

08;11;12

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ ДЕТЕКТОРЫ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

© В.И.Анисимкин, И.М.Котелянский, Э.Верона

Детектирование водорода остается одной из важнейших проблем, решению которой уделяется значительное внимание^[1]. Большинство работ, проводимых в этом направлении, базируется на использовании пленок Pd: их применяют в качестве газочувствительного покрытия в полевых транзисторах, туннельных диодах, акустических линиях задержки и других твердотельных устройствах. Основными недостатками датчиков на основе Pd являются из сравнительно большие времена срабатывания и нелинейность "отклика" при больших ($> 0.5\%$) концентрациях водорода.

Для преодоления указанного недостатка в работах ^[2,3] предложено использовать сплав Pd с Ni. Изготовленные на основе этого сплава резистивные датчики водорода с соотношением элементов примерно 10:1 обладают меньшими временами срабатывания (≈ 100 с) и линейным "откликом" в широком диапазоне концентраций водорода 0.1–100%.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования пленок Pd: Ni в датчиках на поверхностных акустических волнах (ПАВ), преимуществом которых является частотный вид "отклика". При этом, поскольку для ПАВ-датчиков особенно существенное значение приобретают процессы адсорбции и десорбции на поверхности, то в отличие от ^[2,3] мы начали свои исследования пленок Pd: Ni с малых концентраций никеля.

Тестовые структуры представляют собой обычные линии задержки на ПАВ с входным и выходным электромеханическими преобразователями встречно-штыревого типа и пленками Pd: Ni между ними. Подложки структур выполнены из кварцевых пластин АТ-, ST- и YX-срезов размерами $1 \times 10 \times 30$ мм.

Поликристаллические пленки Pd: Ni изготавливаются методом термического напыления в вакууме. После установки подложек в камеру, рабочий объем откачивается до предельного вакуума 10^{-5} Па. Затем для очистки поверхности подложек они нагреваются до 430 К и выдерживаются при этой температуре и предельном вакууме в течение 3 часов, после чего охлаждаются до комнатной температуры. Чтобы уменьшить взаимодействие материалов плен-

Таблица 1. Параметры тестовых структур

Структура	λ , мкм	L , мм	l , мм	φ_0 , град
Pd: Ni/ST-SiO ₂	32	20	13.7	225 000
Pd: Ni/AT-SiO ₂	40	12	5.75	108 000
Pd: Ni/YX-SiO ₂	40	12	5.75	108 000

λ — длина волны ПАВ; L — расстояние между встречно-штыревыми преобразователями; l — протяженность пленки Pd: Ni в направлении распространения волны; φ_0 — исходное значение фазы на выходе устройства.

ки и подложки, осаждение пленок осуществляется при комнатной температуре подложек. Палладий (99.9999%) и никель (99.99%) с весовым соотношением 20:1, предварительно сплавленные в предельном вакууме, распыляются из графитового тигля. Расстояние тигель-подложка — 30 см. Скорость осаждения — 1 нм/с. Параметры тестовых структур приведены в табл. 1. Толщины пленок на всех подложках — 125 нм.

Состав осажденных пленок, определенный в помощью рентгеноструктурного микроанализа, Pd_{0.99}Ni_{0.1}.

При проведении изменений структуры располагаются в измерительной камере (250 см³) и продуваются сухим воздухом (250 мл/мин). Затем воздух отключается и в камеру с той же скоростью подается тестируемая газовая смесь. Время наполнения камеры смесью требуемого состава около 1 мин.

При взаимодействии с водородом пленка Pd: Ni изменяет свою плотность, упругие модули, скорость распространения ПАВ V и фазу φ выходного сигнала. Относительное изменение скорости $\Delta V/V = (-L/l)(\Delta\varphi/\varphi_0)$, где $\Delta\varphi$ измеряется анализатором четырехполюсников НР 8753А с точностью $\pm 0.05^\circ$ ($\Delta\varphi/\varphi_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-6}$), значение φ_0 рассчитывается согласно соотношению $\varphi_0 = 360^\circ L/\lambda$, а величины L , λ и l задаются используемым фотошаблоном.

Таблица 2. Характеристики датчиков водорода на ПАВ

Структура	$\Delta V/V, 10^{-6}$	$t_{\text{ср}}, \text{с}$	$t_{\text{вст}}, \text{с}$
Pd: Ni/AT-SiO ₂	-73	140	220
Pd: Ni/ST-SiO ₂	+37	35	780
Pd: Ni/YX-SiO ₂	-25	90	250

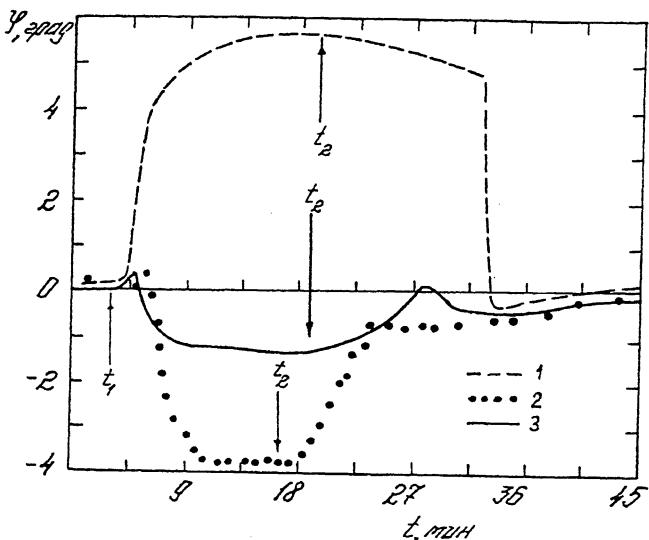


Рис. 1. Временные изменения ПАВ-“откликов” при продолжительных действиях водорода: t_1 — включение газовой смеси 1% $H_2 + N_2$, выключение сухого воздуха; t_2 — выключение газовой смеси 1% $H_2 + N_2$, включение сухого воздуха. 1 — подложка ST-кварца, 2 — подложка АТ-кварца, 3 — подложка УХ-кварца.

Результаты измерений представлены на рис.1,2 и в табл.2. Рис.1 демонстрирует характерное для ПАВ-датчиков изменение величины, знака и скорости срабатывания датчика при переходе от одного кристаллографического среза подложки к другому [4]. Для выбранного газочувствительного покрытия и заданного газа замена подложки позволяет варьировать вклады упругой и массовой нагрузок в результирующий “отклик” ПАВ и управлять динамикой его изменения [5]. Для используемых в нашей работе структур и при длительном (13.5 мин) взаимодействии пленки с водородом, наибольшей чувствительностью (максимальным $\Delta V/V$) обладает датчик на подложке АТ-кварца, а наименьшим временем срабатывания $t_{ср}$ — датчик на подложке ST-кварца. Времена восстановления датчиков $t_{вст}$ после отключения водорода велики и в лучшем случае (АТ-кварц) составляют несколько минут.

При кратковременных экспозициях водорода (10 и 30 с) времена $t_{ср}$ и $t_{вст}$ уменьшаются. Так, для ST-кварца они составляют 30 с и 12 мин соответственно (рис. 2). Увеличение быстродействия в этом случае связано, по нашему мнению, с “отключением” медленной диффузии адсорбированного водорода между кристаллитами пленки.

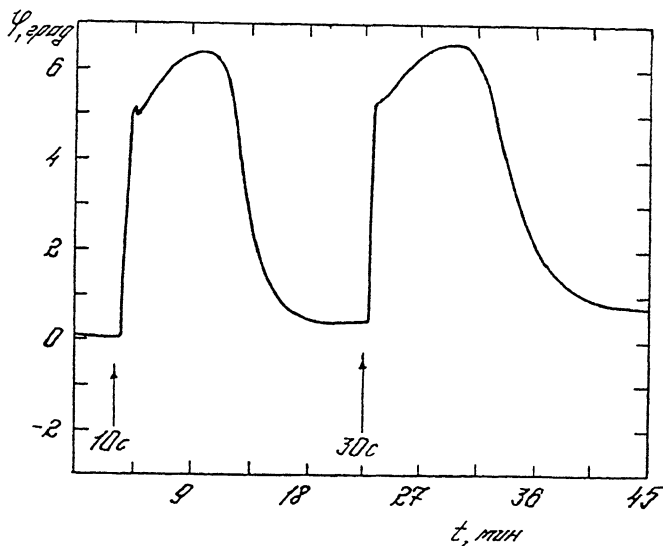


Рис. 2. Временные изменения ПАВ-“откликов” при коротковременных действиях водорода. Подложка — ST-кварц, газовая смесь — 1% $H_2 + N_2$. Введение сухого воздуха производится непосредственно после отключения тестируемой смеси.

Отравление пленки молекулами углекислого газа и чистого кислорода определялось путем сопоставления водородных “откликов” ПАВ непосредственно до и сразу после введения газовой смеси 1% $CO + N_2$ и 100% O_2 . Влияния кислорода не наблюдалось. Действие CO проявлялось в снижении на 20% чувствительности пленки к водороду и в ухудшении на 20% быстродействия датчика. Продувка пленки осушенным воздухом (15 ч) восстанавливала характеристики устройства. Можно предположить, что молекулы CO , адсорбируясь на пленке, препятствуют ее взаимодействию с водородом. Продувкой воздухом эти молекулы доокисляются и в виде CO_2 покидают пленку, освобождая центры для взаимодействия с водородом.

ПАВ-датчики с пленками $Pd:Ni$ сохраняют линейность во всем диапазоне концентраций водорода 0.1–1%, используемых в работе.

По сравнению с аналогичными устройствами на основе пленок чистого Pd [5], датчики на ПАВ с пленками $Pd:Ni$ обладают по крайней мере в несколько раз большим быстродействием, но меньшей сопротивляемостью к CO . Чувствительность обоих датчиков к водороду примерно одинакова. Сравнение пленок Pd и $Pd:Ni$ по их естественному старению находится в процессе изучения.

Данная работа поддержана проектом Миннауки РФ и НАТО грантом.

Список литературы

- [1] *Mandelis A., Christofides C.* // Chemical Analysis. V. 125. Physics, chemistry and technology of solid state sensor devices. New York; Toronto; Singapore: Wiley-Interscience Publication, 1993. 323 p.
- [2] *Hughes R.C., Schubert W.K.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. N 1. P. 542-544.
- [3] *Chen Y.-T., Li Y., Lisi D. et al.* // Sensors and Actuators. 1996. V. B30. P. 11-16.
- [4] *Anisimkin V.I., Kotelyanskii I.M., Fedosov V.I. et al.* // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Seattle. 1995. P. 515-518.
- [5] *Anisimkin V.I., Kotelyanskii I.M., Fedosov V.I. et al.* // Proc. IEEE Ultrason. Symp. San Antonio, 1996 (в печати).

Институт радиотехники
и электроники РАН
Москва
Институт акустики
им. О.М.Корбино,
СНИ, Рим

Поступило в Редакцию
20 августа 1996 г.
