

УДК 543.272

Т.Ю. Киричок, к.т.н., доц.
Національний технічний університет України „КПІ”

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ШВИДКОДІЮ ТОНКОПЛІВКОВОГО ВИМІРЮВАЛЬНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА ПАРЦІАЛЬНОГО ТИСКУ КИСНЮ

Наведено результати моделювання та експериментальних досліджень впливу технологічних факторів на тривалість перехідних процесів при адсорбції кисню поверхнею тонких полікристалічних плівок металооксидних вимірювальних перетворювачів парціального тиску кисню.

Металооксидні тонкоплівкові вимірювальні перетворювачі (ВП) парціального тиску газів на теперішній час є одними з найперспективніших [1]. Покращення метрологічних характеристик, в т.ч. динамічних, таких ВП відбувається, головним чином, шляхом оптимізації конструкції та режимів роботи [2]. Можливості технологічних засобів часто не розглядаються взагалі, що, на наш погляд, не виправдано.

Розглянемо тонкоплівковий вимірювальний перетворювач (ВП) парціального тиску кисню, що являє собою нанесену на ізолюючу підкладку тонку металооксидну полікристалічну плівку, опір якої, як відомо, змінюється внаслідок адсорбції вимірюваних газів. Проведення аналізу динамічних характеристик ВП авторами [3] показало, що в діапазоні тиску кисню $10^{-5} \dots 10^{-2}$ Па і робочих температур 573...973 К швидкодія вимірювального процесу лімітована дифузією молекул кисню по міжзеренних границях полікристалічної плівки ВП. Час встановлення дифузійної рівноваги t_n , що є часом перехідного процесу під час взаємодії кисню з ВП, можна визначити [4]:

$$t_n = \frac{3.9l^2}{\delta \bar{v}}, \quad (1)$$

де δ – ширина міжзеренних границь; l – товщина плівки; \bar{v} – середньоарифметична швидкість молекул кисню, що дорівнює, згідно з [5], $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi M}$,

де k – коефіцієнт Больцмана; T – температура; M – маса молекули газу.

Зменшення часу t_n можливе за таких умов:

- 1) зменшення товщини плівки, що має, однак, нижню межу, котра визначається умовами суцільності плівки;
- 2) збільшення робочої температури ВП, що накладає на матеріали, котрі використовуються, вимоги підвищеної термостійкості;
- 3) збільшення ефективної ширини міжзеренних границь δ .

Будемо вважати міжзеренною границею область неупорядкованості навколо зерна, розглядаючи плівку як сукупність циліндричних зерен, що доторкаються одне до одного [6], як схематично показано на рис. 1.

Визначимо ефективну ширину міжзеренних границь таким чином:

$$\delta = \frac{S_{ГЗ}}{L_{ГЗ}}, \quad (2)$$

де $S_{ГЗ}$ – площа міжзеренних границь; $L_{ГЗ}$ – довжина границь зерен (ГЗ) (рис. 1).

Площа міжзеренних границь $S_{ГЗ}$ дорівнює:

$$S_{ГЗ} = S_{пл} - N_z S_{пер}. \quad (3)$$

Тут $S_{пл}$ – площа всієї плівки, що дорівнює $S_{пл} = xy$; N_z – число зерен у плівці, котре становить $N_z = xy/r^2$, де x, y – розміри плівки по осі O_x і O_y відповідно (рис. 1); r – діаметр поперечного перерізу зерна; $S_{пер}$ – площа поперечного перерізу зерна, $S_{пер} = \pi r^2/4$.

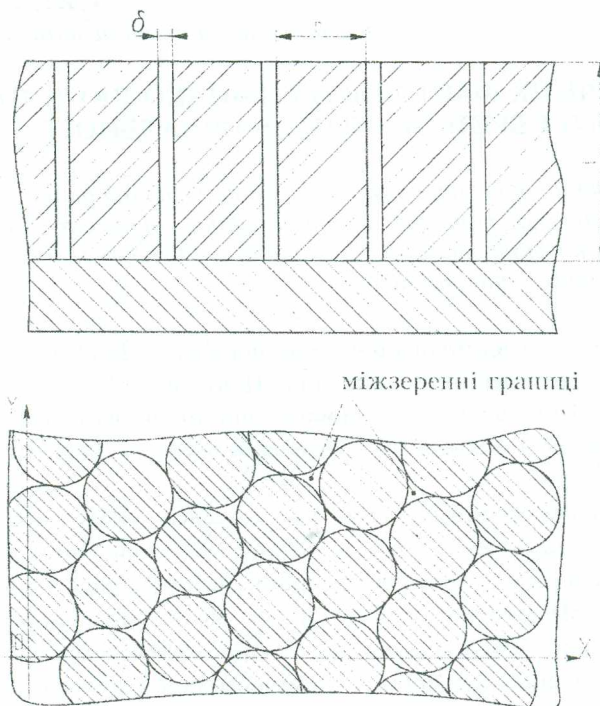


Рис. 1. Тонка плівка в перерізі : а – перпендикулярно до підкладки; б – паралельно до підкладки

Таким чином,

$$S_{ГЗ} = S_{nz} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right). \tag{4}$$

Взявши до уваги, що довжина ГЗ $L_{ГЗ} = N \cdot L_z$, де L_z – периметр одного зерна, $L_z = \pi r$, маємо ефективну ширину міжзеренних границь:

$$\delta = r \left(\frac{1}{\pi} - \frac{1}{4}\right) \approx 6.831 \cdot 10^{-2} r. \tag{5}$$

Враховуючи, що розмір зерна тонкої полікристалічної плівки можна визначити таким чином [7]:

$$r = r_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{3kT_{під}}\right), \tag{6}$$

де r_0 – коефіцієнт; $T_{під}$ – температура підкладки під час осаджування плівки; ΔE - енергія активації, то можна побачити, що ефективна ширина міжзеренних границь визначається, головним чином, температурою підкладки при напилюванні:

$$\delta = 6.831 \cdot 10^{-2} r_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{3kT_{під}}\right). \tag{7}$$

Таким чином, враховуючи залежності (5) і (7), час перехідного процесу

$$t_n = \frac{57,1l^2}{\bar{v}r}. \tag{8}$$

Як бачимо, враховуючи на етапі напилювання залежність (8), пляхом відповідного підбору температури осаджування і термообробки можливо час перехідного процесу при контакті ВІ з киснем значно знизити, а отже, відповідно, підвищити швидкодню ВІ.

Цей висновок підкріплюється дослідженням динамічних характеристик ВП парціального тиску кисню на основі Ta_2O_5 та Ta_2O_5 з домішкою срібла [8]. Деякі характеристики таких ВП, отриманих при різних технологічних режимах, наведено в табл. 1

Розмір зерен і ширину міжзеренних границь визначали за репліками з поверхні плівок методом січних [9]. Товщина чутливого шару Ta_2O_5 або Ta_2O_5 з домішкою срібла в усіх випадках становила 200 нм.

Таблиця 1

Деякі характеристики ВП на основі Ta_2O_5 та Ta_2O_5 з домішкою срібла

№	Характеристика плівки ВП		Час перехідного процесу, с		Відпал 8 год		Примітки
	Середній розмір зерен, нм	Ширина міжзеренних границь, нм	Напуск $10^{-5} \dots 10^{-3}$ Па	Відкачування $10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па	Температура, К	Атмосфера	
	1	2	3	4	5	6	7
1a	36	4	420	1200	-	-	-
11a	145	10	120	300	773	Ag+O ₂	-
1ав	149	10	150	330	873	Повітря	-
1тв	97	6	270	660	873	Повітря	Папилення без O ₂
2a	155	10	105	270	773	Ag+O ₂	Леговано Ag 0,5%
2б	160	10	75	210	773	Ag+O ₂	Леговано Ag 2,0%
2в	167	11	60	180	773	Ag+O ₂	Леговано Ag 5,0%

Тривалість перехідних процесів при напуску та відкачуванні наведена на рис. 2.

Порівняння динамічних характеристик ВП, отриманих шляхом різних технологічних процесів, дозволяє зробити висновок, що ВП, чутливі елементи яких були відпалені після реактивного нацилювання (зразки 11a, 1ав), мають меншу тривалість перехідних процесів, ніж невідпалені (зразок 1a). Це, на наш погляд, пояснюється тим, що в процесі відпалу відбувається рекристалізація плівок, в результаті чого збільшується розмір зерен плівок (як видно з таблиці), ступінь їх кристалізації, а також збільшується ефективна ширина міжзеренних границь.

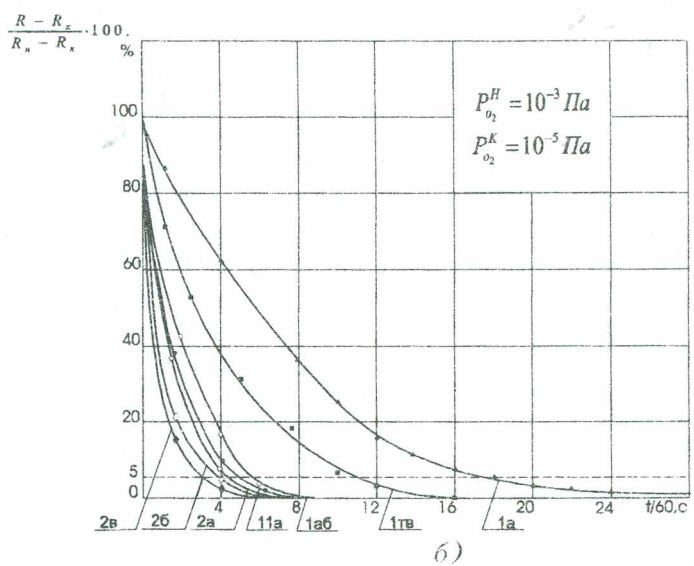
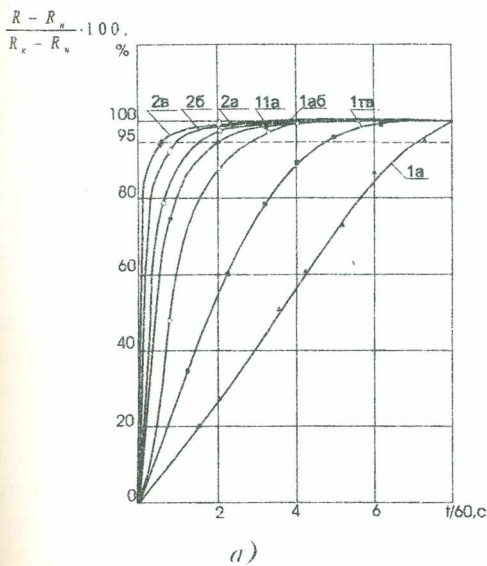


Рис. 2. Тривалість перехідних процесів при напуску (а) і відкачуванні (б) для різних ВП. Робоча температура ВП 973К. R , R_n , R_k - опір ВП поточний, на початку та у кінці діапазону вимірювання відповідно

Скорочення тривалості перехідних процесів у ВП з домішкою срібла пояснюється каталітичною активністю срібла, що сегрегується біля міжзеренних границь, по відношенню до кисню [3].

Таким чином, технологічний шлях покращення динамічних характеристик металооксидних тонкоплівкових ВП парціального тиску газів, зокрема кисню, може бути з успіхом цілеспрямовано застосований.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Menzefricke K.* Introduction to the European Industrial Gas Sensors Market // International Environmental Technology, Volume 10, Issue 3. – 2000. – 6 с.
2. *F. Reti, G.Kiss and I.V. Perczel,* On the sensors in a subjective way (invited lecture), Proceedings of III. International Seminar on Semiconductor Gas Sensors, Ustron, Poland, 19 – 22. 09. 2002. – 19 с.
3. *Таланчук П.М., Мороз О.С.* Теорія напівпровідникових сенсорів газу: фундаментальні основи, аналіз, синтез. – Київ: НТУУ „КПІ”, 2001. – 255 с.
4. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
5. *Розанов Л.Н.* Вакуумные машины и установки. – Л.: Машиностроение, 1975. – 336 с.
6. *Жданов Г.С., Хунджиа А.Т.* Лекции по физике твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.
7. *Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения: Пер. с англ. / Под ред. Г. Харбеке.* – М.: Мир, 1989. – 344 с.
8. А.с. 1598660 СССР, МКИ G01 N 27/02. Чувствительный элемент // П.М. Таланчук, Т.Ю. Киричек, Ю.Н. Окуневский, П.А. Киричек (СССР). – № 4624531/25–25; Заявлено 23.12.88.
9. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

КИРИЧОК Тетяна Юрївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології поліграфічного виробництва Національного технічного університету України „КПІ”

Наукові інтереси:

- прилади і методи контролю природного середовища;
- напівпровідникові газові датчики.

Подано 23.04.2004