

В. С. Волобуев*

кандидат физико-математических наук, доцент

В. К. Долгий**

кандидат физико-математических наук, доцент

А. Е. Почтенный*

*Белорусский государственный технологический университет,

**Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВА В КОНСТРУКЦИЯХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Исследованы тонкие пленки In_2O_3 , толщиной 30 – 80 нм, которые были получены термическим окислением пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления постоянного тока. Выбор данного метода обусловлен тем, что пленочная технология методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров и перспективно могут быть использованы в конструкциях газоанализаторов.

Ключевые слова: концентрация адсорбированного кислорода, решетки кислорода, тонкая пленка, прыжковая проводимость.

V. S. Volobuev*

Ph. D. Tech., Associated Prof

V. K. Dolgiy**

Ph. D. Tech., Associated Prof

A. E. Pochtenny

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus

THIN-FILM SEMICONDUCTOR GAS SENSORS AS A PERSPECTIVE IN GAS ANALYZER DESIGNS

Thin In_2O_3 films with a thickness of 30-80 nm were studied, which were obtained by thermal oxidation of indium films deposited by direct current magnetron sputtering. The choice of this method is due to the fact that the film technology by thermal oxidation of the metal layer allows the formation of oxide layers with a thickness of several nanometers to several hundred nanometers and can be used prospectively in the designs of gas analyzers.

Keywords: adsorbed oxygen concentration, oxygen grids, thin film, hopping conductivity.

В качестве исследуемого материала использовались тонкие пленки In_2O_3 , толщиной 30 – 80 нм, которые были получены термическим окислением пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления постоянного тока. Выбор данного метода обусловлен тем, что пленочная технология методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Напыление пленок индия осуществлялось на вакуумном универсальном посту ВУП-5М. Распыление проводилось при ускоряющем напряжении 0,5 кВ, ток разряда составлял 0,15 А. Давление в процессе распыления составляло 0,1-1 Па. В качестве газа для травления использовался аргон, индиевый наконечник выступал в качестве катода. Пленки индия осаждались на монокристаллических кремниевых пластинах, покрытых диэлектрическим слоем эпитаксиального SiO_2 , Al_2O_3 и слюдой. После осаждения пленки индия были окислены в муфельной электрической печи в изотермическом режиме: в течение 40-60 минут производился нагрев до температуры 500-600 °С, а затем отжиг в изотермическом режиме при 500 °С и 600 °С в течение 60 минут (температура и время окисления выбрано экспериментально).

Фазовая структура, морфология поверхности исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием ТЕМ Н-800 (Hitachi) и SEM S-806.

Анализ электронных дифрактограмм показал, что единственной идентифицируемой кристаллической фазой в процессе окисления в оксидных пленках является кубическая фаза с поликристаллической структурой In_2O_3 . Для пленок индия характерна зернистая структура с размером частиц от 10 до 70 нм, основная часть которых (80%) приходится на интервал от 15 до 50 нм (рис.1 (а)).

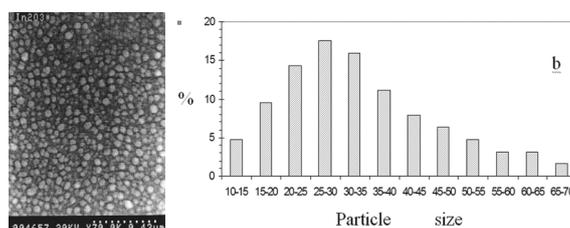


Рис. 1. Изображения СЭМ (а) и распределение по размерам (б) пленок оксидов индия на слюде

Образование оксидной пленки на кремниевой подложке сопровождается уменьшением количества мелких частиц и увеличением содержания частиц большего размера, основная часть которых (~80%) находится в диапазоне 20–55 нм, причем максимум находился в диапазоне 30-35 нм (рис. 1. (б)).

Рентгеновский фотоэлектронный спектр индия характеризуется наличием двух спектральных линий с энергиями связи 444,4 и 452 эВ за счет мультиплетного расщепления 3d-уровня. Химический сдвиг линии In 3d_{5/2} в оксидной пленке относительно In⁰ (исходные данные для средней энергии связи 443,5 эВ) составляет 0,9 эВ, что можно объяснить состоянием In³⁺ (изменение энергии связи по справочным данным составляет 0,8–1,2 эВ). Кислородная фотоэлектронная линия показана на рис. 2. Пиковый кислород имеет ярко выраженную асимметрию, что указывает на наличие перекрывающихся пиков, различающихся по энергии, форме и интенсивности, с энергиями связи 529,95 эВ и 531,9 эВ.

Фотоэлектронная линия 529,95 эВ имеет большую интенсивность и соответствует состоянию решетки кислорода (справочные данные для средней энергии связи O₂ в соединении In₂O₃ составляют 530 эВ и варьируются от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая оболочка фотоэлектронных линий O 1s в области 531-534,5 эВ связана с достаточно большим числом форм кислорода и его соединений, адсорбированных на поверхности. Фотоэлектронная линия с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать поверхности адсорбированного кислорода в различных формах, а также кислорода, включенного в гидроксильную группу.

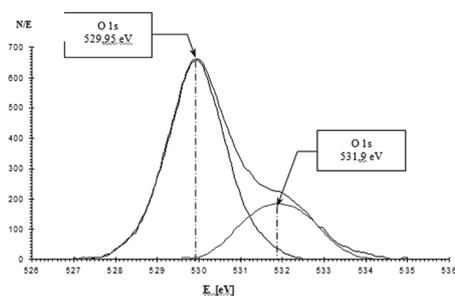


Рис. 2. РФЭС-спектры кислорода на поверхностных пленках In₂O₃

Полученные температурные зависимости проводимости G , представленные на рис. 3, показывают, что по мере десорбции кислорода проводимость пленок оксида индия возрастает, а сами температурные зависимости подчиняются уравнению (1). Тот факт, что в процессе термодесорбции кислорода энергия активации проводимости пленок In₂O₃, существенно изменялась, подтверждает прыжковый механизм электропереноса [1, 2] в этом материале, когда перенос электронов может осуществляться как по собственным состояниям с радиусом локализации a_1 , так и по примесным – с радиусом локализации a_2 . Все измеренные температурные зависимости являются линейными по координатам $\ln G - 1/kT$ (рис. 3) в соответствии с формулой (1), что является доказательством того, что один из каналов переноса электронов (собственный или примесный) является по существу преобладающим.

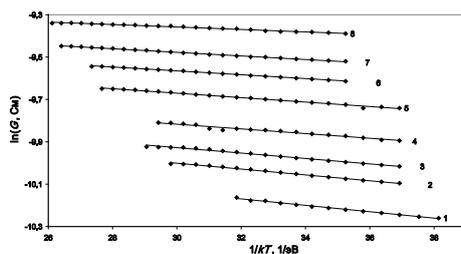


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости пленок In₂O₃, измеренные в вакууме при охлаждении от температур 100°C (1), 110°C (2), 120°C (3), 130°C (4), 140°C (5), 150°C (6), 160°C (7) и 170°C (8)

Полученные тонкопленочные полупроводниковые газовые сенсоры являются более удобными для использования в конструкциях газоанализаторов, так как измеряемым электрическим сигналом является электродвижущая сила, генерируемая сенсором, значение которой определяется составом окружающей газовой среды. Такие сенсоры обладают более высоким быстродействием и значительно меньшим дрейфом показаний по сравнению с резистивными сенсорами, изготовленными с применением тех же чувствительных материалов.

Библиографический список

1. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 1. С. 56–61.
2. Мисевич А. В., Почтенный А. Е., Лапо А. Н. Адсорбционно-резистивные свойства композитных пленок на основе периленовых пигментов // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. 2007. Вып. XV. С. 75–78.