

УДК 621.794.4:661.862.22

Боброва В.А., Галковский Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР $Sn_xW_yO_z/Al_2O_3/Si$

Белорусский государственный технологический университет

*Кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов
электронной техники*

В микроэлектронной технологии тонкие пленки металлов на кремнии помимо непосредственного применения используются для формирования силицидных или оксидных слоев различного функционального назначения.

Исследование процессов образования соответствующих фаз и характеристик межфазных границ — актуальная научная и практическая задача. Интерес к металлоксидным пленкам и структурам Si/MeO_x связан в значительной степени с развитием полупроводниковой сенсорики [1]. Для активно изучаемых в качестве сенсорных материалов высших оксидов металлов (ZnO , SnO_2 , WO_3 , TiO_2) характерен дефицит аниона (кислорода) и наличие катионов металла в более низкой по сравнению со стехиометрической формулой степени окисления, что определяет электронный характер их проводимости.

Имеется весьма обширный спектр различных вариантов синтеза пленочных оксидных и халькогенидных структур. Одним из перспективных и широко изучаемых является, метод ионного наслаивания. Это связано с простотой и дешевизной метода, а так же возможностью регулирования состава получаемых пленок без применения сложной аппаратуры.

В настоящей работе синтезированы методом ионного наслаивания пленки $Sn_xW_yO_z$ на основе оксидов олова и вольфрама на подложках Al_2O_3/Si , которые были получены методом сквозного анодирования пленок алюминия на поверхности монокристаллического кремния. Толщина функциональных слоев составляла от 15 до 30 монослоев (МС). Объектом исследования являлись структурные особенности, электронно-транспортные, а так же хемочувствительные свойства пленочных структур, полученных на профилированных подложках.

Как показали результаты электрономикроскопических исследований при последовательном катионном (с использованием катионов олова) и анионном (с использованием вольфрамат-ионов) наслаивании функционального покрытия на пористую структуру анодного Al_2O_3 наблюдается равномерное заполнение пор частицами модифицирующей фазы (рисунок 1).

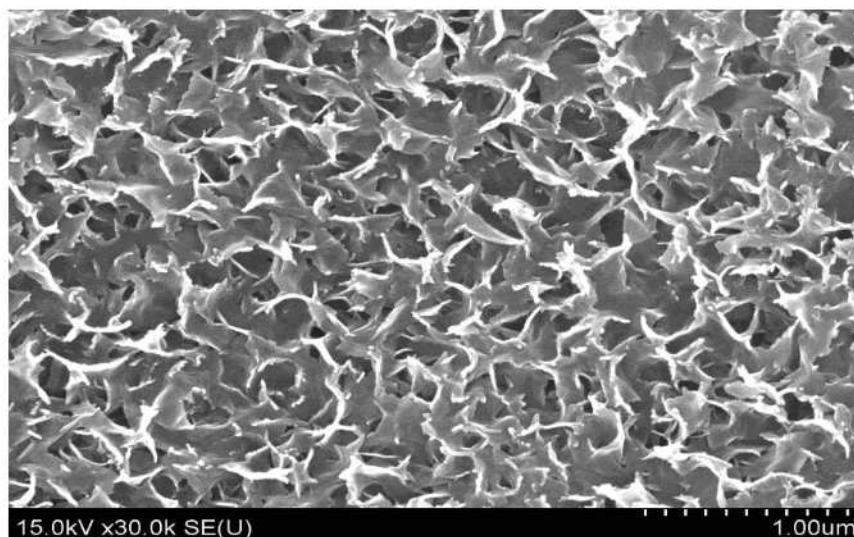


Рисунок 1 – Электронномикроскопическое изображение поверхности структуры $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, полученной методом ионного наслаивания

Можно отметить, пленки $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ визуалью характеризуются высокой развитой поверхностью и повышенной пористостью. Такой результат является благоприятным для их использования в сенсорных устройствах, а также в каталитических системах.

ИК-спектры вольфрам-содержащих структур (рисунок 2) включали полосы 3300 и 1640 см^{-1} , которые связаны с валентными колебаниями молекул воды, что указывает на повышенную гидрофильность пленок $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$. Поглощение в области $3100\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ относят к симметричным и асимметричным колебаниям НОН-связей в H_2O . В группе неинтенсивных пиков в области $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ можно предположительно идентифицировать пики обусловленные колебаниям оксидновольфрамовой связи.

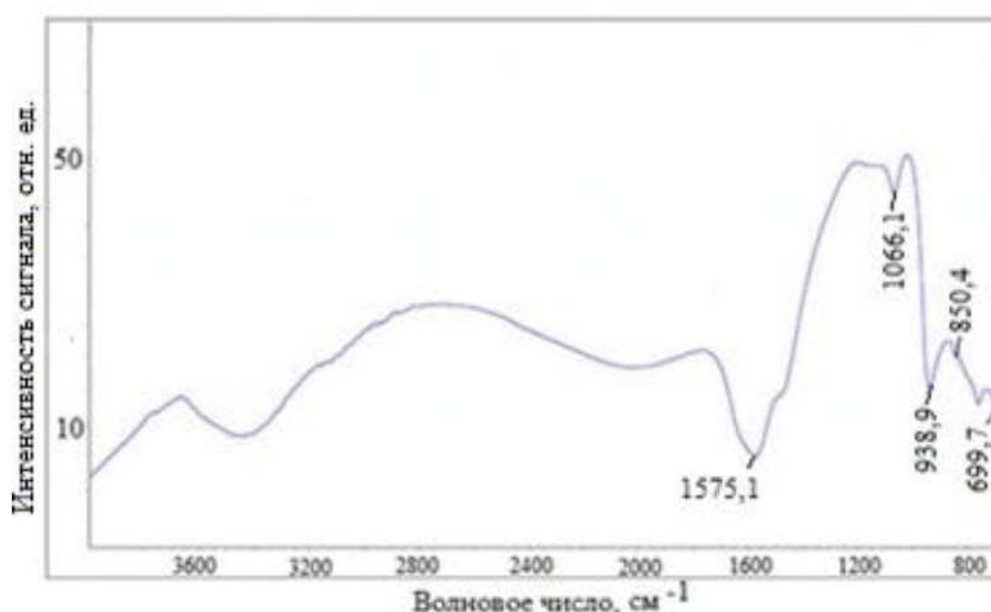
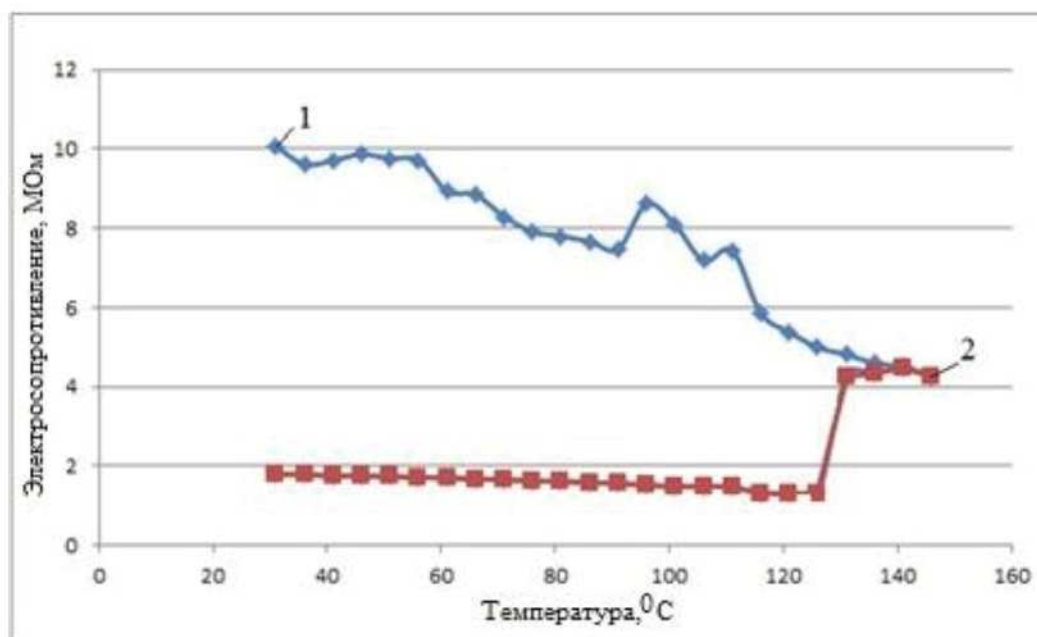


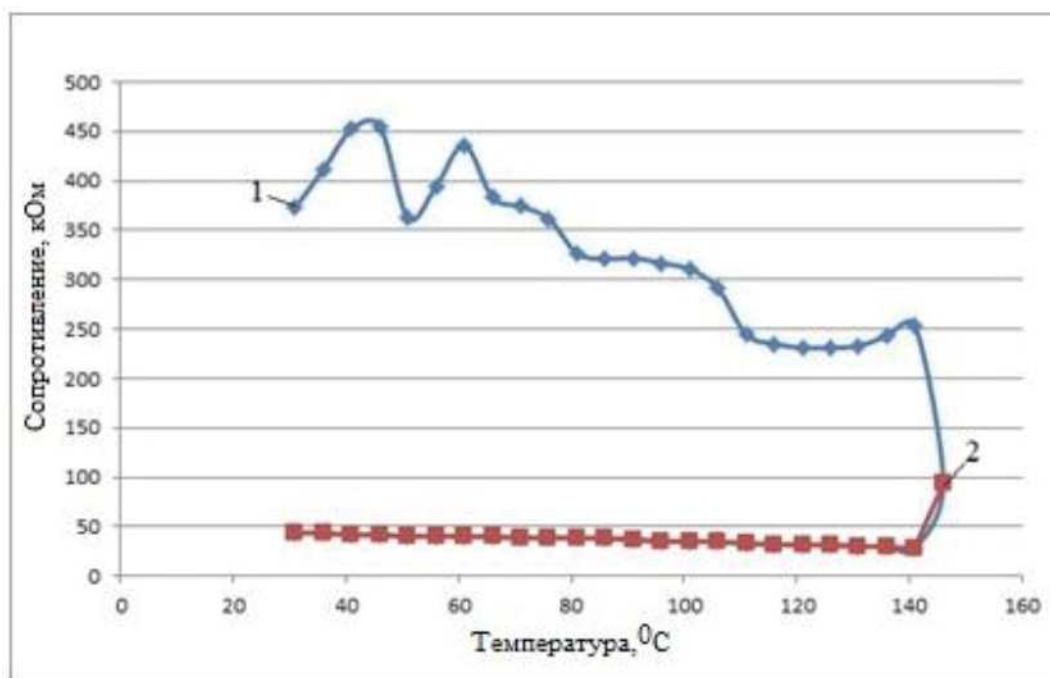
Рисунок 2 – ИК-спектр структуры $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ после наслаивания пленки $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ толщиной 15 нм

Известно [2], что группировки WO_x , ($x = 4,6$) могут быть рассмотрены как молекулярные единицы внутри решетки. Таким образом, их колебания дают информацию о химической связи и симметрии группы. Для структур, содержащих октаэдры WO_6 , характерны симметричные и асимметричные валентные колебания имеющие частоты в диапазонах $850-800\text{ см}^{-1}$ и $700-600\text{ см}^{-1}$ [3], вне зависимости от того, формируют ли октаэдры мостиковые связи (например, WO_3) или немостиковые (упорядоченные перовскиты). Для тетраэдрических группировок характерны полосы, соответствующие валентным колебаниям в диапазоне $900-970$ и $800-850\text{ см}^{-1}$ [4].

В качестве общего замечания по электрофизическим характеристикам вольфрам-содержащих пленок можно отметить, что исследованные структуры характеризовались определенной нестабильностью омического состояния, которое проявлялось гистерезисными электронно-транспортными явлениями при циклировании температур (рисунок 3). При этом на участке нагрева, в сравнении с участком охлаждения, наблюдался повышенный отрицательный температурный коэффициент электросопротивления порядка $7,85 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ (рисунок 3, а). При варьировании толщины функционального покрытия образцов зафиксировано, что покрытие меньшей толщины характеризуется пониженным температурным коэффициентом электросопротивления порядка $3,07 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ (рисунок 3, б) и обнаруживает изменение знака этой зависимости. Такие явления могут быть связаны с реструктуризацией электроактивных дефектов в пленках сложных оксидов при изменении их толщины.



а)



б)

1 – нагрев, 2 – охлаждение

Рисунок 3 – Температурная зависимость электросопротивления пленочных структур $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ толщиной 30 МС (а) и 15 МС (б)

В наших экспериментах исследовались хемочувствительные характеристики структур $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ при напуске газо-восстановителей органической природы. Изменение электросопротивления структуры отличалось для различных активных газов. Так в случае этилового спирта и ацетона сопротивление структуры $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z/\text{Ag}$ уменьшилось, проявляя отклики соответственно 60% и 187 %, в то время как напуск паров уксусной кислоты привел к уменьшению сопротивления структуры, которое соответствует отклику 52 % (рисунок 4).

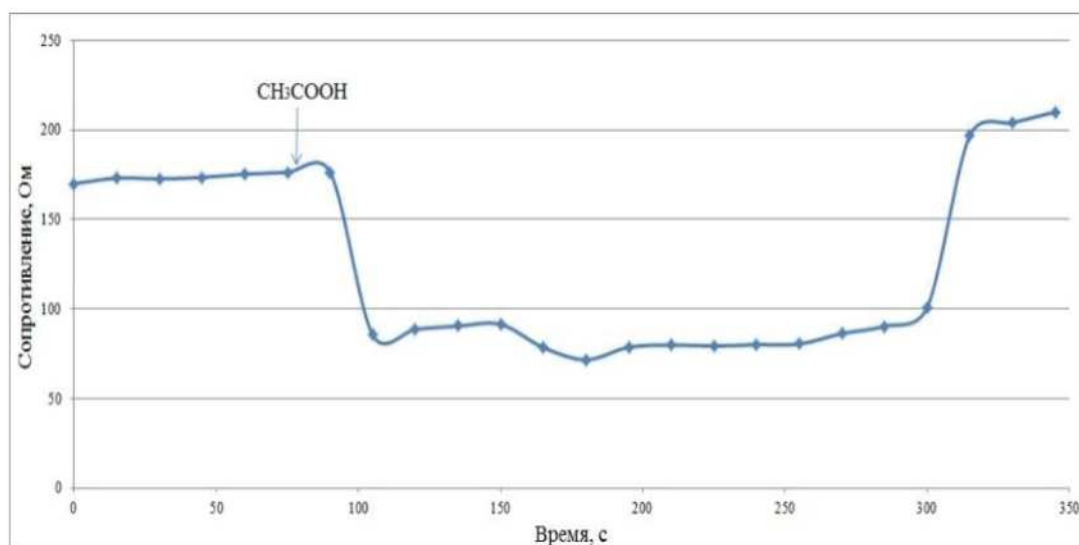


Рисунок 4 – Газочувствительный отклик пленок $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ толщиной 15 МС на пары уксусной кислоты при температуре 180°C

С учетом того, что индивидуальные нестехиометричные оксиды $\text{SnO}_{2-\delta}$ и $\text{WO}_{3-\delta}$, как правило, проявляют проводимость n-типа за счет наличия кислородных вакансий в структуре оксида, ожидаемое направление отклика получено в случае напуска паров уксусной кислоты, хотя восстановительные свойства этой молекулы среди изученных газов-восстановителей является наименее активными.

References:

1. Gleiter H. // *Acta Mater.* 2000. 48. P. 1
2. Cape, T. W. Raman and IR-emission studies of some tungstate and molybdate containing melts / T. W. Cape, V. A. Maroni, P. T. Cunningham // *Spectrochimica Acta.* – 1976. – Vol. 32 A, № 5. – P. 121–1223.
3. Sekiya, T. Structural study of $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses. / T. Sekiya, N. Mochida, S. Ogawa / *Journal of non-crystalline.* – 1994. – Vol. 176. P. 105–111.
4. Kolobkova, E. V. Vliyaniye usloviy sinteza ehlektrohromnyh plenok WO_3 na strukturu i termicheskie harakteristiki / E.V. Kolobkova, E.V. Sohovich, V.S. Zemko // *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta.* – 2013. – № 19. – S. 3–7.

Bobrov V.A., Galkovsky T.V.

STUDY OF THIN-FILM STRUCTURES $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Belarusian State Technological University

Department of Chemistry, Electrochemical Production technology and materials for electronics.

Summary

The paper presents the results of an experimental study of the formation of gas-sensitive thin films by ion layering, composition $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, the study of the electrical properties of the films, the influence of the composition of the surrounding gas medium conductivity layers and finding the characteristics of their use as sensors of gases. The dependence of the parameters and characteristics of thin gas sensitive film on the temperature, composition of the environment.