



УДК 538.975

Адсорбция паров воды в пленочных структурах с упорядоченным расположением мезодефектов

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

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.

Ключевые слова: Оксидные пленки, дефекты, сенсоры.

Thin films of Ta₂O₅ were prepared by electrochemical anodization of Ta foils. Due to non-elastic deformation of film and substrate the linear mezo-defects – cracks – were arose. We investigated dimensions and density of cracks in film versus substrate deformation as well as dependence of electrical capacity of metal-oxide film-metal structures at various humidity ambient. The possibility to practical use of this structures as humidity sensors was demonstrated.

Key words: oxide films, defects, sensors.

Введение

Тонкие пленки анодных оксидов металлов представляют значительный интерес для современной микро- и нанoeлектроники как конструкционный и функциональный материал [1]. Наряду с получением и применением совершенных пленочных структур успешно развивается инженерия дефектов, использующая процессы самоорганизации при деформационных воздействиях на поверхности и границы раздела различных материалов [2], когда могут возникать наномасштабные структуры с новыми свойствами [3].

В последнее время интенсивно исследуются пористые пленки анодных оксидов металлов (Al₂O₃ [4]) или полупроводников, например пористого кремния (*por-Si* [5]), представляющие значительный практический и теоретический интерес. В их структуре заложена естественная возможность использования высокой чувствительности электрофизических параметров гетерограницы пористого анодного слоя с металлом или полупроводником к внешним факторам, в частности к адсорбции паров воды.

Одним из путей повышения чувствительности датчиков влажности является увеличение эффективной поверхности активного слоя, которое может быть достигнуто созданием развитой макроструктуры поверхности металлоксидных полупроводников.

Основная цель подобных исследований, состоящая в улучшении основных характеристик полупроводниковых сенсоров (чувствительности, быстродействия, селективности) в наибольшей степени была достигнута на пленочных структурах с модулированной поверхностной проводимостью [6]. Модификацию поверхности оксидных пленок производили методом плазмохимического травления, после которого свойства пленок менялись принципиальным образом. Например, до обработки проводимость пленок носила металлический характер ($d\sigma/dT < 0$), после обработки температурная зависимость электропроводности соответствовала полупроводниковому типу ($d\sigma/dT > 0$) [7]. Плазмохимическое травление – сложный процесс. Поэтому в настоящей работе модификацию поверхности пленок оксида тантала осуществляли посредством неупругой деформации на растяжение. В ряде случаев, например, для лабораторий-на-чипе с открытыми микро- и наножидкостными системами, требуется формирование протяженных каналов шириной порядка 100 нм, для которых силы поверхностного натяжения жидкостей начинают играть значительную роль [8].

Методика эксперимента

Пленки оксида тантала толщиной до 400 нм получали методом электрохимического анодирования в борном электролите с последующим механическим воздействием. Экспериментальные образцы формировали в течение 3 мин при комнатной температуре из отожженных танталовых фольг толщиной 50 мкм в растворе 4 % борной кислоты и 0,2 % аммиака при анодном потенциале 200 В и плотности тока 4 мА/см². После анодирования образцы промывали, сушили, и затем подвергали неупругой деформации на растяжение. Деформацию осуществляли посредством изгиба пленочной структуры на определенный радиус. По радиусу изгиба рассчитывали величину относительного удлинения E , %.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры во вторично-электронном изображении (растровый электронный микроскоп JEOL-6380LV) показали, что на поверхности деформируемой сплошной пленки оксида тантала сформировались протяженные мезодефекты, расположенные упорядоченным образом.

Частотную зависимость диэлектрических потерь (диапазон 12 Гц – 100 кГц) и емкость пленочной структуры изучали с помощью LCR-метра фирмы Goodwill, модель 819. Исследуемую структуру помещали в герметичную измерительную ячейку. Для задания требуемых значений относительной влажности (отношение парциального давления паров воды в газовой смеси к давлению насыщенных паров воды при данной температуре, выраженное в процентах), p/p_0 в 55 % и 100 % использовали стандартную методику с насыщенными растворами солей [9]. При исследовании быстродействия и временной стабильности сенсорных слоев структуру быстро перемещали из ячейки с $p/p_0 = 55$ % в ячейку с $p/p_0 = 100$ % и обратно. Все измерения проводились при температуре 295 К.

Обсуждение результатов

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 (рис.1).

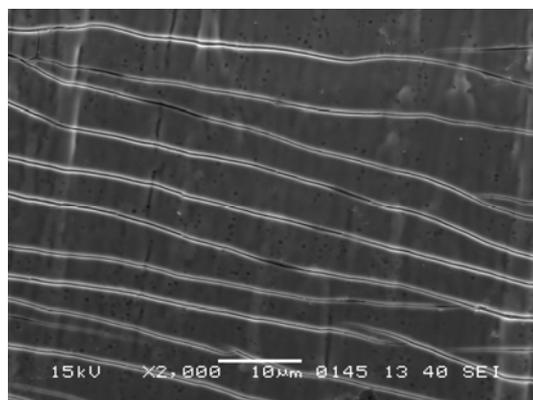


Рис.1. Микрофотография поверхности пленки при относительной деформации $E=3,2\%$.

Расстояние между разломами, а также их размер зависят от величины относительной деформации растяжения. Данные зависимости показаны на рисунке (рис.2).

С возрастанием величины относительной деформации количество разломов, приходящихся 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 %.

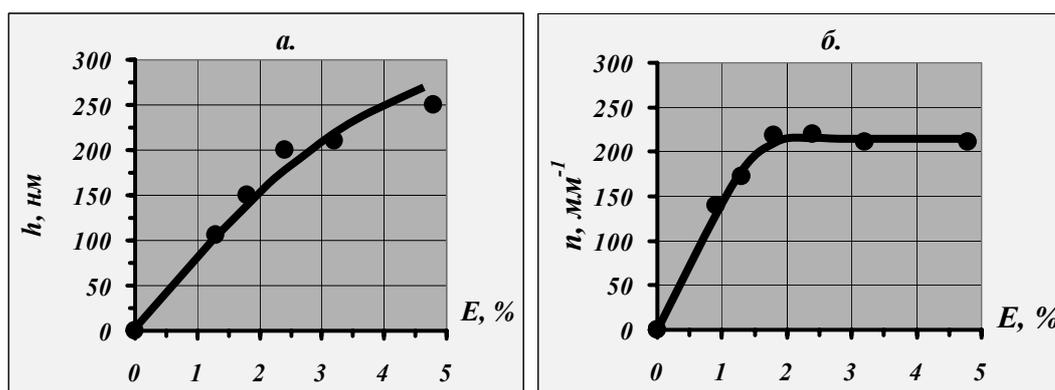


Рис.2. Зависимость параметров упорядоченных мезодефектов (разломов) в пленках оксида тантала от величины относительного удлинения: а – для средней ширины разлома h , нм; б – для средней концентрации разломов n , мм^{-1}

При начальных значениях относительного удлинения пленки оксида тантала происходит образование протяженных дефектов и возрастает ширина каждого разлома. С дальнейшим увеличением величины деформации средняя концентрация

протяженных дефектов не изменяется, а их ширина продолжает возрастать. Таким образом, напряжение снимается (релаксирует) за счет увеличения размеров уже имеющихся дефектов микроструктуры.

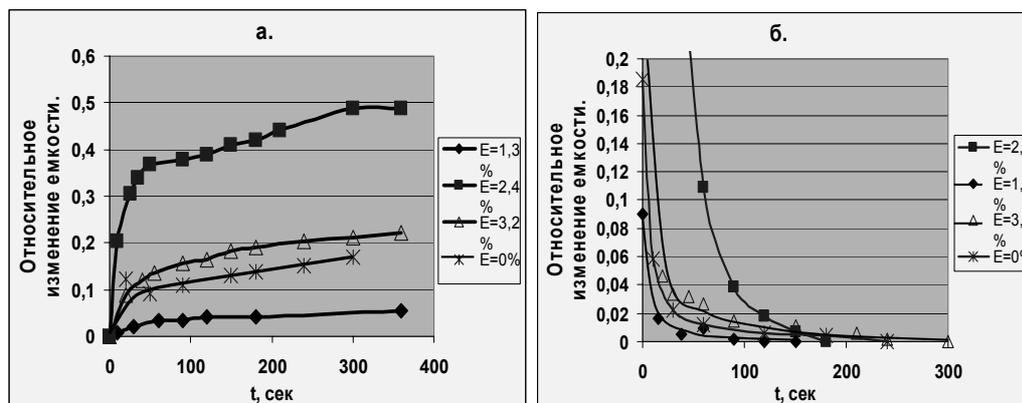


Рис.3. Относительное изменение емкости во времени для образцов с различной величиной деформации при адсорбции (а) и десорбции (б) паров воды (частота измерительного сигнала 100 Гц, напряжение 0,5 В)

Емкость конденсаторной структуры металл-диэлектрик-металл, как известно, определяется площадью перекрытия обкладок, расстоянием между ними, значением диэлектрической проницаемости исследуемого материала. 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 [10]). Адсорбционно-десорбционная способность сенсорного слоя из анодного оксида тантала различна для образцов с разной величиной деформации и, как показывает рис. 3, зависит от концентрации разломов и их ширины.

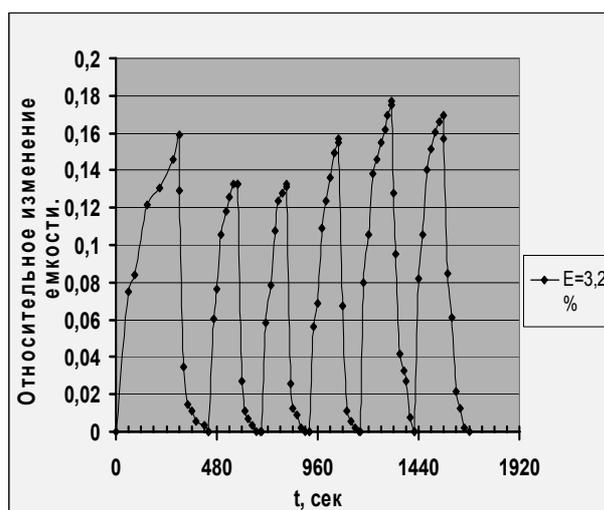


Рис.4. Кинетика относительного изменения емкости со временем при адсорбции/десорбции паров воды (пленочную структуру быстро перемещали из ячейки с $p/p_0=55\%$ в ячейку с $p/p_0=100\%$ и обратно, $f=100$ Гц, $U=0,5$ В)

Кинетика отклика пленочной структуры на изменение относительной влажности воздуха в диапазоне 55% – 100% , показанная на рис. 4, имеет

двухстадийный характер. Быстрая реакция связана с адсорбцией/десорбцией паров воды на доступной поверхности оксида тантала, а замедление определяется диффузионным переносом молекул воды в объеме оксида под затворным электродом [11]. Циклическое изменение относительной влажности слабо сказывается на величине электрической емкости структуры, что демонстрирует удовлетворительную временную стабильность характеристик сенсорного слоя.

Отметим, что кроме описанных выше измерений мы также исследовали частотную зависимость емкости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для образцов с различной величиной деформации. Особенностью диэлектрических свойств материала пленок анодного оксида тантала на звуковых частотах являлось постоянство $\text{tg}\delta$. Присутствие трещин в пленке проявлялось в повышении потерь. Наблюдалось также возрастание потерь при низких частотах. Мы полагаем, что причина, приводящая к уменьшению емкости с ростом частоты измерительного сигнала – высокое время перезарядки межфазных границ в пленочной структуре, содержащей сорбированную воду.

Заключение

Электрохимическое анодирование в борном электролите танталовых фольг с последующим механическим воздействием, посредством изгиба на определенный радиус, позволяет формировать пленочные структуры с упорядоченным расположением протяженных мезодефектов – разломов. Параметры трещин в пленках зависят от величины деформации и могут регулироваться путем задания радиуса изгиба. Наличие макро- и мезодефектов в пленке оксида тантала существенно не влияет на величину ее активной адсорбционной поверхности и не приводит к значительному возрастанию статической адсорбционной способности, однако транспортная роль этих дефектов важна для кинетических характеристик процессов адсорбции-десорбции, которые заметно улучшаются.

Полученные пленочные структуры с регулируемыми параметрами мезодефектов могут быть использованы в качестве чувствительного слоя, например, в сорбционных сенсорах влажности конденсаторного типа.

Список литературы

1. Ефремов Г.И., Мухуров Н.И. Моделирование и разработка перспективных микроэлектромеханических структур на основе анодного оксида алюминия / Г.И. Ефремов, Н.И. Мухуров // Нано- и микросистемная техника. – 2006. - №1. – С. 27-34.
2. Лексовский А.М., Гаврилин А.В., Баскин Б.Л. Эволюция ансамбля мезодефектов при деформировании гетерогенного материала с регулярной структурой / А.М. Лексовский, А.В. Гаврилин, Б.Л. Баскин // ПЖТФ. – 2008. – Т.34, вып.5. – С. 46-53.
3. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. Фоточувствительность гетероконтактов в системе слоистый полупроводник (A^3B^6) – камедь / С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. // ЖТФ. – 2007. – Т.77, вып.9. – С. 76-80.
4. Петрова В.В. Микропористость анодных оксидных пленок алюминия / В.В. Петрова. – Петрозаводск : Изд-во Петрозаводского ун-та, 1992.

-
5. Properties of porous silicon. EMIS Datareviews series N 18, ed. by L. Canham (IEE, London, 1997).
 6. Кукуев В.И., Рембеза Е.С., Домашевская Э.П. Микроструктура и электропроводность сенсорных слоев диоксида олова / В.И. Кукуев, Е.С. Рембеза, Э.П. Домашевская // Перспективные материалы. – 2000. - №3. – С.42-48.
 7. Кукуев В.И., Рембеза Е.С., Джадуа М.Х. Характер изменения электропроводности сенсорных слоев на основе диоксида олова / В.И. Кукуев, Е.С. Рембеза, М.Х. Джадуа // Перспективные материалы. – 2002. - №1. – С. 20-24.
 8. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / под ред. П.П. Мальцева. – М. : Техносфера, 2006. – 152 с.
 9. Виглеб Г. Датчики / Г. Виглеб. – М.: Мир, 1990. – 196 с.
 10. Таблицы физических величин / под ред. И.К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976.
 11. МДП структура с полиамидным диэлектриком в условиях сорбции паров воды / Е.А. Тутов [и др.] // ЖТФ. – 2005. – Т.75, вып.8. – С. 85–89.
-

Кукуев Вячеслав Иванович – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики Воронежского государственного университета (адрес электронной почты cormed@mail.ru).

Тутов Евгений Анатольевич - кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета (тел. 208-363).

Чернышев Вадим Викторович - доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Воронежского государственного университета.

Шаптала Иван Геннадьевич – студент 5-го курса кафедры общей физики физического факультета Воронежского государственного университета.

Kukuev V.I. - D.Sci.(Physics), Professor of General Physics Dept., Voronezh State University.

Tutov E.A. – Ph.D.(Physics), Assistant-professor of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University.

Chernyshev V.V. - D.Sci.(Physics), Professor, Head of General Physics Dept., Voronezh State University.

Shaptala I.G. – graduate student of General Physics Dept., Voronezh State University.