

ФОРМИРОВАНИЕ ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫХ МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Т. В. Галковский¹, В. В. Жилинский¹, И. М. Жарский¹,
А. И. Захлебаева², Г. Г. Горох²

¹Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск

²Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, gorokh@bsuir.by

Проведены исследования по формированию композиционных матрично-пленочных оксидных структур на примере хемочувствительных слоев $Mo-FeO/Al_2O_3/Si$ и $Fe-SnO_2/Al_2O_3/Si$ с использованием методов химического и электрохимического осаждения на поверхность пористого анодного оксида алюминия. Полученные структуры исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и электроннозондового микроанализа, что позволило подтвердить предполагаемый состав оксидных структур. Исследованы электронно-транспортные свойства полученных функциональных структур в диапазоне температур от 20 до 200 °С. Зафиксирован полупроводниковый характер электропереноса в полученных структурах с незначительным гистерезисом при циклировании температуры. Установлено, что сформированные $Mo-FeO/Al_2O_3/Si$ и $Fe-SnO_2/Al_2O_3/Si$ структуры проявляют хемочувствительность к присутствию в воздушной среде паров аммиака на уровне 15% при невысокой температуре детектирования на уровне 100 °С.

Решение целого ряда проблем, относящихся к защите окружающей среды, управлению технологическими процессами, контролю физиологического состояния человека, качества продуктов питания и т. д., требует создания электронных устройств, позволяющих регистрировать и классифицировать наличие химических веществ и их смесей в воздухе, анализировать запахи [1]. В связи с этим, важное место в микроэлектронике и твердотельной электронике занимает в последние годы разработка технологии получения, а также исследование полупроводниковых пленок, чувствительных к составу газовой среды. Значи-

тельные трудности связаны с получением воспроизводимых и достаточно стабильных тонких оксидных пленок. Полупроводниковые датчики реагируют на присутствие в атмосфере большого числа различных газов, и установить сорт воздействующего газа весьма сложно [2].

В ходе экспериментов разработаны методики электрохимического формирования композиционных активных слоев на основе смешанных полупроводниковых оксидов для газоанализирующих сенсорных устройств [3, 4]. Проводились эксперименты по получению металлооксидных пленок из растворов электрохимическим методом на матрицах нанопористого анодного оксида алюминия (АОА), сформированных на поверхности кремниевых пластин [5].

При электрохимическом осаждении хеморезистивной пленки из диоксида олова осуществляли электрохимическое окисление Sn(II) и Sn(IV) при напряжении 50–60 В в 1% растворе SnSO₄ на поверхности пористой матрицы АОА, инициируя осаждение гидроксидов олова(IV) в порах АОА. Далее образцы отжигали на воздухе при 750–850 °С в течение 30–45 мин. Для формирования пленок из смешанных оксидов (MoO₃–SnO₂, MoO₃–Fe₂O₃, WO₃–Fe₂O₃, MoO₃–SnO₂) чередовали слои различных гидроксидов металлов. Операции по нанесению хеморезистивного слоя повторяли 2–6 раз для достижения оптимального электрического сопротивления.

По данным электронной микроскопии, для структуры Si/Al₂O₃/Mo-SnO₂ наблюдается формирование функционального покрытия на поверхности матрицы АОА толщиной до 100 нм. При этом, как видно из рис. 1, а, здесь преобладает горизонтальный механизм роста [6]. Поверхность полученной матрично-пленочной структуры характеризуется пониженным структурным совершенством (рис. 1, б).

При формировании оксидного функционального покрытия Mo-FeO на поверхности пористой анодной матрицы оксида алюминия было установлено, что толщина пленки достигает порядка 1,4 мкм (рис. 2, а). Поверхность полученной структуры имеет незначительные поверхностные, локальные образования (рис. 2, б).

Элементный анализ, проведенный для данных структур, показал присутствие молибдена, кислорода и олова, что указывает на металлооксидный характер образованной полупроводниковой оксидной пленки. Однако предположить состав полученной структуры затруднительно, так как подложка АОА вносит существенный вклад в общее содержание атомов кислорода в полученных структурах. Для установ-

ления электронно-транспортных свойств, полученных матрично-пленочных структур, проводилось измерение температурной зависимости электросопротивления в интервале температур от 20 до 250 °С (рис. 3).

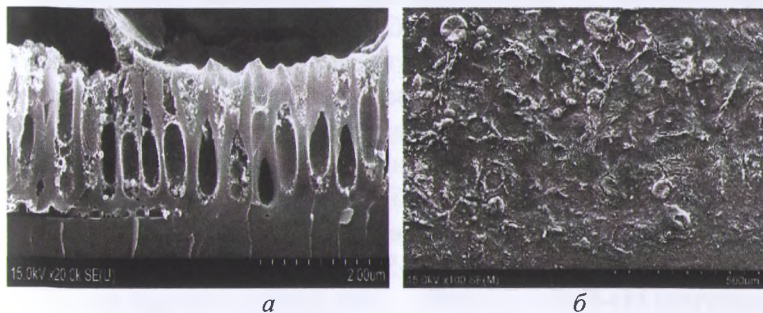


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение скола (а) и поверхности структуры Si/ Al₂O₃/Mo-SnO₂ (б)

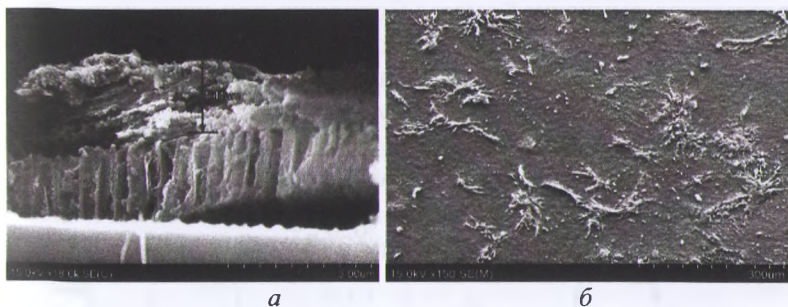


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение скола (а) и поверхности структуры Si/ Al₂O₃/Mo-FeO (б)

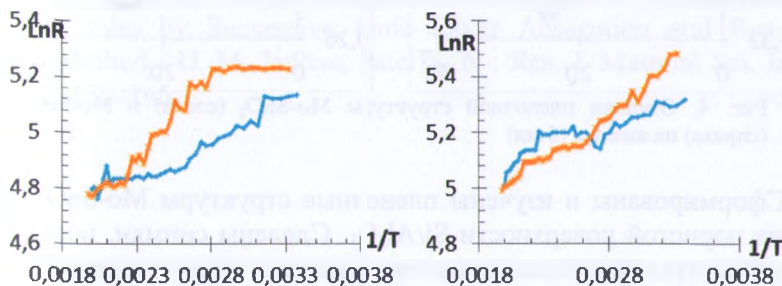


Рис. 3. Изменение электросопротивления от температуры для пленочной структуры Mo-SnO₂ (а) и Mo-FeO сформированной на пористой анодной матрице электрохимическим методом (б)

Из представленных зависимостей видно, что для структуры Mo-SnO₂ и Mo-FeO при нагревании наблюдается уменьшение электросопротивления более чем в 2 раза, а при охлаждении – увеличение электросопротивления. В ходе циклического изменения температуры было установлено, что наибольшей стабильностью и меньшим значением гистерезиса характеризуется структура Mo-FeO. Данная структура характеризовалась отклонением начального и конечного электросопротивления менее чем на 10% в рамках циклических измерений. Наиболее достоверная линеаризация наблюдается в координатах $\ln(R) = 1/T$, что указывает на преобладание зонного механизма проводимости при нагревании и охлаждении [1]. Оценочное значение энергии активации для структуры Mo-SnO₂ составило порядка 7,4 мэВ, а для структуры Mo-FeO – 7,1 мэВ.

Для исследования газочувствительности сформированных структур использовалась лабораторная установка, в которую напускалась газовоздушная аммиачная смесь. Подложка при этом нагревалась до температуры 100 °С. Напуск газа проводился в импульсном режиме. В каждом опыте напуск активных газов осуществлялся 2-3 раза. Для полученных матрично-пленочных структур были зафиксированы отклики в полторакратном размере, в виде увеличения электросопротивления, при напуске паров аммиака (рис. 4).

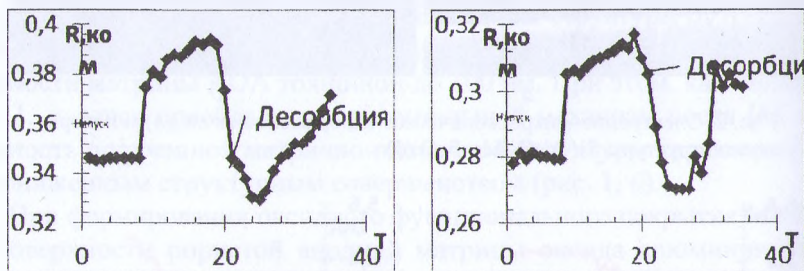


Рис. 4. Отклики пленочной структуры Mo-SnO₂ (слева) и Mo-FeO (справа) на аммиак (5 мл)

Сформированы и изучены пленочные структуры Mo-SnO₂ и Mo-FeO на пористой поверхности Si/Al₂O₃. Сделаны снимки, показывающие структуры полученных пленок. С целью точного определения их состава проведен элементный анализ. После проведения электрофизических исследований установлено, что пленкам присуща проводимость р-типа. Исследования хемочувствительности доказывают, что

после определенных доработок пленки данной структуры могут быть использованы в качестве чувствительного слоя газовых датчиков для определения аммиака в воздушной среде.

Литература

1. Lasisi, A. R. Fabrication and characterization of tin sulphide SnS doped thin film solar cells / A. R. Lasisi // J. of Science and Technology. – 2016. – Vol. 7, No. 4. – P. 3887–3890.

2. Vijayakumar, K. M. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. M. Vijayakumar // J. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. – Vol. 10, No. 24. – P. 929–935.

3. Магнитные металлоксидные наноструктуры на поверхности алюминия / А. В. Болтушкин, В. Г. Шадров, Л. Б. Сосновская, Л. В. Немцевич // Материаловедение. – 2004. – № 7. – С. 37–43.

4. Functional multicomponent metal oxides in the anodic alumina matrixes / G. Gorokh, A. Zakhlebeyeva, N. Bogomazova, V. Zhilinskiy, A. Murashkevich // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы междунар. науч.-техн. конф. 28–30 ноября 2017 г. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 133–136.

5. Химический синтез смешанных металлооксидов $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ в матрицах анодного оксида алюминия / Г. Г. Горох, А. И. Захлебаева, А. В. Пянко, В. В. Жилинский, Н. В. Богомазова // Наноструктурные материалы–2016: Беларусь–Россия–Украина: материалы V Междунар. науч. конф. Минск, 22–25 ноября, 2016 г. – Минск, 2016. – С. 275–277.

6. Jadhav, U. M. Room Temperature Deposition of Nanocrystalline CdS Thin Film by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method / U. M. Jadhav, Patel S. N : Res. J. Material Sci. India, 2013. – P. 156–165.