поверхности пленки триоксида вольфрама и ширина ОПЗ увеличиваются, а проводимость сенсора уменьшается. С учетом этого проводимость сенсора при наличии в газовой смеси NO₂ можно записать в виде

$$G_1 = G_{0M} \left[1 - \frac{2(N_i + N_N)}{N_d d_M} \right], \quad (3)$$

где N_N — поверхностная плотность ионов NO_2^- . Изменение проводимости сенсора за счет хемосорбции молекул NO_2 есть

$$\Delta G = G_{0M} \frac{2N_N}{N_d d_M}. \quad (4)$$

Из решения кинетического уравнения для адсорбции в нестационарном случае следует, что [6,7]

$$N_N(t) = \frac{N_s \eta n_{\text{NO}_2}}{1 + \eta n_{\text{NO}_2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \right], \quad (5)$$

где N_s — плотность центров адсорбции для молекул NO_2 ,

$$\eta = (\alpha/\nu)kT \exp(\Delta E/kT); \quad (6)$$

$\alpha = K_0 S_M / \sqrt{2\pi M k T}$, K_0 — вероятность безактивационной адсорбции, S_M — эффективная площадь адсорбированной молекулы, M — ее масса, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ν — частота собственных колебаний адсорбированной молекулы, $\Delta E = E_d - E_a$ — теплота адсорбции, E_d и E_a — энергии активации процессов десорбции и адсорбции;

$$\tau_a = \frac{\exp(E_d/kT)}{\nu(1 + \eta n_{\text{NO}_2})} \quad (7)$$

— время релаксации процесса адсорбции молекул NO_2 .

Подставляя выражение (5) в (4), получим

$$\Delta G(t) = \Delta G \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \right], \quad (8)$$

где

$$\Delta G = G_{0M} \frac{2N_s \eta n_{\text{NO}_2}}{N_d d_M (1 + \eta n_{\text{NO}_2})} \quad (9)$$

— изменение проводимости сенсора в стационарном случае (при $t \rightarrow \infty$). В области достаточно высоких концентраций диоксида азота, при которых $\eta n_{\text{NO}_2} \gg 1$, все мостики проводимости в пленке WO_3 перекрываются ОПЗ и G_1 становится равным нулю. Следовательно, максимально возможное изменение проводимости сенсора в соответствии с выражением (9) составляет $\Delta G_M = G_{0M} 2N_s / N_d d_M = G_0$. С учетом этого из формулы (9) можно получить следующее выражение для отклика:

$$G_0/G_1 = \eta n_{\text{NO}_2} + 1. \quad (10)$$

Отсюда следует, что относительное изменение проводимости или сопротивления сенсора описывается выражением

$$\Delta G/G_1 = \Delta R/R_0 = \eta n_{\text{NO}_2}, \quad (11)$$

где $\Delta R = R_1 - R_0$, $R_1 = G_1^{-1}$, $R_0 = G_0^{-1}$.

4.3. Обсуждение результатов эксперимента

Значительное повышение G_0 при введении золота в объем пленок WO_3 свидетельствует об увеличении n_0 и N_d (см. формулы (1) и (2)). В ряде публикаций утверждается, что роль доноров в пленках WO_3 выполняют вакансии кислорода [8], а золото является каталитически активным металлом, введение которого в небольших количествах ($\leq 1\%$) вызывает увеличение отклика сенсора на воздействие NO_2 [3]. С этой точки зрения можно предположить, что повышение G_0 после легирования пленки WO_3 золотом обусловлено увеличением концентрации вакансий кислорода за счет появления оксида вольфрама с пониженной стехиометрией (табл. 1).

Дать однозначную трактовку температурной зависимости G_0 (рис. 1) не представляется возможным, так как она определяется тремя независимыми параметрами: $n_0(T)$, $\mu_n(T)$ и $N_i(T)$ (см. (1) и (2)). При повышении или понижении температуры сенсора $n_0(T)$ и $\mu_n(T)$ изменяются практически мгновенно, а время установления стационарных значений $N_i(T)$ и $d_0(T)$ зависит от скорости протекания процессов адсорбции и десорбции ионов кислорода. Наличие гистерезиса на температурной зависимости G_0 свидетельствует о малых скоростях этих процессов.

Рост G_0 по мере повышения температуры сенсора при $T < T_{\max}$ можно объяснить как увеличением $n_0(T)$, так и уменьшением $N_i(T)$. В соответствии с имеющимися данными для пленок SnO_2 [9], при увеличении температуры от 373 до 573 К наблюдается резкое снижение $N_{\text{O}_2^-}$. Напротив, $N_{\text{O}_2^-}$ плавно увеличивается при нагреве от 423 до 773 К. Минимум $N_i = N_{\text{O}_2^-} + N_{\text{O}^-}$ примерно соответствует температуре $T_{\min} = 500$ К. Весьма вероятно, что механизм адсорбции кислорода на поверхности пленок SnO_2 и WO_3 одинаков и значения T_{\min} для этих полупроводников близки. С учетом этого можно утверждать, что для сенсоров на основе WO_3 максимальное значение G_0 наблюдается примерно при температуре, соответствующей минимальной плотности отрицательного заряда на поверхности, т.е. $T_{\max} \approx T_{\min}$. Более корректное обоснование значения T_{\max} можно было бы представить, зная температурные зависимости n_0 и μ_n для триоксида вольфрама.

В результате специально проведенных исследований установлено, что уровень влажности воздуха оказывает слабое влияние на электрические и газочувствительные свойства сенсора. Поэтому здесь не рассматривается роль гидроксильных групп в определении температурной зависимости G_0 .

Наличие гистерезиса на температурной зависимости G_0 (рис. 1, кривая 2), который описан и в ряде других работ [8], обусловлено малой скоростью десорбции ионов O^- при понижении температуры от 683 до 423 К.

Как уже отмечалось выше, зависимости ΔG и G_0/G_1 от n_{NO_2} являются сублинейными. Из выражений (9) и (10) видно, что такие зависимости могут реализовываться, если параметр η убывает при увеличении n_{NO_2} .

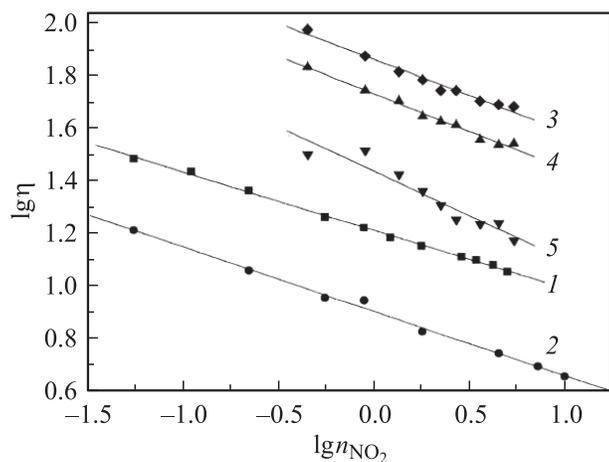


Рис. 3. Зависимости параметра η от концентрации диоксида азота для сенсоров 1 (1,2) и 2 (3–5). T , К: 1,4 — 503; 2,5 — 523; 3 — 448.

Обработка экспериментальных данных показала, что $\eta = \Delta G / (G_1 n_{\text{NO}_2}) \propto n_{\text{NO}_2}^{-l}$, где для сенсора 2 $l = 0.3$ в интервале температур от 463 до 523 К. Линейная зависимость $\lg \eta$ от $\lg n_{\text{NO}_2}$ соблюдается в широком интервале концентраций диоксида азота (рис. 3). Для сенсоров 1 и 3 $l \approx 0.23$. Таким образом, относительное изменение проводимости (см. (11)) $\Delta G / G_1 \propto n_{\text{NO}_2}^m$, где $m = 0.7-0.77$.

В соответствии с выражением (6) снижение η при увеличении n_{NO_2} и $T = \text{const}$ может быть обусловлено только уменьшением теплоты адсорбции ΔE . Отсюда следует, что в области малых концентраций диоксида азота молекулы NO₂ заполняют адсорбционные центры с максимально возможными значениями ΔE , для которых вероятность десорбции минимальна. По мере увеличения n_{NO_2} заполняются центры с более низкими значениями ΔE . На возможность уменьшения ΔE с ростом степени заполнения адсорбционных центров указывается, например, в работе [7].

При допылении золота на поверхность пленки WO₃ сенсора 1 параметр η при $T = \text{const}$ увеличивается примерно в 3 раза (рис. 3, кривые 4 и 1, 5 и 2). Такое изменение η может быть вызвано увеличением теплоты адсорбции. Вычисления показали, что разность теплот адсорбции при наличии дисперсного слоя Au и без него $\Delta E_{\text{Au}} - \Delta E = kT \ln(\eta_{\text{Au}}/\eta) = 0.047 \text{ эВ}$ при 503 К и $n_{\text{NO}_2} = 1.8 \text{ ppm}$, а при 523 К эта величина составляет 0.056 эВ. Такие же результаты получены и при $n_{\text{NO}_2} = 4.5 \text{ ppm}$.

В температурной зависимости $\Delta G / G_1$, а следовательно, и параметра η наблюдается максимум (рис. 4). При этом форма кривой, отражающей зависимость $\Delta G / G_1$ от T , зависит от n_{NO_2} . Проведем анализ полученных результатов на примере сенсора 3, для которого температурная зависимость $\Delta G / G_1$ исследована в широком диапазоне температур (423–643 К).

Во всем интервале температур перед измерениями G_0 и G_1 сенсор прогревался при $T = 773 \text{ К}$ в течение 10 с.

Анализ полученных данных показал, что при $T < T_{\text{max}} = 543 \text{ К}$ $\Delta G \approx G_0$ и температурные зависимости этих параметров совпадают. Это означает, что при $T < T_{\text{max}}$ и $n_{\text{NO}_2} = 0.55 \text{ ppm}$ все каналы проводимости в пленке WO₃ перекрываются практически полностью за счет добавки в газовую смесь диоксида азота. По мере повышения температуры при $T < T_{\text{max}}$ ширина ОПЗ уменьшается за счет снижения $N_i = N_{\text{O}_2^-}$ и возможного увеличения N_d . В результате этого при $T \geq T_{\text{max}}$ каналы проводимости перекрываются лишь частично за счет адсорбции молекул NO₂ и ΔG становится меньше G_0 . При этом температурная зависимость $\Delta G / G_1$ существенно изменяется (рис. 4, кривая 2) и для ее анализа можно воспользоваться формулами (6) и (11). Подставляя выражение (6) в (11), получим $\Delta G / G_1 \propto T^{1/2} \exp(\Delta E / kT)$. Отсюда следует, что при $T > T_{\text{max}}$, используя зависимость $\ln[(\Delta G / G_1) / T^{1/2}]$ от T^{-1} (рис. 5, кривая 1),

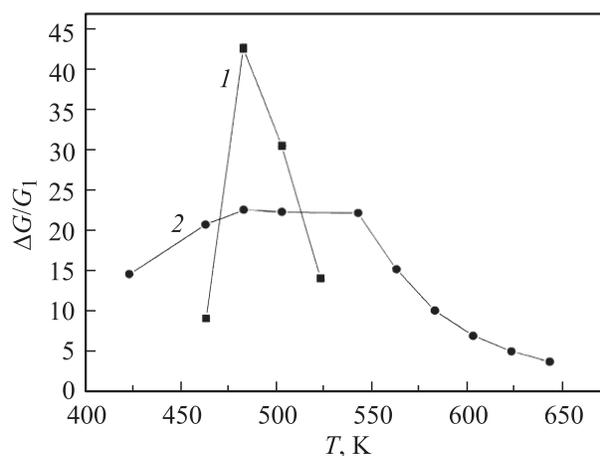


Рис. 4. Температурные зависимости $\Delta G / G_1$ для сенсора 2 (1) и сенсора 3 (2) при $n_{\text{NO}_2} = 0.55 \text{ ppm}$.

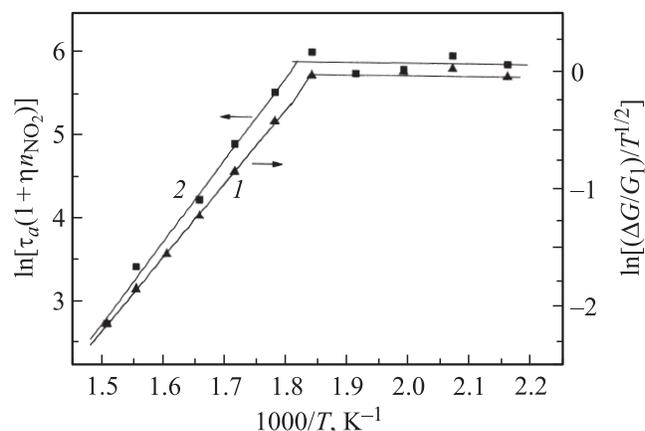


Рис. 5. Зависимости $\ln[(\Delta G / G_1) / T^{1/2}]$ (1) и $\ln[\tau_a(1 + \eta n_{\text{NO}_2})]$ (2) от обратной температуры для сенсора 3 при $n_{\text{NO}_2} = 0.55 \text{ ppm}$.

Таблица 3. Температурная зависимость времени релаксации процесса адсорбции NO₂

T, К	463	483	503	523	543	563	583	603	643	663
τ_a , с	16.7	17	14	16	17.5	15.4	12	8.5	5	3.9

можно определить ΔE . Соответствующий расчет дает следующий результат: $\Delta E = (0.54 \pm 0.04)$ эВ.

Первая фаза переходного процесса установления стационарного значения G_1 , вероятнее всего, обусловлена адсорбцией молекул NO₂ на поверхности пленки WO₃, а вторая связана с проникновением молекул в объем пленки за счет диффузии [10]. Четко разделить процессы адсорбции и диффузии не представляется возможным, так как они протекают одновременно и неизвестны их параметры (время релаксации τ_a и коэффициент диффузии молекул NO₂ в WO₃). Однако существенное различие в скоростях изменения $G_1(T)$ в первой и второй фазах позволяет примерно оценить близкие к стационарным значения G_1 и ΔG_1 , соответствующие процессу адсорбции, и τ_a .

В соответствии с выражением (8)

$$\ln \left[\frac{1}{1 - \Delta G(t)/\Delta G_1} \right] = \frac{t}{\tau_a}, \quad (12)$$

где $\Delta G_1 = G_0 \eta n_{\text{NO}_2} / (1 + \eta n_{\text{NO}_2})$ — стационарное значение изменения проводимости сенсора для первой фазы переходного процесса. Отметим, что величина ΔG_1 близка к изменению проводимости в конце второй фазы переходного процесса. Это говорит о том, что процесс диффузии молекул NO₂ в объем пленки WO₃ дает малый вклад в ΔG . Эксперимент показал, что закон (12) хорошо выполняется спустя некоторое время ($t_3 \leq 10$ с) после введения NO₂ в измерительную камеру. Это время необходимо для установления заданной концентрации NO₂ в месте расположения сенсора.

Результаты обработки временных зависимостей G_1 в соответствии с формулой (12) для сенсора 3 при $n_{\text{NO}_2} = 0.55$ ppm представлены в табл. 3. При $T \leq T_{\text{max}}$ $\eta n_{\text{NO}_2} / (1 + \eta n_{\text{NO}_2}) \approx 1$ и $\Delta G_1 \approx G_0$. При этом интервал времени t_{s1} , необходимый для установления ΔG_1 , ограничивается временем перекрытия каналов проводимости за счет увеличения N_N и расширения ОПЗ. Формулы (8) и (12) описывают временную зависимость ΔG , соответствующую установлению равновесной ширины ОПЗ при данной температуре. Таким образом, использование формулы (12) для вычисления τ_a при $T < T_{\text{max}}$ является некорректным, поэтому расчет дает заниженные значения этого параметра.

При $T > T_{\text{max}}$ $\eta n_{\text{NO}_2} / (1 + \eta n_{\text{NO}_2})$ уменьшается от 0.96 до 0.8 в интервале температур 543–643 К. В этой области температур $\Delta G_1 < G_0$, т.е. каналы проводимости в пленке WO₃ полностью не перекрываются за счет адсорбции молекул NO₂. Время релаксации адсорбции в

этом случае описывается формулой (7), в соответствии с которой можно определить E_d , используя зависимость $\ln[\tau_a(1 + \eta n_{\text{NO}_2})]$ от T^{-1} (рис. 5, кривая 2). Из полученных результатов следует, что $E_d = (0.89 \pm 0.09)$ эВ. Вычитая ΔE из E_d , получим $E_a = 0.35$ эВ.

Следует отметить, что энергия активации адсорбции отрицательно заряженных молекул NO₂⁻, так же как и для ионов кислорода [11], определяется высотой барьера, который должен преодолеть электрон для перехода со дна зоны проводимости полупроводника на молекулу. Высота этого барьера задается изгибом энергетических зон в ОПЗ и описывается выражением [11]

$$e\phi_s = \frac{e^2(N_i + N_N)^2}{2\epsilon_r\epsilon_0 N_d}, \quad (13)$$

где ϕ_s — поверхностный потенциал, ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Так как используемые в эксперименте концентрации NO₂ значительно ниже концентрации кислорода в воздухе, то и $N_N \ll N_i$. Таким образом, величина изгиба зон на поверхности WO₃ в основном определяется плотностью ионов кислорода. В работе [12] показано, что на поверхности тонкой пленки SnO₂ в интервале температур 550–675 К изгиб зон в ОПЗ, создаваемый ионами кислорода, изменяется от 0.28 до 0.4 эВ. Среднее значение $e\phi_s = 0.34$ эВ совпадает с результатом, полученным для пленок WO₃.

5. Заключение

Из представленных в данном сообщении материалов видно, что электрические и газочувствительные свойства сенсоров на основе тонких поликристаллических пленок триоксида вольфрама можно объяснить, используя физическую модель, предполагающую наличие мостиков проводимости между микрокристаллитами WO₃. В соответствии с этой моделью отклик сенсора на воздействие NO₂ $G_0/G_1 \propto \eta n_{\text{NO}_2}$ (см. (10)). Как показал эксперимент, $\eta \propto n_{\text{NO}_2}^{-(0.23-0.3)}$ за счет снижения теплоты адсорбции молекулы NO₂ с ростом степени заполнения адсорбционных центров. Можно показать, что при наличии между зернами WO₃ запорных слоев, а не мостиков проводимости, отклик сенсора должен иметь экспоненциальную зависимость от произведения ηn_{NO_2} . Такая зависимость отклика от ηn_{H_2} (n_{H_2} — концентрация молекулярного водорода в газовой фазе) наблюдалась для сенсоров на основе тонких пленок SnO₂ [6,12].

Зависимость проводимости сенсора от T определяется совокупностью температурных зависимостей концентрации электронов, их подвижности и плотности отрицательного заряда eN_i на поверхности пленки WO₃, который задается ионами кислорода O₂⁻ и O⁻. Максимум на зависимости G_0 от T , вероятнее всего, обусловлен наличием минимума на температурной зависимости $N_i(T)$. При введении золота в пленку WO₃ G_0 значительно

возрастает, что связано с увеличением концентрации вакансий кислорода, играющих роль доноров, за счет образования оксида вольфрама с пониженной стехиометрией WO_{2.72}. Существенное повышение отклика сенсора после напыления на его поверхность дисперсной пленки Au объясняется увеличением энергии связи адсорбированных молекул NO₂ с адсорбционными центрами (ΔE) и, следовательно, уменьшением вероятности их десорбции.

В интервале температур, в котором каналы проводимости в пленке WO₃ не перекрываются ОПЗ полностью при заданной концентрации NO₂, относительное изменение проводимости сенсора и время релаксации процесса адсорбции описываются выражениями (11) и (7) при $\Delta E = 0.54$ эВ, $E_d = 0.89$ эВ. Соответственно энергия активации адсорбции составляет 0.35 эВ.

Список литературы

- [1] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cane, X. Correig. *Sensors Actuators B*, **118**, 311 (2006).
- [2] M. Penza, C. Martucci, G. Cassano. *Sensors Actuators B*, **50**, 52 (1998).
- [3] H. Xia, Y. Wang, F. Kong, S. Wang, B. Zhu, X. Guo, J. Zhang, Y. Wang, S. Wu. *Sensors Actuators B*, **134**, 133 (2008).
- [4] *Химия и технология редких и рассеянных элементов*, под ред. К.Ф. Большакова (М., Высш. шк., 1976) ч. III.
- [5] О.В. Анисимов, В.И. Гаман, Н.К. Максимова, С.М. Мазалов, Е.В. Черников. *ФТП*, **40**, 724 (2006).
- [6] В.И. Гаман. *Изв. вузов. Физика*, **51** (4), 84 (2008).
- [7] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [8] M. Gillet, C. Lemure, E. Gillet, K. Aguir. *Surf. Sci.*, **523–535**, 519 (2003).
- [9] G. Korotchenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov. *Sensors Actuators B*, **98**, 41 (2004).
- [10] C.-J. Jin, T. Yamazaki, Y. Shirai, T. Yoshizawa, T. Kikuta, N. Nakatani, H. Takeda. *Thin Sol. Films*, **474**, 255 (2005).
- [11] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005).
- [12] В.И. Гаман, О.В. Анисимов, Н.К. Максимова, Н.В. Сергейченко, Е.Ю. Севастьянов, Е.В. Черников. *Изв. вузов. Физика*, **51** (8), 50 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of gold on the properties of dioxide nitrogen sensors based on WO₃ thin films

O.V. Anisimov, V.I. Gaman*, N.K. Maksimova, E.P. Najden*, V.A. Novikov*, E.Y. Sevastyanov, F.V. Rudov*, E.V. Chernikov

V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute at Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia
* Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract The microstructure and characteristics of Au doped WO₃ thin films (WO₃:Au) before and after deposition of dispersed Au layers were studied. It was shown that in WO₃:Au films γ -WO_{2.72} phase appears and results in the essential increase of the film conductance. Deposition of dispersed Au layers results in a rise in the sensors responses to NO₂ by some times. Concentration dependences and dynamic of sensors responses to dioxide nitrogen are described by analytical expressions derived under the assumption that the WO₃ films contain crystallites, those are connected via narrow bridges. The values of activation energies of NO₂ adsorption and desorption and the heat of adsorption were estimated using these expressions for the analysis of the experimental dates.