

11;12
©1994 г.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА МДП СЕНСОРА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА

Л.И.Кикоин, А.А.Терентьев, В.И.Филлипов, С.С.Якимов

Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182, Москва
(Поступило в Редакцию 7 октября 1993 г.)

Изучалось влияние многократного циклического воздействия водорода (МЦВВ) на палладиевый электрод сенсора на основе МДП структуры. Показано, что даже при малых количествах водорода, циклически подаваемого на газочувствительный элемент сенсора, происходит значительное изменение структуры нанесенного на диэлектрик палладиевого электрода. При исследовании с помощью оптического микроскопа было обнаружено изменение поверхности электрода. Характер структурных изменений определялся косвенным образом при изучении процессов адсорбции и десорбции водорода и аммиака. Обнаружено, что для аммиака эти процессы мономолекулярны. Можно предположить, что с учетом появления чувствительности сенсора к монооксиду углерода образование пор в палладиевом электроде в процессе воздействия. Предложен механизм образования структурных изменений электрода.

Введение

Полевые транзисторы и МОП-конденсаторы с каталитически активным электродом из палладия используются в качестве газочувствительного элемента в сенсорах. Физико-химические процессы, протекающие на электродах этих приборов (например, на основе структур $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$) обуславливают их высокую чувствительность и селективность к водороду [1]. Атомы водорода, образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции водорода или водородосодержащего газа, диффундируют через слой металла к границе раздела металл-окисел. Адсорбированные на границе металл-оксид атомы водорода создают слой диполей, что приводит к изменению напряжения плоских зон конденсатора $U_{п.з.}$. Величина этого изменения $\Delta U = \theta \cdot \Delta U_{\max}$, где ΔU_{\max} — максимальное изменение напряжения плоских зон; θ — степень заполнения водородом состояний на внутренней поверхности электрода, однозначно связанная с концентрацией водорода в исследуемом газе [2].

В ряде случаев режим работы газового сенсора заключается в циклическом воздействии на него исследуемого газа, т.е. в чередовании подачи исследуемого и десорбирующего газов на сенсор. Воздействие водорода на палладиевый электрод сенсора в зависимости от условий работы прибора может приводить к его деградации. При стационарном режиме измерений наблюдается частичное отслаивание палладиевой пленки от поверхности диэлектрика [3]. Поглощенный водород вызывает расширение кристаллической решетки палладия и возникающие механические напряжения приводят к разрыву связей между пленкой Pd и SiO₂. Отслаивания палладиевой пленки можно избежать, как показано в [4], увеличив толщину электрода и рабочую температуру сенсора. Тем самым увеличивается механическая прочность электрода и уменьшается количество растворенного в нем водорода.

Целью работы было изучение влияния на электрод структуры Pd-SiO₂-Si малого количества водорода, окклюдированного в палладию, при многократном циклическом воздействии водорода на сенсор.

Методы исследования

В качестве экспериментальных образцов использовались полупроводниковые сенсоры на основе структуры Pd-SiO₂-Si [5]. Для формирования палладиевых электродов использовалась обратная (взрывная) фотолитография. Активные электроды толщиной около 60 нм наносились методом лазерного напыления с подогревом со скоростью осаждения 4–4.5 нм в минуту [6].

Экспериментальные образцы подвергались циклическому воздействию водорода. В газовую камеру с сенсором подавалась гелиево-водородная смесь (концентрация водорода 10⁻²%). Температура чувствительного элемента составляла при этом 403 К. Когда степень заполнения водородом состояний на границе Pd-SiO₂ достигала значения 0.1 (степень заполнения определялась по величине ΔU), подача в камеру гелиево-водородной смеси прекращалась и в камеру подавалась гелиево-кислородная смесь (концентрация кислорода 2%), обеспечивающая быстрое удаление адсорбированного палладиевым электродом водорода. После этого цикл смены газов повторялся. Температура сенсора $T = 403$ К. Скорость подачи газов в камеру могла плавно изменяться от 0.5 до 5 см³ · с⁻¹, обеспечивая выполнение условия $\tau < \tau_s$, где τ и τ_s — время смены газа в камере и характерное время переходного процесса сенсора соответственно. Это позволило считать время смены газа в камере малым, т.е. реализовать подачу “ступеньки” концентрации газа.

Регистрировались изменения напряжения на электроде при фиксированной емкости (изменение напряжения плоских зон) ΔU , а также $(\partial \Delta U)/(\partial t)|_{\text{адс.}}$ — начальная скорость изменения напряжения смещения при подаче в измерительную камеру “ступеньки” концентрации исследуемого газа и $(\partial \Delta U)/(\partial t)|_{\text{дес.}}$ при столь же быстром удалении газа. Величины $(\partial \Delta U)/(\partial t)|_{\text{адс.}}$ и $(\partial \Delta U)/(\partial t)|_{\text{дес.}}$ являются функциями концентрации исследуемого газа, констант скоростей реакций, протекающих на каталитически активном электроде, и степени заполнения центров адсорбции θ [7].

Регистрация начальной скорости изменения напряжения плоских зон МДП конденсатора — $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{t=0}$ во время проведения МЦВВ позволяла исследовать влияние этого процесса на палладиевый электрод без нарушения условия подачи на сенсор малого количества водорода, поскольку время измерения этой величины мало (< 1 с).

Изменение поверхности активного электрода сенсора в процессе МЦВВ контролировалось методом оптической микроскопии.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость величины $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{t=0}$, проинормированной на концентрации водорода, от числа циклов воздействия водорода на МДП сенсор. После 1000 циклов начальная скорость изменения напряжения плоских зон увеличивалась вдвое. При этом значении самой величины ΔU при подаче в измерительную камеру газовой смеси, содержащей водород, оставалось без изменения. Полученный результат можно объяснить увеличением скорости диссоциативной адсорбции водорода на палладиевом электроде, что, по-видимому, связано с изменением структуры электрода. Исследование поверхности палладиевого электрода с помощью оптического микроскопа показало, что зеркально отражающая поверхность после МЦВВ становится диффузно отражающей.

Изменение структуры электрода влияет и на селективность МДП сенсора. В работах [8,9] показано, что сенсоры на основе МДП структур со специально изготовленными пористыми электродами из металлов платиновой группы обладают чувствительностью к газам с полярными молекулами (NH_3 , CO и парам воды).

Обнаружено, что многократное воздействие приводит к появлению чувствительности сенсора на основе структуры $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$ к аммиаку. При подаче в измерительную камеру воздуха, содержащего 0.02% аммиака, изменение напряжения плоских зон ΔU МДП конденсаторе до процесса МЦВВ составляло 1 мВ, а после его проведения увеличивалось до 60 мВ (температура сенсора $T = 448$ К). Полученная при

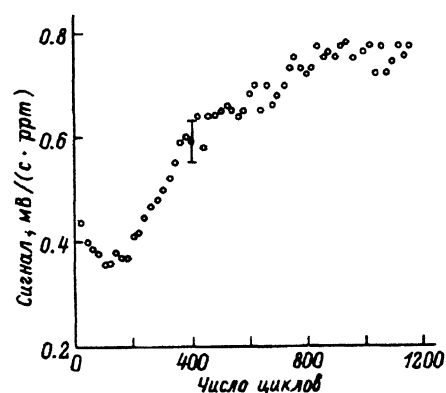


Рис. 1. Зависимость величины $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{t=0}$, проинормированной на концентрацию водорода, от числа циклов воздействия водорода на МДП сенсор. Концентрация водорода в гелии $10^{-5}\%$, температура 403 К.

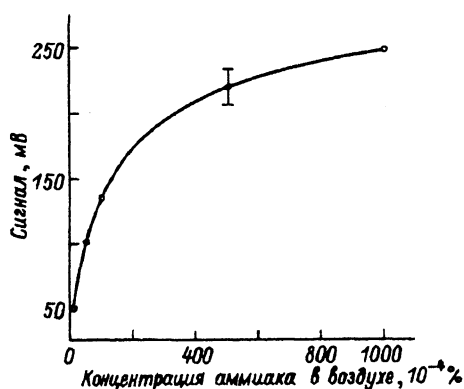


Рис. 2. Зависимость изменения напряжения плоских зон ΔU МДП конденсатора от концентрации аммиака в воздухе. Температура сенсора 448 К.

этой температуре зависимость ΔU от концентрации аммиака имела характерный вид изотермы адсорбции Лэнгмюра (рис. 2).

Увеличение чувствительности сенсора к NH_3 может быть обусловлено повышением каталитической активности палладия вследствие структурных изменений, происходящих при МЦВВ. Характер структурных изменений электрода, вероятно, можно определить при выяснении механизма взаимодействия аммиака с $\text{Pd-SiO}_2\text{-Si}$.

Получена зависимость начальной скорости изменения напряжения плоских зон при десорбции аммиака $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{\text{дес.}}$ — скорость десорбции от степени заполнения аммиаком активных центров (рис. 3). Линейная зависимость $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{\text{дес.}} = f(\theta)$ для процесса десорбции аммиака указывает на мономолекулярный характер процесса [10], в то время как квадратичная зависимость для процесса десорбции водорода подтверждает механизм чувствительности сенсора к водороду, обусловленный диссоциативной адсорбцией водорода на поверхности электрода [11].

Зависимость $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{\text{дес.}} = f(\theta)$ получена при температуре 303 К. При этой температуре легко реализуется условие “ступенчатой” смены концентрации газов в измерительной камере. Это подтверждается тем фактом, что скорость подачи газа не влияет на характер зависимости $f(\theta)$. Свидетельством мономолекулярности процессов взаимодействия аммиака с палладиевым электродом в рабочем интервале температур сенсора служит постоянство энергии активации адсорбции при изменении температуры от 303 до 413 К. Оценка энергии активации адсорбции аммиака сделана на основании измерения величины $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{\text{адс.}}$ — скорости адсорбции от температуры (рис. 4). Энергия активации адсорбции аммиака постоянна и равна 0.08 ± 0.02 эВ/мол. вплоть до температуры 413 К. Увеличение энергии активации до 0.2 эВ/мол. при $T > 413$ К, вероятно, связано с процессом диссоциации молекул аммиака. Этим же можно объяснить

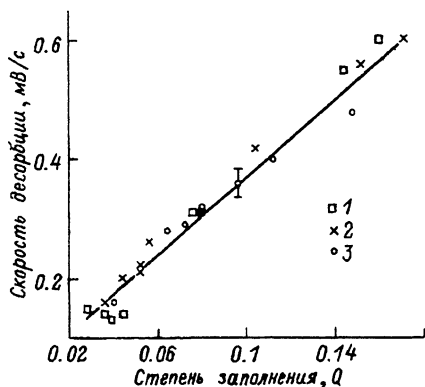


Рис. 3. Зависимость скорости десорбции $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{\text{дес.}}$ от степени заполнения активных центров.

Температура сенсора 303 К, десорбция осуществляется подачей гелия в газовую камеру. Скорость подачи газа в камеру, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 5, 2 — 4, 3 — 2.

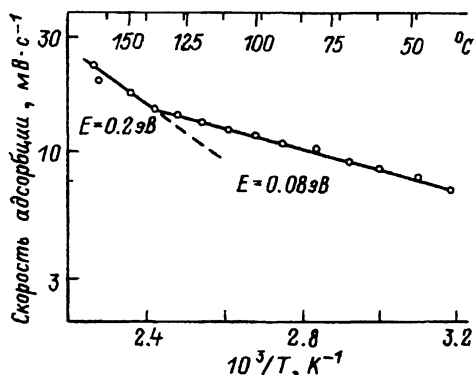


Рис. 4. Температурная зависимость скорости адсорбции $(\partial\Delta U)/(\partial t)|_{\text{адс.}}$ аммиака на поверхности сенсора в координатах Аррениуса.

наличие слабого отклика сенсора на аммиак до водородной обработки электрода.

Полученные данные позволяют предположить, что в результате МПВВ поверхность палладиевого электрода сенсора претерпевает существенные структурные изменения. Электрод становится пористым, адсорбированные молекулы NH_3 достигают поверхности SiO_2 . Обладая большим дипольным моментом ($1.40 D$) молекулы аммиака изменяют пространственный заряд на границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ [12], что приводит к изменению напряжения плоских зон МДП конденсатора.

Подтверждением образования пор в палладиевом электроде в результате МПВВ является появление чувствительности сенсора к моноксиду углерода, полярные молекулы которой не содержат водород. При концентрации CO в воздухе 0.07% получен сигнал $\Delta U = 40$ мВ при температуре сенсора 448 К.

Механизм образования пор в палладиевом электроде при МПВВ, по-видимому, связан с периодическими локальными расширением и сжатием кристаллической решетки палладия, приводящими к нарушению целостности пленки. Палладий — единственный металл из платиновой группы, образующий при взаимодействии с водородом твердые растворы, в виде обедненной α - и обогащенной водородом β -фаз. Расположение этих фаз, отличающихся параметрами кристаллической решетки, в резко ограниченных друг от друга областях и приводит при МПВВ к локальным механическим напряжениям в палладиевой пленке.

Для проверки этого предположения были проведены следующие эксперименты: циклическая термообработка сенсора и его отжиг в водороде. Термообработка состояла в том, что сенсор в течение 10 с нагревался от температуры 313 до 443 К, а затем его температура за 80 с снижалась до начального значения. Временной режим термообработки соответствовал временному режиму циклического воздействия водорода. Цикл повторялся 1000 раз.

При температурном отжиге сенсор находился в газовой смеси ($\text{He} + 10^{-4}\% \text{H}_2$) при температуре 443 К в течение 100 ч. Ни отжиг, ни циклическая термообработка не привели к заметным изменениям характеристик сенсора.

Отметим, что многократное воздействие водорода не сказалось на свойствах палладиевой пленки как электрода МДП конденсатора. Высокочастотные (1 МГц) вольт-фарадные характеристики до и после циклического воздействия водорода не изменились.

Выводы

Обнаружено, что в результате многократного циклического воздействия водорода происходит изменение структуры палладиевого электрода МДП сенсора. Мономолекулярный характер процессов взаимодействия полярных молекул газов (NH_3 , CO) с Pd электродом указывает на то, что такой режим сопровождается образованием пор в палладиевом электроде. Чувствительность сенсора к NH_3 и CO в этом случае обусловлена проникновением молекул на поверхность оксида кремния.

Механизм образования пор в электроде связан с периодическими локальными расширением и сжатием кристаллической решетки палладия, приводящими к механическому нарушению целостности Pd пленки. Применение сплава Pd-Ru (6) в качестве материала электрода

МДП сенсора, возможно, устранил отрицательное воздействие МПВВ, увеличивая механическую прочность электрода к наводороживанию при сохранении его высокой каталитической активности [13].

Авторы выражают благодарность А.И.Манюшину за изготовление экспериментальных образцов сенсоров.

Список литературы

- [1] *Lundstrom I., Armgarth M., Spets A., Winquist F.* // Sensors and Actuators. 1986. Vol. 10. P. 399.
 - [2] *Lundstrom I., Shivaraman M., Svensson C.* // Surf. Sci. 1977. Vol. 64. P. 497.
 - [3] *Armgarth M., Nylander C.* // IEEE Lett. 1982. Vol. EPL-3. N 12. P. 384.
 - [4] *Shivaraman M., Svensson C.* // J. Electronic Soc. 1976. Vol. 123. P. 1258.
 - [5] *Ржанов А.Е., Филиппов В.И., Чапанов В.А., Якимов С.С.* // Микроэлектроника. 1989. Т. 18. Вып. 1. С. 50.
 - [6] *Грабчак В.П., Терентьев А.А., Филиппов В.И., Якимов С.С.* // Журн. анал. хим. 1993. Т. 48. Вып. 3. С. 450.
 - [7] *Petersson L.-G., Dannelun H.M., Fogelberg J., Lundstrom I.* // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 58. P. 404.
 - [8] *Lundstrom I., Armgarth M., Spets A., Winquist F.* // Proc. 2nd Intern. Meeting Chemical Sensors. Bordeaux (France), 1986. P. 387.
 - [9] *Maclay G. Jordan, Jelley Kevin W.* // Proc. 2nd Intern. Meeting Chemical Sensors. Bordeaux (France). 1986. P. 415.
 - [10] *Жданов В.П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 296 с.
 - [11] *Ржанов А.Е., Филиппов В.И.* // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. P. 106.
 - [12] *Lundstrom I., Spets A., Winquist F. et al.* // Sensors and Actuators. 1990. Vol. 10. P. 15.
 - [13] *Грязнов В.М., Мищенко А.П., Поляков В.П. и др.* // ДАН СССР. 1973. Т 211. С. 624.
-