

УДК 539.234

СЕНСОРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В. Г. ЛУГИН⁺, В. Г. ЗАРАПИН, И. М. ЖАРСКИЙ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

Исследованы структура, фазовый состав, морфология поверхности и химический состав пленок на основе SnO_x методами электронной дифракции, ПЭМ, РЭМ, ОЭС, ВИМС. Исследованы сенсорные свойства пленок SnO_x и SnO_x , легированных Pd по отношению к CO и NO_2 . Полученные результаты могут быть использованы при создании высокочувствительных и селективных сенсоров для детектирования газовых смесей, содержащих NO_2 и CO.

Введение

В последние годы происходит интенсивное развитие технологий производства пленочных неорганических материалов, а так же наблюдается повышенный интерес к разработкам новых приборов и устройств микроэлектроники с использованием нетрадиционных подходов в применении не только новых, но и широко применяющихся материалов. Пленочные материалы, в частности из оксидов металлов, успешно используются в качестве неорганических сорбентов, гетерогенных катализаторов, ИК-отражателей, проводящих покрытий, монокристаллизаторов, солнечных элементов, фотоэлектрохимических электродов, МОП-структур, гетероконтактов и т. д.

Особое внимание уделяется разработке микроэлектронных первичных измерительных преобразователей (сенсоров) различных величин: температуры, давления, ускорения, индукции магнитного поля, параметров излучений, концентраций ионов в жидкости, влажности и химического состава газовых сред, среди которых последние находят широкое применение в химической и электронной промышленности, машиностроении, авиационной и автомобильной технике, а так же при решении ряда экологических задач, связанных с получением информации о химическом составе атмосферы [1].

Одной из важнейших задач химической сенсорики является получение высокочувствительных, селективных сенсорных слоев с высокой долговечностью и стабильностью рабочих параметров.

Из большого числа методов получения газо-

чувствительных слоев наиболее перспективными являются вакуумные методы, которые позволяют обеспечить высокую чистоту, воспроизводимость, совместимость с микроэлектронной групповой технологией.

Большое значение уделяется сенсорным свойствам пленок оксида олова, что обусловлено их высокой чувствительностью к большому количеству различных газовых сред, но это является и одним из основных недостатков, заключающемся в трудности разделения сигналов от различных газов. Проблема селективности обусловлена тем фактом, что адсорбция частиц различной природы, в повечном счете, вызывает однотипные изменения электрофизических характеристик адсорбента. Тем не менее, существуют решения этой задачи, позволяющие получить адсорбенты, чувствительные лишь к определенным газам.

Цель работы

Основной задачей данной работы являются исследования, направленные на повышение чувствительности и селективности сенсорных пленок на основе SnO_2 , снижение рабочей температуры, повышение стабильности и выявление простых и однозначных зависимостей между сигналом сенсора и концентрацией газа.

Методика эксперимента

Сенсорные пленки SnO_x и их легированные модификации были получены методом термического окисления слоя металлического олова. Пленки напыляли методом магнетронного распыления

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

на постоянном токе на установке ВУП-5М. В качестве газа-травителя использовали аргон. Для получения легированных пленок SnO_x в мишень вводились легирующие добавки, позволяющие получать сенсорные слои с заданным содержанием легирующей примеси. В качестве подложек была использована слюда (мусковит). После напыления металлические пленки подвергались термическому окислению в печи СНОЛ-1.6 при температуре 500°C в течение 60 мин.

Толщину пленок и морфологию поверхности определяли с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения S-806 (Hitachi). Фазовый и гранулометрический состав пленок определяли методами электронной дифракции и изучением микроструктуры на просвет на трансмиссионном электронном микроскопе H-800 (Hitachi).

Количественный анализ состава пленок и содержание легирующей примеси определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием ионного микрозонда IMS-4F (Cameca). Распределение основных элементов на поверхности и по толщине пленок определяли методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) с послойным анализом на оже-спектрометре РНІ-660 (Perkin Elmer).

Исследования сенсорных характеристик полученных пленок производили на метрологическом комплексе. Для создания и поддержания в измерительной камере определенного состава газовой среды использовались системы приготовления газов двух типов: основанная на использовании газогенератора ГР-03М с коэффициентом разбавления эталонной газовой смеси от 16 до 4000 и основанная на использовании диффузионных источников газов, создающих определенную концентрацию при заданных температуре и расходе газа-носителя. Чувствительность пленок к СО исследовалась в интервале температур $50\text{--}400^\circ\text{C}$ и концентраций $0,0048\text{--}1,1550$ об.%. Исследования чувствительности к диоксиду азота проводили в температурном интервале $50\text{--}400^\circ\text{C}$ при концентрации NO_2 $1,7 \cdot 10^{-4}$ об.%, которая обеспечивалась диффузионным источником. В качестве газа-носителя использовали воздух.

Обсуждение результатов

Технология получения пленок SnO_x методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Толщина чувствительного слоя является важным фактором, определяющим метрологические характеристики сенсорных датчиков хеморезистивного типа, поскольку с уменьшением толщины пленки, т. е. увеличением соотношения поверхность–объем, увеличивается чувствительность и быстродействие сенсорного элемента. Однако уменьшение по толщине чувствительного слоя целесообразно лишь до пределов, позволяющих сохранить сплошность пленочного покрытия и возможность воспроизведения его толщины. В

данной работе исследовались оксидные пленки с толщиной ≈ 50 нм. Использование различных условий и температурных режимов окисления позволяет управлять структурой, стехиометрией, фазовым и гранулометрическим составом оксидной пленки и, как следствие, ее электрофизическими и сенсорными свойствами.

Исходные металлические пленки имели поликристаллическую структуру со средним размером зерна $\approx 15,6$ нм. Электронографические исследования идентифицировали наличие только фазы металлического $\beta\text{-Sn}$. Окисление пленок при температуре 500°C в течение одного часа приводит к формированию оксидной поликристаллической структуры с заметным укрупнением размеров микрокристаллических образований ($d_{\text{ср}} = 22,4$ нм). Данные электронной дифракции свидетельствуют о формировании фазы SnO_2 (касситерит) с небольшим содержанием фазы SnO (ромархит). Как показали исследования, данный фазовый и гранулометрический состав не претерпевает заметных изменений в процессе продолжительной работы сенсорных датчиков в различных газовых средах.

Результаты анализа химического состава методом ОЭС свидетельствуют о неравномерности распределения кислорода и олова по толщине оксидной пленки. Количественный анализ состава поверхностного слоя свидетельствует о соотношении Sn:O как 1:2,4, в то время как в глубине пленки наблюдается равномерное по толщине распределение олова и кислорода с соотношением 1:1,6 (рис. 1). Поверхность пленок содержит достаточно большое количество углеродсодержащих соединений. Анализ состава пленок SnO_x и SnO_x , легированных Pd, методом ВИМС (первичный ион – O) показал наличие в пленках «следовых» количеств железа и хрома соответственно (5 и 2) $\cdot 10^3$ ат. % (по отношению к Sn), появление которых, вероятно, вызвано частичным распылением материалов вакуумной установки в околокапотном пространстве. Количественный расчет элементного состава производили с учетом при-

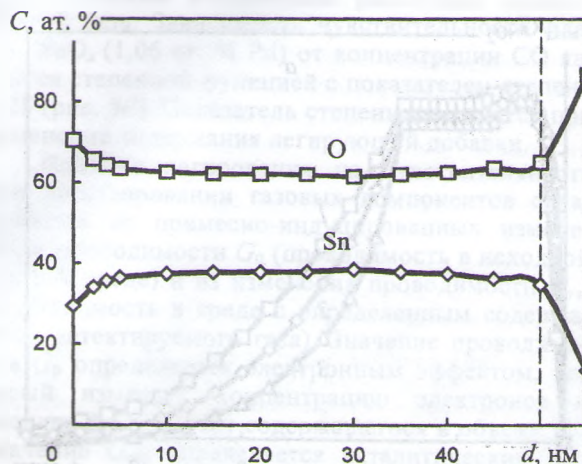


Рис. 1. Профиль распределения элементного состава по толщине пленки SnO_x по данным ОЭС

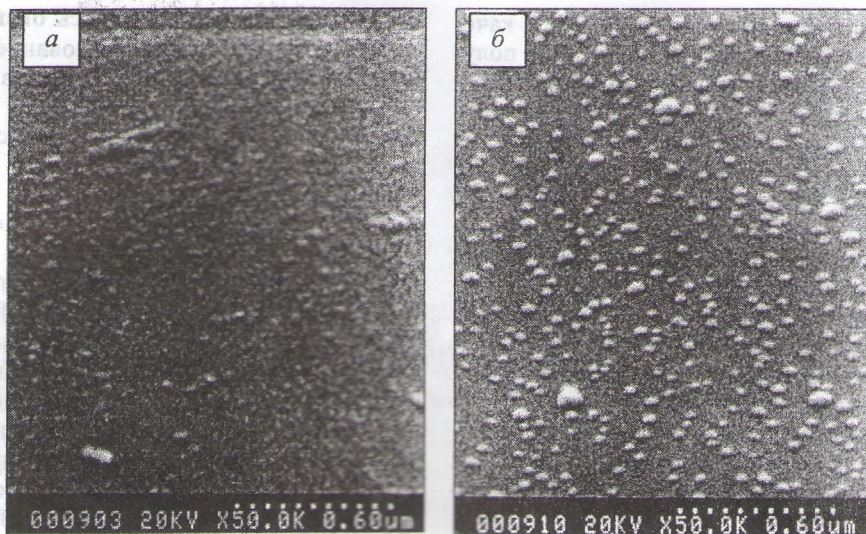


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок: а – SnO₂; б – SnO₂, легированной Pd

родного изотопного распределения элементов и относительных коэффициентов вторичной ионной эмиссии [2]. Содержание «сопутствующих» примесей Cr и Fe в пленках различного состава сохраняется на определенном (одном) уровне и зависит от конструктивных особенностей магнетронной распылительной системы.

Изучение структуры поверхности сенсорных слоев методом РЭМ выявило существенные различия в морфологии поверхности между нелегированными и легированными Pd пленками. Как видно из рис. 2, на поверхности легированных пленок наблюдаются ярко выраженные «островковые» образования (30–80 нм), достаточно равномерно распределенные по поверхности.

Исследования сенсорных свойств нелегированных пленок SnO₂ выявили высокую чувствительность при детектировании малых концентраций NO₂ в газовых смесях при температуре чувствительного слоя 100–130 °С, что значительно ниже рабочих температур оксидных пленок, полу-

ченных другими методами (≈200 °С) [3]. Несмотря на сравнительно низкие для металлоксидных полупроводников рабочие температуры, полученные пленки обладают высоким быстродействием и хорошей обратимостью сигнала. Время срабатывания (90% от тока насыщения) при температурах 110–130 °С составляет 20–10 с, соответственно (рис. 3а). Максимальная чувствительность к содержанию NO₂ (0,00017 мас.%) в интервале температур 100–130 °С соответствует температуре 100 °С. время срабатывания составляет 4,6 мин. Повышение температуры детектирования на 10 °С приводит к уменьшению относительной чувствительности от 10 до 6,8, но с резким повышением быстродействия. Зависимость чувствительности и быстродействия пленки по отношению к NO₂ в интервале температур 100–130 °С представлена на рис. 3б. Характер температурных зависимостей чувствительности и быстродействия определяется влиянием двух факторов: увеличением концентрации адсорбированных на поверхности пленки

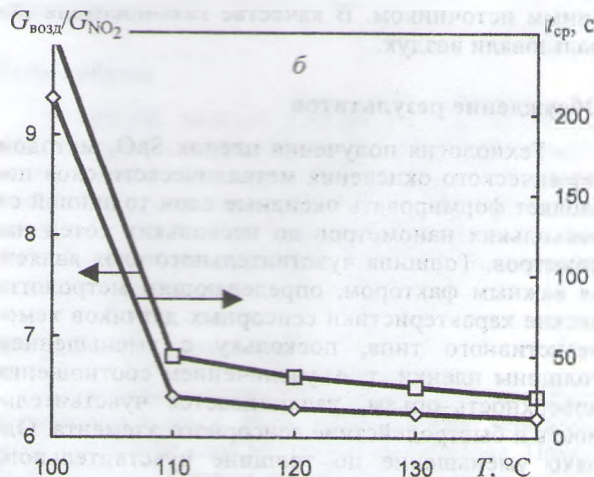
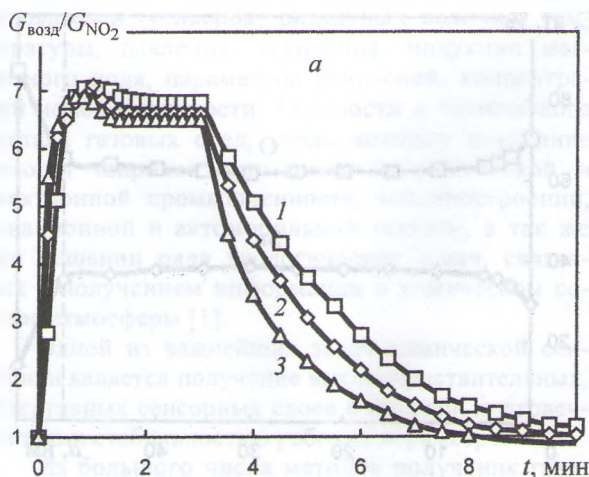


Рис. 3. Кинетика сенсорного отклика пленок SnO₂ на NO₂ (0,17·10⁻³ мас.% в воздухе) при различных температурах (1 – 110 °С; 2 – 120; 3 – 130 °С) (а) и зависимости относительной чувствительности и быстродействия от температуры детектирования (б)

частиц газовой фазы с уменьшением температуры и кинетикой адсорбционных процессов и связанных с ними изменениями электрофизических параметров пленки.

Чувствительность нелегированных пленок SnO_x к NO_2 может быть объяснена следующим образом. Диоксид олова представляет собой примесный широкозонный полупроводник *n*-типа, основной донорной примесью которого являются кислородные вакансии. Соответствующие им уровни расположены в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости так, что при температурах порядка комнатной примесь является практически полностью ионизованной. В обычных условиях поверхность пленки содержит большое количество частиц, адсорбированных из газовой фазы. Взаимодействие газа с пленкой приводит к образованию различных адсорбционных состояний, влияющих на электрофизические свойства пленки. Основным видом несобственных поверхностных состояний, оказывающим сильное влияние на параметры электропереноса пленки, являются состояния, образованные хемосорбцией кислорода, на которых происходит локализация свободных электронов. Кислород, являясь акцептором электронов, хемосорбируется на поверхности оксида в большинстве случаев в заряженной форме, т.е. создает в запрещенной зоне локальные уровни. Под влиянием адсорбции NO_2 происходит уменьшение проводимости пленок SnO_x . Поскольку молекулы NO_2 обладают большим сродством к электрону, чем молекулы O_2 (для NO_2 – 2,42, для O_2 – 0,44 эВ [4]), то при адсорбционном взаимодействии с пленкой они будут обладать более ярко выраженными акцепторными свойствами. В случае достаточно малых концентраций адсорбированных молекул NO_2 более вероятной является возникновение заряженной формы адсорбции, при которой свободный электрон и хемосорбированная частица связываются обменным взаимодействием, приводящим к «сильной» локализации электрона на энергетическом уровне адсорбированной частицы. Взаимодействие пленки с большими концентрациями NO_2 может привести к выравниванию уровня Ферми с энергетическими уровнями хемосорбированных частиц.

Снижение рабочей температуры чувствительного слоя при детектировании NO_2 позволяет не только уменьшить энергопотребление сенсорных датчиков, но и повысить селективность по отношению к восстановительным газам, таким как CO , CH_4 , H_2 и др. вследствие малой каталитической активности нелегированных пленок SnO_x при низких температурах детектирования.

Легирование пленок диоксида олова каталитически активными металлами, такими как Pd, Pt позволяет повысить чувствительность к восстановительным газам. В данной работе исследовалось влияние Pd на чувствительность пленок SnO_x к монооксиду углерода. Введение Pd в качестве легирующей примеси приводит к резкому уменьшению проводимости пленок за счет уменьшения концентрации кислородных вакансий, т.е. при-

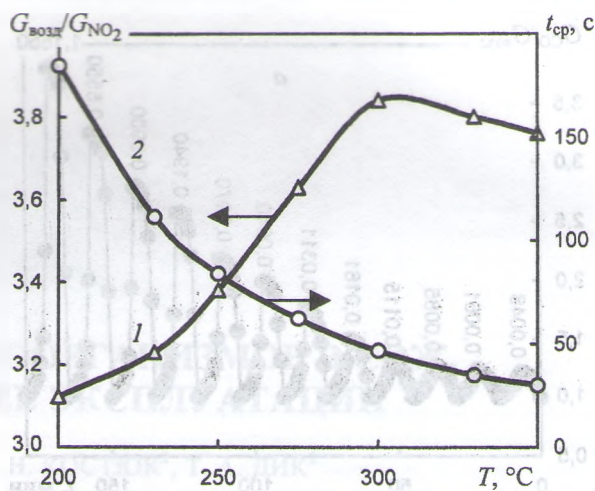


Рис. 4. Зависимости относительной чувствительности к CO (1) (1,155 об.% в воздухе) и быстродействия (2) пленок SnO_x (Pd) от температуры детектирования

ближения состава оксидных пленок к стехиометрии. По данным ОЭС пленки SnO_x , легированные Pd, характеризуются стехиометрическим соотношением $\text{Sn}:\text{O} \approx 1:2,2$ на поверхности и $\sim 1:1,8$ в объеме пленки. Максимальной чувствительностью к CO из исследованного ряда [(0,5–2,0 ат. % (по отношению к Sn)] обладают пленки с содержанием Pd в количестве $\sim 1,0$ ат. %. На рис. 4–5 представлены результаты исследований сенсорных свойств пленок SnO_x , легированных Pd, в количестве 1,06 ат.% (по результатам ВИМС). Чувствительность пленок к CO увеличивается в интервале 200–300 °C, затем снижается (рис. 4). Максимуму чувствительности соответствует температура 300 °C (оптимальная рабочая температура). Быстродействие возрастает с увеличением температуры во всем исследованном температурном интервале. Изучение воздействия на сенсорные пленки CO в воздухе в интервале концентраций 0,0048–1,1550 об. % (рис. 5а) показало, что проводимость пленок обратимо изменяется при периодическом воздействии различных концентраций газа. Зависимость чувствительности пленок SnO_x (1,06 ат. % Pd) от концентрации CO является степенной функцией с показателем степени 0,25 (рис. 5б). Показатель степени изменяется при изменении содержания легирующей добавки.

Влияние легирования на чувствительность при детектировании газовых компонентов складывается из примесно-индуцированных изменений в проводимости G_0 (проводимость в исходной газовой среде) и из изменения проводимости $G_{\text{газ}}$ (проводимость в среде с определенным содержанием детектируемого газа). Значение проводимости G_0 определяется электронным эффектом, который изменяет концентрацию электронов в пленках SnO_x за счет содержащегося в объеме Pd. Значение $G_{\text{газ}}$ определяется каталитическим эффектом поверхностных Pd и PdO, которые определяют проводимость SnO_x в присутствии CO .

Каталитическая активность пленок SnO_x , ле-

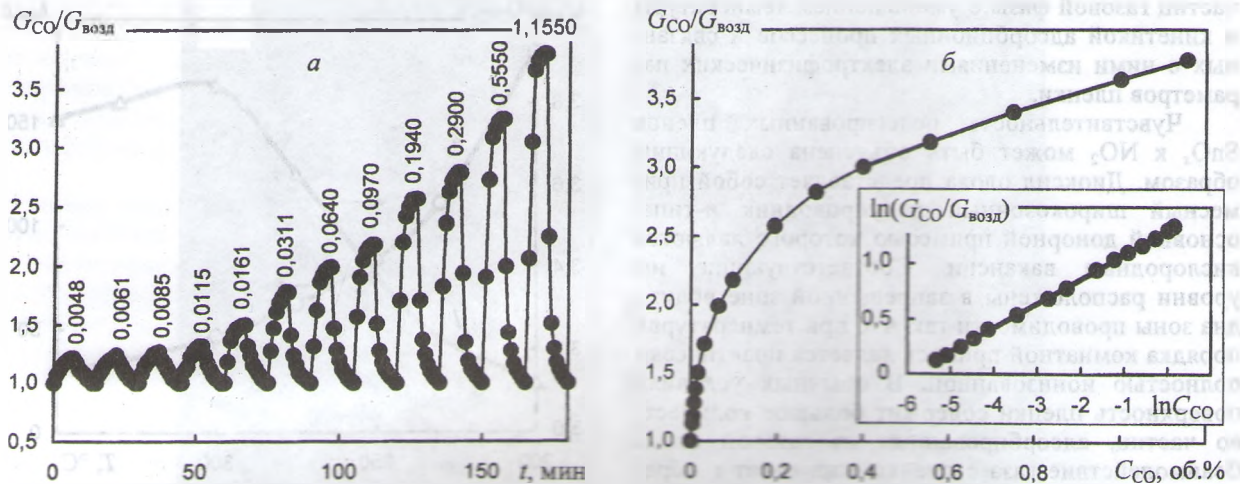


Рис. 5. Кинетика сенсорного отклика пленок SnO_2 (Pd) (температура пленки – 300 °С) при циклической смене состава атмосферы (а) (C_{CO} в воздухе изменялась от 0,0048 до 1,1550 об.%) и концентрационная зависимость чувствительности (б)

гированных Pd, по отношению к CO в большой мере обусловлена присутствием на поверхности различных форм адсорбированного кислорода, которые способствуют протеканию процессов каталитического окисления CO до CO_2 . Из заряженных форм поверхностного кислорода наиболее высокой реакционной способностью обладает O^- , образование которого происходит при температурах 227–277 °С [5].

При детектировании CO в диапазоне рабочих температур чувствительного элемента наиболее вероятен процесс каталитического окисления CO в CO_2 с участием радикала O^- . Протекание данного поверхностного процесса сопровождается увеличением проводимости пленки за счет делокализации электронов. Увеличение проводимости так же может являться следствием хемосорбционного взаимодействия пленки с монооксидом углерода, который характеризуется донорными свойствами по отношению к оксидным полупроводникам *n*-типа.

Выводы

Исследованы структура, фазовый состав, морфология поверхности и химический состав пленок на основе SnO_x , полученных методом магнетронного распыления олова с последующим термическим окислением. Исследования сенсорных свойств нелегированных пленок SnO_x выяви-

ли высокую чувствительность при детектировании малых концентраций NO_2 в газовых смесях при температуре чувствительного слоя 100–130 °С. Сенсорные пленки SnO_x обладают селективностью в присутствии CO, CH_4 , H_2 . Легирование пленок SnO_x Pd повышает чувствительность к CO и позволяет селективно детектировать CO в присутствии NO_2 . Концентрационная зависимость чувствительности описывается степенной функцией с показателем степени 0,25 для пленок, легированных ~1 ат.% Pd. Полученные результаты могут быть использованы при создании высокочувствительных и селективных сенсоров для детектирования газовых смесей, содержащих NO_2 и CO.

Литература

1. Евдокимов А. В., Муршузлы М. Н., Подлепецкий Б. И. и др. Микроэлектронные датчики химического состава газов. Москва; ЦНИИ «Электроника» (1988)
2. Фелдман Л., Майер Дж. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Москва: Мир (1989)
3. Schierbaum K. D., Geiger J., Weimar U. et. al. Specific palladium and platinum doping for SnO_2 -based thin films sensor arrays // Techn. dig. of the 4th int. meeting on chemical sensors. Tokyo (1992). 172–175
4. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. Москва: Энергоатомиздат (1991)
5. Ивамото М. Особенности разновидности адсорбированного на поверхности оксидов кислорода // Секубай, 26 (1984), № 1, 30–41

Lugin V. G., Zarapin W. G., Zharskiy I. M.

Sensor and structural properties of tin oxide thin films obtained by magnetron sputtering.

Structure, phase structure, surface morphology and chemical structure of SnO_x -based films have been investigated by electron diffraction patterns, TEM, SEM, AES, SIMS. Sensor properties of SnO_x and Pd-doped SnO_x -films in relation to CO and NO_2 were investigated. The obtained results can be used to create highly sensitive and selective sensors for detecting gas mixtures containing NO_2 and CO.

Поступила в редакцию 19.06.98.

© В. Г. Лугин, В. Г. Зарапин, И. М. Жарский, 1999.