

РАДИОЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

УДК 53.087.92-621.382

В. В. ХАТЬКО

**МНОГОСЛОЙНЫЕ СТЕКИ Pd/Al₂O₃ И Pt/Al₂O₃
В ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ НА КРЕМНИИ***Белорусский национальный технический университет**(Поступила в редакцию 08.07.2012)*

Введение. Микромеханические терموкаталитические газовые сенсоры успешно используются для детектирования горючих газов, таких как метан, пропан и других, а также монооксида углерода [1]. Чтобы достичь высокой чувствительности этих приборов к указанным газам, важно разработать способы формирования чувствительного каталитического слоя сенсора, который имел бы большую удельную поверхность и, как следствие, высокую каталитическую активность. Эти требования к катализатору становятся критическими, если размер термокаталитического сенсора уменьшается. Поэтому существует интерес к разработке способов создания чувствительных каталитических слоев, которые подходили бы для термокаталитических газовых сенсоров, изготавливаемых на кремниевых подложках с использованием микросистемных технологий [2].

Одним из способов получения металлических и металлооксидных пленок с малым размером зерна является применение последовательного шаг за шагом осаждения ультратонких пленок двух разных материалов (например, благородного металла (Pt или Pd) и оксида другого металла), т. е. формирование попарно чередующихся слоев (стека) из металла и металлооксида, между которыми иногда отсутствует четко выраженная граница раздела. В этом случае коалесценция кластеров благородного металла может быть ограничена осаждением другого материала (например, диоксида кремния) [3, 4]. Ранее эффект усиления каталитических свойств многослойных систем Pd/SiO₂ и Pt/SiO₂ был описан в работах [5, 6]. В данной статье мы приводим результаты исследования, которые позволяют понять условия, при которых осуществляются усиление каталитических свойств многослойных стеков Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ и возможность их использования в качестве чувствительного каталитического слоя в микромеханических термокаталитических сенсорах, изготавливаемых на кремниевых подложках.

Цель работы – создание высокочувствительных каталитических слоев на основе Pt и Pd для микромеханических термокаталитических газовых сенсоров на кремниевых подложках.

Методика эксперимента. Из ранее приведенных публикаций известно, что толщина, при которой формируется сплошная пленка, составляет для Pd 5 нм [7] и для Pt 2 нм [8].

Для исследования влияния толщины индивидуального слоя в стеках Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ на их каталитические свойства изготовлены образцы размером 1×1 см² с применением монокристаллических пластин кремния *n*-типа проводимости. Пленки Al₂O₃ толщиной 100 нм осаждались на поверхность кремниевой пластины с использованием ВЧ-распыления соответствующей мишени в атмосфере Ar в установке 2400 Perkin–Elmer (США), содержащей три мишени. Удельная мощность распыления 0,3 Вт·см⁻² при давлении аргона порядка 10,1 мм рт. ст. Первоначально на подложках Si–Al₂O₃ были сформированы пленки Pd и Pt с островковой структурой (экви-

валентная толщина металлической пленки порядка 1,25 нм) и протяженной структурой (эквивалентная толщина металлической пленки порядка 5,0 нм) соответственно. Многослойные стеки Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ наносились последовательным шаг за шагом ВЧ-распылением Pd (Pt)- и Al₂O₃-мишеней. Толщина индивидуальных слоев была примерно 1,25 и 5,0 нм. Полная толщина каждого стека порядка 50 нм для всех образцов. Удельная мощность ВЧ-распыления составляла 2,2 Вт·см⁻² для Pd- и Pt-мишеней. Для сравнения изготовлены несколько образцов с чистыми пленками Pd и Pt толщиной 50 нм, осажденными на поверхность слоя Al₂O₃.

Исследовалось влияние полной толщины стека на его каталитические свойства. В этом случае толщина каждого индивидуального слоя благородного металла или алюминооксида составляла 1,25 нм, а полная толщина многослойных стеков Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ изменялась от одной до двадцати пар слоев, т. е. от 2,5 до 50 нм.

Чтобы оценивать каталитические свойства образцов, конверсионные кривые для CO и C₃H₆ измерены как функция температуры при размещении образцов в трубчатой печи. В первом эксперименте 5000 ppm CO и 1000 ppm C₃H₆ были смешаны с использованием масс-контроллеров расхода газа при стехиометрических условиях с кислородом и в потоке N₂ как газа-носителя. Смесь продувалась через печь. Скорость тока смеси газов составляла 100 см³/с. Термопара контролировала температуру на образце. Печь, в которой размещались исследуемые образцы, нагревалась со скоростью 20 °С/мин до 500 °С, а затем медленно охлаждалась до комнатной температуры. Концентрации CO и C₃H₆ измерялись с помощью газоанализаторов фирмы Rosemount (США). Данные термопары и газового анализатора были согласованы в реальном времени и фиксировались персональным компьютером. Несколько образцов исследованы при нестехиометрических условиях окисления при использовании более высоких концентраций кислорода (отношение *R* количества атомов углерода к кислороду составляло 0,5; 0,25 и 0,175). В этом случае поток газа увеличивался до 250 см³/с и скорость нагрева печи уменьшалась до 4 °С/мин. Более детально условия эксперимента представлены в [4, 6].

Контрольный образец представлял собой квадратную пластинку размером 1×1 см² продольного среза монолитного автомобильного катализатора. Данный образец содержал Pd-катализатор, обладающий высокими каталитической активностью, удельной поверхностью и дисперсностью [6]. Распределение химических элементов исследовано с помощью РНИ-660 оже-спектрометра, работающего при 3 кВ и использующего диаметр зонда до 1 мм. Глубина сбора оже-электронов была порядка 2,0 нм.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены конверсионные кривые CO и C₃H₆ в зависимости от температуры для семи образцов: контрольный образец (1), чистые пленки Pd (2) и Pt (3) на кремниевых подложках со слоем оксида алюминия, многослойные стеки Pd/Al₂O₃ со слоями толщиной порядка 1,25 (4) и 5,0 (4') нм, кремниевая подложка со слоем Al₂O₃ толщиной 50 нм и пленкой Pd толщиной 1,25 нм (5) и многослойные стеки Pt/Al₂O₃ со слоями толщиной 1,25 нм (6). Существует большое различие в температуре включения каталитической реакции окисления для этих образцов. В нашем случае определяем температуру включения каталитической реакции как температуру, при которой конверсия достигает половину от ее максимальной величины. Предполагается, что эта температура может быть связана как с числом каталитически активных центров, так и с их активностью. Следует отметить, что температурные зависимости имели гистерезис между ветвями нагрева и охлаждения. Однако для простоты мы приводим только данные, полученные при охлаждении.

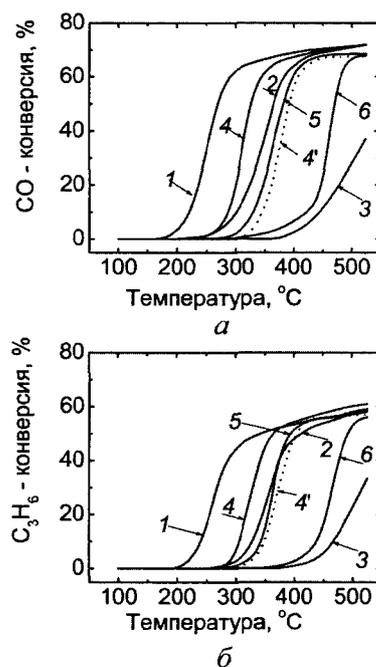


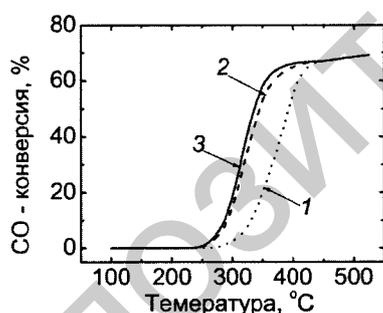
Рис. 1. Конверсия CO (а) и C₃H₆ (б) для контрольного образца (1), осажденных пленок Pd (2) и Pt (3), многослойных стеков Pd/Al₂O₃ со слоями толщиной 1,25 (4) и 5,0 нм (4'), системы Al₂O₃ – Pd (5) с толщиной слоя Al₂O₃ 50 нм и слоя Pd толщиной 1,25 нм, многослойных стеков Pt/Al₂O₃ со слоями толщиной 1,25 нм (6)

Из рис. 1 видно усиление каталитических свойств для образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоями толщиной 1,25 нм по сравнению с чистыми пленками Pd. Это усиление определяется существенным уменьшением температуры включения каталитической реакции для композиционной структуры. Данный эффект сравним с ростом каталитической активности стеков Pd/SiO_2 , исследованных в [5, 6]. Из рис. 1 установлено, что температура включения каталитической реакции окисления CO для стека $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 314 °C по сравнению с 350 °C для чистых пленок Pd и для окисления C_3H_6 – 330 °C по сравнению с 359 °C для чистых пленок Pd соответственно. Хотя температура включения каталитической реакции для образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоями толщиной 1,25 нм ниже, чем для чистых палладиевых пленок, однако ее значение не ниже, чем для контрольного образца (256 °C для CO и 264 °C для C_3H_6). Одновременно температура включения каталитической реакции для системы Al_2O_3 – Pd и образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоями толщиной 5,0 нм выше по сравнению с чистыми пленками Pd.

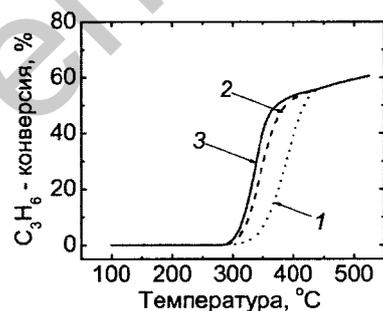
Отмечено четко выраженное усиление каталитической активности для образцов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоями толщиной 1,25 нм по сравнению с чистыми пленками Pt. Температуры включения каталитической реакции для CO составляли 460 и 511 °C для стека и чистой платиновой пленки, для C_3H_6 – 460 и 515 °C для стека и чистой платиновой пленки соответственно.

Показано, что стеки из благородного металла и оксида алюминия являются более термостабильными, чем ранее изученные стеки (благородный металл – диоксид кремния). После измерения образцов, подвергнутых трехкратному термоциклированию в исследуемой атмосфере, температура включения каталитической реакции для стека $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшалась в среднем на 5–10 °C, в то время как для стека $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ она оставалась практически неизменной. Ранее показано, что для стеков из благородного металла и диоксида кремния при тех же тестовых испытаниях температура включения каталитической реакции возрастает [5].

Конверсионные кривые для многослойных стеков $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ как функция их полной толщины (или числа пар индивидуальных слоев) показаны на рис. 2, 3. Отмечено, что усиление каталитических свойств наблюдается для образцов, состоящих из 5 пар для стека $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

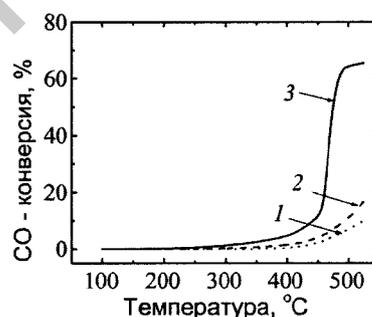


а

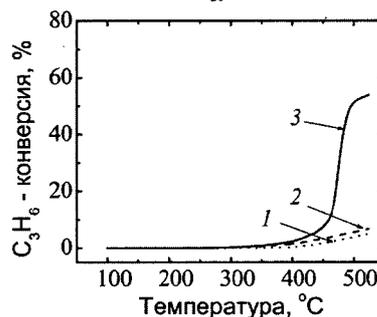


б

Рис. 2. Конверсия CO (а) и C_3H_6 (б) для стеков $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с одной (1), пятью (2) и десятью (3) парами слоев Pd и Al_2O_3



а



б

Рис. 3. Конверсия CO (а) и C_3H_6 (б) для стеков $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с одной (1), пятью (2) и десятью (3) парами слоев Pt и Al_2O_3

Рис. 4. Оже-профили распределения легирующей примеси по глубине в стеках Pd/Al₂O₃ с толщиной индивидуального слоя 5,0 (а) и 1,25 (б) нм

и 10 пар для стека Pt/Al₂O₃ по сравнению с чистыми пленками палладия и платины. Причины такой зависимости неизвестны.

Стеки Pd/Al₂O₃ с толщинами индивидуальных слоев 1,25 и 5,0 нм при общей толщине стека 50,0 нм исследованы с помощью оже-спектрии. Оже-профили распределения легирующей примеси по глубине в стеках Pd/Al₂O₃ показаны на рис. 4. Можно видеть, что стеки Pd/Al₂O₃ с индивидуальными слоями толщиной 5,0 нм состоят из пяти пар отдельных монослоев. Каждому максимуму концентрации Pd соответствует минимальная концентрация кислорода в данном слое. Отметим, что для этой системы граница раздела определяется более четко, чем в стеке Pd/SiO₂ [4, 6]. Оже-профили для стеков Pd/Al₂O₃ с индивидуальной толщиной 1,25 нм показали однородное фазовое распределение. Таким образом, наше предположение, что формирование Al₂O₃ произошло между кластерами Pd, подтверждено оже-экспериментами.

На рис. 5 показаны конверсии CO (а) и C₃H₆ (б) как функции температуры для многослойных стеков Pd/Al₂O₃ со слоями толщиной 1,25 нм при нестехиометрических условиях эксперимента. Эти результаты нельзя сравнивать с данными рис.1, поскольку при более высоких концентрациях кислорода и скоростях газового потока существует тенденция уменьшения температуры включения каталитической реакции и максимальной величины конверсии. Вертикальные линии на этих рисунках указывают на значения температуры включения каталитической реакции при других значениях R. Несмотря на то, что температуры включения каталитической реакции для многослойных стеков Pd/SiO₂ и Pd/Al₂O₃ приблизительно равны, имеются большие различия в абсолютных величинах конверсии. Как упоминалось выше, стеки Pd/Al₂O₃ также показывают гистерезис в конверсии, в то время как для стеков Pd/SiO₂ гистерезис не наблюдался [4].

Полученные данные предполагают, что эффект усиления для многослойных стеков Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ может быть связан с существованием смеси двух различных материалов, имеющих нанометровые размеры зерен. Эффект усиления по-видимому включает в себя структурную и электронную составляющие. Структурная составляющая определяется нанометровыми размерами зерен и высокой удельной поверхностью частиц благо-

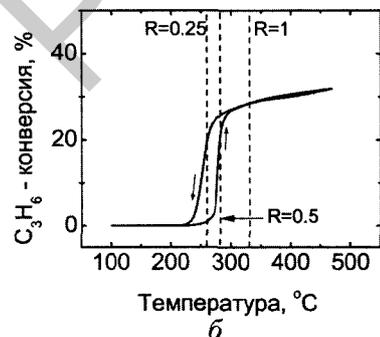
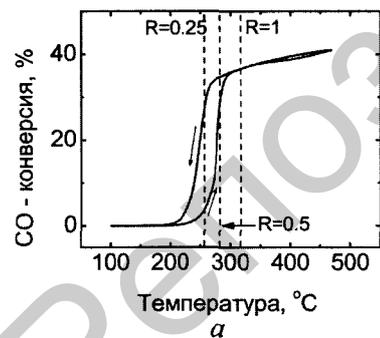
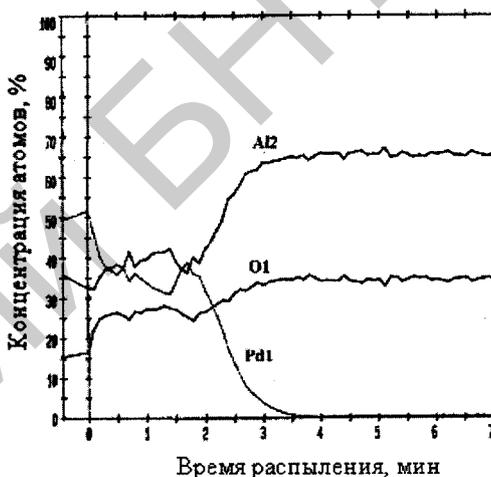
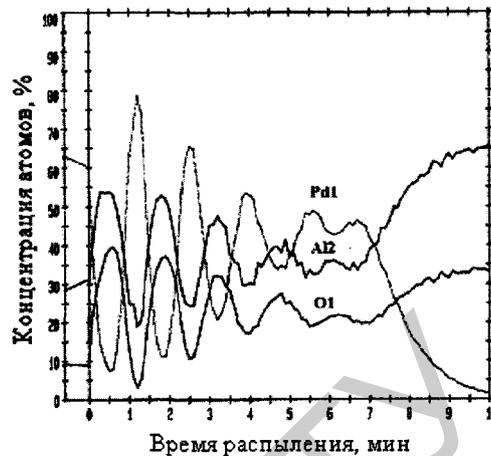


Рис. 5. Конверсия CO (а) и C₃H₆ (б) для стеков Pd/Al₂O₃ с толщиной индивидуального слоя 1,25 нм. Скорость нагрева 4 °C/мин, R = 0,175

родного металла. Электронная составляющая основывается на прямом обмене электронами между частицами диэлектрика и металла в соответствии с моделью электронного взаимодействия, представленной в [9].

Заключение. Исследованы многослойные стеки Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃, которые формировались последовательным ВЧ-распылением соответствующих мишеней. Толщина индивидуальных слоев составляла 1,25 и 5,0 нм и соответствовала островковой и протяженной структуре пленки. Показано, что многослойные стеки с толщиной индивидуальных слоев 5,0 нм состоят из отдельных слоев с четкими границами раздела. Многослойные стеки с толщиной индивидуальных слоев 1,25 нм имеют однородное фазовое распределение и состоят из частиц благородного металла, имеющих нанометровые размеры. Можно предположить, что эффект каталитического усиления включает в себя структурную и электронную составляющие.

Литература

1. Jones E. In: Solid State Gas Sensors / P. T. Mosely and B. C. Tofiel (Eds.). A. Hilger, Bristol, UK, 1987.
2. Zanini M., Visser J. H., Rimai L. et al. // Sensors and Actuators A. 1995. Vol.48. P. 187–192.
3. Khatko V., Logothetis E., Soltis R. et al. // Proc. Int. Conf. on Sensors & Transducers (MTEC 2000), February 16–17, 2000, Birmingham, UK, 2000. Vol. 1. P. 10.
4. Khatko V., Logothetis E., Soltis R. et al. In: Advanced microsystems for automotive application 2000 / S. Kruger, W. Gessner (Eds.). Springer, Berlin, 2000. P. 27–37.
5. Khatko V., Soltis R., McBride J. // Proc. 9th Int. Fair and Congress for Sensors, Transducers & Systems (SENSOR 99), May 18–20, 1999, Nürnberg/Germany, 1999. Vol.2. P. 475–479.
6. Khatko V., Soltis R., McBride J., Nietering K. // Sensors and Actuators B. 2001. Vol. 77. P. 548–554.
7. Sandell A., Libuda J., Brühwiler P. A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1996. Vol. A14. P. 1546–1551.
8. Nepijko S. A., Klimenkov M., Kuhlenbeck H., Freund H.-J. // J. Vac. Sci. Technol. 1999. Vol. A17. P. 577–583.
9. Matsushima Sh., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. P. 1798–1802.

V. V. KHATKO

Pd/Al₂O₃ AND Pt/Al₂O₃ MULTILAYER STACKS IN THERMOCATALYTIC GAS SENSORS ON SILICON

Summary

To achieve good sensitivity for the thermocatalytic gas sensors, it is important to select a catalyst that has high activity which can result from big surface area Pd or Pt catalysts. The catalytic properties of Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ multilayer stacks formed by successive sputter deposition of ultra-thin layers of the corresponding materials have been investigated. The thickness of the individual layers were 1.25 nm and 5.0 nm which corresponds to island and continuous film structures, respectively. The effects that contribute to the enhanced catalytic properties of the Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ systems are discussed as well.