

УДК 538.935

АЛЕКСАНДР ЛИОНОВИЧ ПЕРГАМЕНТ

доктор физико-математических наук, доцент кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета ПетрГУ
aperg@psu.karelia.ru

ЕЛЕНА ЛИОНОВНА КАЗАКОВА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета ПетрГУ
ekazakova@psu.karelia.ru

ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ АРТЮХИН

магистр техники и технологии, ведущий программист ОКБ ст. Петрозаводск
massay@bk.ru

ДЕНИС ИГОРЕВИЧ ОЛЬШАННИКОВ

студент 5-го курса физико-технического факультета ПетрГУ
dfe@psu.karelia.ru

МАКСИМ ВИКТОРОВИЧ САВЧЕНКО

студент 5-го курса физико-технического факультета ПетрГУ
dfe@psu.karelia.ru

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ДИОКСИДЕ ВАНАДИЯ

В статье показано, что зависимость пороговых характеристик переключательных МОМ-структур с S-образной вольт-амперной характеристикой (ВАХ) на основе анодных оксидных пленок на ванадии и гидратированного пентаоксида ванадия от температуры и давления указывает на возможность использования их в качестве тонкопленочных микросенсоров температуры и механических величин.

Ключевые слова: переключение, переход металл-изолятор, диоксид ванадия, датчик температуры

ВВЕДЕНИЕ

Переключательные структуры на основе материалов с переходом металл-изолятор (ПМИ) с ВАХ, обладающей отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) S-типа (таким, как, например, диоксид ванадия VO_2) [2], способны выполнять те же функции, что и стандартные полупроводниковые приборы с S-ОДС – тиристоры, лавинные транзисторы, p-i-n-диоды и т. д. [3]. Тем не менее, как показано в [7], такое использование эффектов ОДС («по прямому назначению») является не единственным и даже не самым главным. В частности, одно из важнейших прикладных направлений в этой области связано с использованием структур с ОДС в сенсорной технике. Необходимо отметить, что в настоящее время основная тенденция в производстве таких элементов, в том числе микросенсоров, связана с микроминиатюризацией. Малые размеры не только обеспечивают возможность интеграции, но и снижают потребляемую мощность и увеличивают быстродействие. Что каса-

ется датчиков механических величин, преобразователей и актюаторов, то тенденция к миниатюризации имеет также свою логику, связанную с необходимостью контролировать систему, не влияя на ее свойства. Однако, как показано в [10], совершенно не очевидно, что миниатюризация должна базироваться на кремниевых датчиках [13] с использованием стандартных подходов на основе VLSI (very large scale integration, крупномасштабной интеграции). Поэтому поиск новых эффективных сенсорных материалов, в том числе для такой бурно развивающейся отрасли, как MEMS (микроэлектромеханические системы), является актуальной проблемой.

В целом можно сказать, что в настоящее время датчики являются поистине ключевыми элементами при автоматизации производственных процессов и научных исследований, в области мониторинга состояния окружающей среды и во многих других сферах. Исследования, направленные на создание датчиков нового типа, опираются на материалы, их свойства, равно как и на реализацию до сих пор не использовавшихся

ся физических явлений. В частности, актуальной задачей является разработка датчиков температуры и поиск новых сенсорных материалов для них [9].

Каждый из методов измерения температуры специфичен и не обладает универсальностью, а выбор оптимального для данных условий метода определяется различными требованиями [9], [4], [13]: заданной точностью и длительностью измерений, диапазоном измеряемых температур, стоимостью, необходимостью регистрации и регулирования температуры, а также возможностью представления результатов в виде, удобном для ввода в компьютер и дальнейшей обработки. В частности, одним из перспективных направлений в данной области является разработка термодатчиков, основанных на зависимости частоты электрических колебаний от температуры. Достоинства метода частотного преобразования [4] – высокая разрешающая способность, стабильность параметров, удобство обработки выходного сигнала, возможность дистанционного измерения и высокий уровень помехозащищенности при передаче информации.

Таким образом, проблема поиска новых материалов для создания микросенсоров весьма актуальна, и важными аспектами этой проблемы являются совместимость с современной интегральной технологией, возможность реализации распределенных сетей (матриц) датчиков и целый ряд других требований, специфических для каждого типа чувствительных элементов сенсорных систем. В [7] показано, что соединения с переходом металл-изолятор (в особенности оксиды ванадия) и переключающие элементы на их основе являются перспективными материалами для создания подобного типа устройств.

В данной работе будут представлены результаты исследования температурных зависимостей частоты релаксационных колебаний, генерируемых VO_2 -переключателями, в которых электронное переключение обусловлено эффектом ПМИ в этом материале при $T_i = 340 \text{ K}$ [2]. Будет также проведен анализ их работы в качестве датчиков температуры. В результате будет показана принципиальная возможность создания датчика температуры с частотным выходом на основе этих структур.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве образцов для исследования использовались как анодные оксидные пленки (АОП) ванадия [17], так и пленки, полученные золь-гель методом, так как в [5] показано, что перспективным методом формирования VO_2 -переключателей является использование в качестве прекурсора ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,6\text{--}1,8$).

В случае АОП базовым («нижним») электродом естественным образом является остающийся после анодирования слой металлического ванадия. Иная ситуация имеет место при исполь-

зовании пленок V_2O_5 -геля, для которых при получении сэндвич-структур металл-оксид-металл (МОМ) необходимо предварительно нанести металлический подслоя на диэлектрическую (стекло, ситалл, кремний) подложку. Для нанесения подслоя использовалось термическое испарение и магнетронное распыление на установке ВУП-5М.

Для получения подслоя были опробованы различные металлы: медь, золото, сплав Pd-Au, никель, алюминий и ванадий. В большинстве случаев (Cu, Al, V, Pd-Au) наблюдалось химическое взаимодействие геля (обладающего кислотными свойствами [12]) с металлом, что выражалось в частичном растворении пленки металла и ее растрескивании (отслоении). При использовании Ni (особенно в случае достаточно тонкого слоя) сопротивление подслоя было слишком велико, что затрудняло проведение электрических измерений. С пленкой из золота гель химически не взаимодействует, однако подложку с напыленным Au гель смачивает хуже, чем стеклянную, поэтому невозможно получить пленки площадью более $1\text{--}2 \text{ см}^2$. Кроме того, достаточно тонкие пленки золота также имеют относительно высокое электрическое сопротивление.

В результате этих исследований нам все-таки удалось найти практически идеальную подложку для нанесения геля пентаоксида ванадия – это система «ванадий + АОП V». При этом АОП просто играет роль буферного слоя, препятствующего прямому взаимодействию жидкого геля с металлическим ванадием, а при электроформовке происходит образование канала VO_2 насквозь, то есть через слой ксерогеля и через АОП (рис. 1).

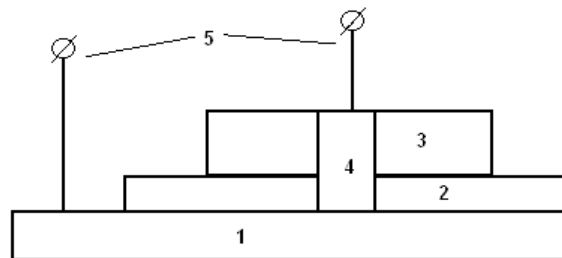


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры:

1 – ванадий; 2 – АОП V ($d \sim 100 \text{ nm}$); 3 – пленка ксерогеля V_2O_5 ($d \sim 1 \text{ мкм}$); 4 – канал VO_2 ; 5 – электроды; в качестве верхнего электрода использовались напыленные слои металлов (Au, Al) и прижимной контакт – Au проволока диаметром $0,5 \text{ мм}$.

Электрофизические измерения проводились по стандартным методикам [5], [7], [8], [17] с использованием метода характеристики, а также с помощью прибора Keithley 2410 [16]; при этом скорость развертки напряжения была $10\text{--}25 \text{ В/с}$, а ток ограничения варьировался в пределах от 10 до 150 мкА .

РЕЗУЛЬТАТЫ

В схеме, содержащей элемент с S-образной ВАХ (рис. 2а), наблюдается генерация релаксационных колебаний, если линия нагрузки пересекает участок ОДС так, как показано на рис. 2б [3].

Частота релаксационных колебаний f_r зависит от свойств структуры (параметров ВАХ образца), параметров внешней схемы (C , R_L , V_0 – см. обозначение на рис. 2) и от температуры, так как при изменении T изменяются пороговое напряжение V_{th} и соответствующий ему пороговый ток I_{th} , сопротивление выключенного (OFF) состояния R_{OFF} и другие характеристики. Величины R_L и V_0 определяют область существования генерации, которая исчезает при изменении этих параметров, как только линия нагрузки выходит за пределы ОДС. В МОМ-структурах на основе АОП, в пределах области существования, f_r относительно слабо зависит от V_0 (рис. 3). Параллельная емкость не влияет на область генерации, но частота сильно зависит от C . На рис. 4 представлена зависимость периода колебаний (см. рис. 2в) $T_r = (f_r)^{-1}$ от C для одного из образцов. При больших значениях C период колебаний прямо пропорционально зависит от емкости.

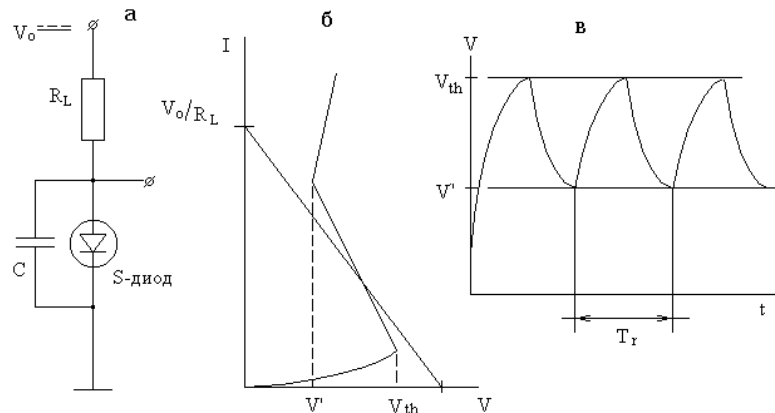


Рис. 2. Генерации релаксационных колебаний:

а – электрическая схема; собственное сопротивление «S-диода» (VO_2 -переключателя) соответствует величине $R_{OFF} \approx V_{th}/I_{th}$; б – ВАХ и линия нагрузки; в – осциллограмма напряжения выходного сигнала.

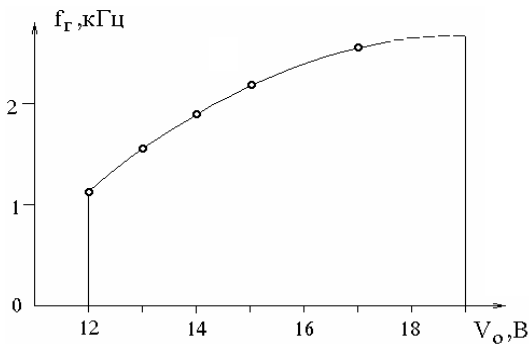


Рис. 3. Экспериментальная зависимость частоты генерации от входного напряжения для VO_2 -сэндвич-переключателя на АОП

Для анализа работы генератора рассмотрим зависимость периода T_r от V_0 и C . Выражение для T_r можно получить из известной экспоненциальной зависимости напряжения от времени при зарядке конденсатора:

$$V(t) = V_0[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (1)$$

откуда [3]:

$$T_r = \tau \ln \frac{V_0 - xV'}{V_0 - xV_{th}}, \quad (2)$$

где $x = (R_L/R_0) + 1$, а время релаксации $\tau = R_L C/x$.

Здесь учтено, что переключатель обладает собственным активным сопротивлением $R_0 \neq \infty$; если $R_L \ll R_0$, то $x = 1$ и (2) переходит в обычную формулу для T_r (см., например, формулу (5.32) в [3]). На рис. 4 сплошной линией показана теоретическая (по уравнению (2)) зависимость $T_r(C)$. Величины V_0 , V' , V_{th} и R_L известны (см. подпись к рис. 4), а за величину внутреннего сопротивления S-диода принято значение $R_0 = V_{th}/I_{th} = 215$ кОм. Экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической прямой в области $C > 10$ нФ.

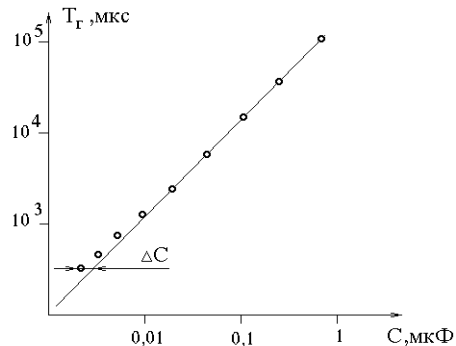


Рис. 4. Зависимость периода генерации от емкости параллельно включенного конденсатора

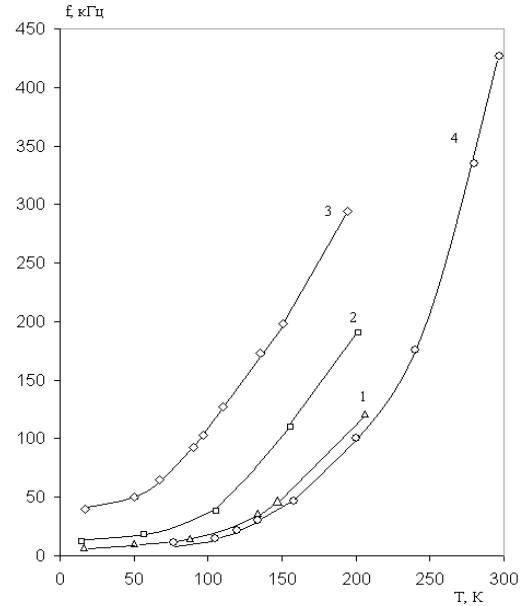
Точки – по данным эксперимента, сплошная линия – по формуле (2). $R_L = 1$ МОм, $V_0 = 40$ В, $V_{th} = 4,5$ В, $V' = 1,4$ В, $I_{th} = 21$ мкА.

Уменьшение частоты генерации по сравнению с величиной, предсказываемой формулой (2), может быть связано с тем, что при малых C реактивное сопротивление образца имеет не емкостной, а индуктивный характер. Действительно, известно [3], что при положительной обратной связи по току (S-BAX) ток запаздывает относительно напряжения: для прохождения сигнала обратной связи требуется некоторое время. Поэтому реактивная составляющая полного сопротивления носит индуктивный характер. Однако индуктивность S-диода эффективно проявляется лишь на участке ОДС; она связана с неоднородностью (шнурованием) тока [6]. В режиме генерации VO_2 -переключатель большую часть времени проводит в допороговой области. Следовательно, неоднородное распределение плотности тока в образце имеет место уже при $V < V_{th}$, что связано с протеканием тока не под всей площадью электрода, а по каналу малого радиуса (~ 1 мкм [7]) (рис. 1). Канал переключения в этом случае аналогичен допороговому (статическому) шнуру, возникающему в определенных условиях в переключающих на основе аморфных полупроводников [6] (в отличие от обычного стабильного шнура тока при $I > I_{th}$).

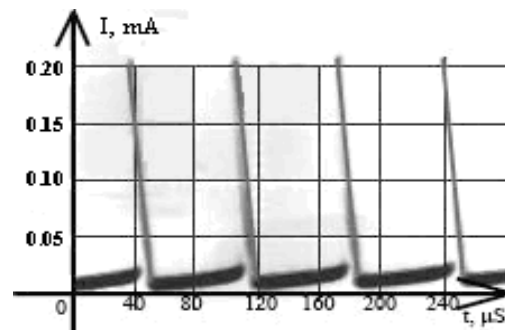
На рис. 5а представлены зависимости частоты генерации f_r макетных образцов переключателей на основе АОП VO_2 от температуры. С учетом всего вышесказанного, данные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования указанных структур в качестве эффективных датчиков температуры, то есть о возможности реализации тонкопленочного миниатюрного (размер канала переключения, как сказано выше, составляет величину порядка 1 мкм) температурного сенсора с частотным выходом со следующими параметрами (см. рис. 5): диапазон температур – от 10 до 340 К, чувствительность – порядка 10^3 Гц/К, уровень выходного сигнала по току – до 0,2 мА.

Аналогичные зависимости f_r от температуры наблюдаются и для образцов на основе V_2O_5 -геля. Осциллограмма таких колебаний представлена на рис. 5б. Следует подчеркнуть, что при этом технология их изготовления намного проще и дешевле [5] (что важно при массовом производстве), а разработанная методика нанесения геля на подложку из АОП ванадия исключает нежелательное взаимодействие оксида с металлом (см. раздел 2). Кроме того, легирование V_2O_5 -геля вольфрамом стабилизирует параметры переключения [1], [15] (то есть минимизирует их статистический разброс, неизбежно вызываемый процессом предварительной электрической формовки [8]).

В заключение отметим, что аналогичная зависимость частоты релаксационных колебаний не только от температуры, но и от давления наблюдалась нами ранее для МОМ-структур на основе ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ [14].



а



б

Рис. 5.

а – Зависимость частоты генерации релаксационных колебаний от температуры для трех образцов сэндвич-переключателей «V- VO_2 -металл» с пороговым напряжением (при 100 К) $V_{th} = 4,4$ В (1, 2), 1,64 В (3) и 7,7 В (4). Напряжение питания и сопротивление нагрузки: 80 В и 1,4 МОм (1), 95 В и 1 МОм (2), 40 В и 0,6 МОм (3), 100 В и 1,05 МОм (4). б – Автоколебания в схеме с переключателем на основе V_2O_5 -геля (фото с экрана осциллографа). Всплески тока соответствуют моментам резкого спада напряжения – см. рис. 2в.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость пороговых характеристик сэндвич-переключателей на основе АОП VO_2 и гидратированного пентаоксида ванадия от температуры и давления, как показано в данной работе и целом ряде ранее опубликованных наших работ (и работ других наших коллег – сотрудников ПетрГУ) [1], [5], [7], [14], [17], указывает на возможность их использования в качестве тонкопленочных микросенсоров температуры и механических величин (давление, сила, перемещение и т. п.).

Количественные параметры исследуемых материалов, характеризующие их преимущества

по сравнению с аналогами, – это широкий диапазон измеряемых температур и высокая чувствительность.

Что касается преобразователей давления, то следует подчеркнуть, что «вертикальная» (МОМ) конфигурация более предпочтительна по сравнению с планарным вариантом, при котором для регистрации сигнала требуется изгиб подложки. Кроме того, одним из требований, предъявляемых к механическим датчикам, преобразователям и актюаторам в MEMS-системах, является малая собственная масса, что исключает обратное взаимовлияние [10]. В настоящее время речь уже идет о создании NEMS – наномеханических систем. Поэтому сочетание идеологии нанолитографии по оксидам ванадия [7], [11], [17] с возможностью использования переключаемых элементов на основе VO_2 в сенсорной технике может оказаться достаточно эффективным направлением в области приложений материалов с ПМИ.

Необходимо отметить, что диапазон измеряемых температур может быть расширен в низкотемпературную область, так как нет принципиальных ограничений для работы VO_2 -переключателей вплоть до температуры жидкого ге-

лия и ниже. Важной особенностью предлагаемого варианта датчика также является его быстрое действие: благодаря малым размерам и малым временам переключения ($\sim 10^{-10}$ с) [7], [8] инерционность будет определяться только величиной порядка $(f_r)^{-1}$, где f_r – рабочая частота при данной температуре. Кроме того, фактически «точечная» структура «V- VO_2 -металл» не будет искажать распределение температуры вблизи себя, что позволит использовать набор таких датчиков для прецизионного измерения градиентов температуры, тепловых полей и т. п.

Сочетание таких качеств, как малые размеры и широкий диапазон измеряемых температур (наряду с вполне удовлетворительными показателями по точности измерений), является весьма редким и может найти применение при решении множества проблем, связанных с контролем, регулированием и измерением температуры [4], [13].

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)», проект № 4978. Авторы также благодарят Г. Б. Стефановича и А. А. Величко за участие в обсуждении и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артюхин Д. В. Электронное переключение в легированном диоксиде ванадия: Дис. ... магистра техники и технологии. Петрозаводск, 2008. 71 с.
2. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводника и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
3. Викулин И. М., Стафеев В. И. Физика полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1980. 296 с.
4. Гордов А. Н., Жагулло О. М., Иванова А. Г. Основы температурных измерений. М.: Энергоатомиздат, 1992. 303 с.
5. Казакова Е. Л. Электронные и ионные процессы в гидратированном оксиде ванадия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2002. 153 с.
6. Костылев С. А., Шкут В. А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1978. 203 с.
7. Пергамент А. Л. Электронные неустойчивости в соединениях переходных металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 2007. 302 с.
8. Пергамент А. Л., Ханнин С. Д. Электронное переключение в тонких слоях оксидов переходных металлов // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. Естественные и точные науки. 2007. № 7(26). С. 69–86.
9. Сопряжение датчиков и устройств ввода данных с компьютерами IBM PC: Пер. с англ. / Под ред. У. Томпкинса, Дж. Уэбстера. М.: Мир, 1992. 592 с.
10. Busch-Vishniac I. J. Trends in electromechanical transduction // Physics Today. 1998. Vol. 51. № 17. P. 28–34.
11. Cheremisin A. B., Loginova S. V., Velichko A. A., Putrolaynen V. V., Pergament A. L., Grishin A. M. Modification of Atomic Structure of Thin Amorphous V_2O_5 Films under UV Laser Irradiation // Journal of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 100. 052096. 5 p.
12. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. Vol. 68. P. 365–381.
13. National Semiconductor Temperature Sensor Handbook. National Semiconductor Corporation. 1999. 40 p. <http://chaokhun.kmitl.ac.th/~kswichit/logger/temphb.pdf>.
14. Pergament A. L., Kazakova E. L., Stefanovich G. B. Optical and electrical properties of vanadium pentoxide xerogel films: Modification in electric field and the role of ion transport // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. № 17. P. 2187–2197.
15. Pergament A. L., Velichko A. A., Berezina O. Ya., Kazakova E. L., Kuldin N. A., Artyukhin D. V. Influence of doping on the properties of vanadium oxide gel films // J. Phys.: Condensed Matter. 2008. Vol. 20. 422204. 3 p.
16. Pergament A., Velichko A., Putrolaynen V., Stefanovich G., Kuldin N., Cheremisin A., Feklistov I., Khomlyuk N. Electrical and optical properties of hydrated amorphous vanadium oxide // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. № 22. 225306. 3 p.
17. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Velichko A. A., Stefanovich L. A. Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16. № 23. P. 4013–4024.