



ковой металлургии. Например, формирование на поверхности частиц вольфрама кобальтовой оболочки может улучшить свойства сплавов типа ВК за счет более однородного распределения связующего компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00678-а).

Список литературы

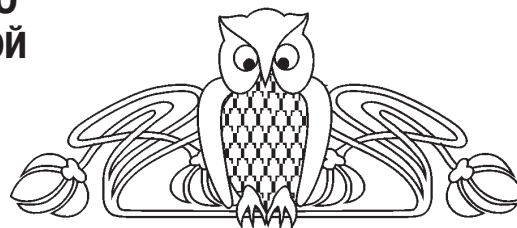
1. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применения наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 5, № 76. С. 474–500.
2. Полимерные композиционные материалы : структура, свойства, технология / под ред. А. А. Берлина. СПб. : ЦОП Профессия, 2011. 560 с.
3. Lyukshin B. A., Panin S. V., Bochkareva S. A., Lyukshin P. A., Reutov A. I. A multilevel analysis of deformation and fracture of filled polymeric coatings for tribotechnical application // Engineering Fracture Mechanics. 2014. Vol. 130. P. 75–82.
4. Смирнов А. В., Синёв И. В., Шихабудинов А. М. Акустические свойства композита 0-3 на основе вольфрама и полистирола // Журнал радиоэлектроники. 2012. № 12. С. 1–16.
5. Смирнов А. В., Синёв И. В. Капсулирование микро-частиц вольфрама в полистирол : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Гомель : ИММС НАНБ, 2015. С. 172.
6. Kuznetsova I. E., Zaitsev B. D., Shikhabudinov A. M. Characterization of mechanical and electrical properties of nanocomposites // Polymer Composites / ed. by S. Thomas et al. 2013. Vol. 2, № 7. P. 163–184.
7. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления : справочник. М. : Металлургия, 1988. 400 с.

УДК 539.23, 539.25, 681.586

МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ОБЛАДАЮЩИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ, БЛИЗКОЙ К КОМНАТНОЙ

С. Б. Вениг, О. С. Махди, И. В. Маляр,
И. В. Синёв, А. В. Смирнов, В. В. Кисин

Саратовский государственный университет
E-mail: smirnov-sgu@yandex.ru



Методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления были нанесены на кремниевые подложки тонкие плёнки диоксида олова, обладающие чувствительностью к парам этанола при температуре, близкой к комнатной (38°C). Измерения микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа показали, что полученные образцы состоят из зёрен, имеющих форму стержней с нанометровым поперечным размером, ориентированных по нормали к поверхности подложки. Между зёрнами располагаются поры, пронизывающие плёнку на всю толщину.

Ключевые слова: тонкопленочный сенсор, оксид олова, морфология, газочувствительность при комнатной температуре.

Morphology of Gas Sensitive Tin Dioxide Thin Films Operating at Room Temperature

S. B. Venig, O. S. Mahdi, I. V. Malyar,
I. V. Sinev, A. V. Smirnov, V. V. Kisin

Tin dioxide thin films sensing ethanol vapors above the room temperature (38° C) were deposited by RF magnetron sputtering onto silicon substrates. Microstructure measurements using scanning electron

microscopy and atomic force microscopy demonstrate that samples consist of grains shaped rods with nanometer diameters which are oriented normally to the substrate surface. There are pores between the grains penetrating the entire thickness of the films.

Key words: thin film sensor, tin dioxide, morphology, room temperature gas sensitivity.

DOI: 10.18500/1817-3020-2015-15-4-17-21

Введение

Оксиды металлов в целом и диоксид олова в частности являются одними из наиболее распространенных и наиболее изученных материалов для полупроводниковых датчиков газа [1]. Их применение в виде тонких плёнок открывает перспективы интеграции датчиков газа и устройств обработки сигналов на одной подложке с целью создания миниатюрных газоанализаторов и устройств распознавания запахов широкого применения [2].



Проводимость плёнок при изменении состава окружающей атмосферы может изменяться по нескольким причинам. Во-первых, изменение парциального давления кислорода в газовой фазе влечёт изменение концентрации кислорода на поверхности – окисление или восстановление поверхности. Обмен объёма и поверхности вакансиями кислорода меняет концентрацию вакансий кислорода в объёме, где они являются донорами, а значит, изменяет степень легирования материала, его проводимость. Во-вторых, адсорбция на поверхности примесей, образующих поверхностные центры донорного или акцепторного типа, создаёт канал обмена поверхности и объёма носителями заряда, влияет на степень компенсации материала, значит – его проводимость. В-третьих, проводимость может контролироваться не всем объёмом плёнки, а только некоторыми участками на пути токопереноса. Например, границами зёрен или точечными выделениями новых фаз на поверхности зёрен плёнки – локальными гетеропереходами, обедняющими или обогащающими отдельные участки зёрен, подобно затвору полевого транзистора, потенциал которого влияет на проводимость канала. Все эти процессы, как и процессы адсорбции – десорбции частиц из газовой фазы, их диссоциации или видоизменения на поверхности, активационно зависят от температуры [3]. Поэтому значение рабочей температуры сенсора газа на основе диоксида олова выбирается, как правило, в диапазоне, нижняя граница которого существенно превышает комнатную температуру. Это позволяет обеспечить такие параметры, как порог обнаружения, величину газочувствительности, время отклика сенсора, время его восстановления и др. на уровне, приемлемом для приборного применения.

Однако большой интерес представляет уменьшение рабочей температуры полупроводниковых сенсоров газа до значений, близких к комнатной температуре. Это обеспечит лучшую технологическую совместимость с цепями обработки информации и большую длительность автономной работы соответствующих устройств. Причём сообщения о наблюдении газочувствительности тонких плёнок диоксида олова и других оксидов металлов при комнатной или близкой к комнатной температуре стали появляться в мировой литературе [4, 5].

Целью данной работы было выяснение особенностей морфологии плёнок диоксида олова,

в которых газочувствительность наблюдается при температуре, близкой к комнатной.

Экспериментальная часть

Плёнки диоксида олова наносились методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления в установке типа PVD 600 (Vac-Tec, Республика Корея). В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100). Распыляемая мишень представляла собой диск диаметром 100 мм и толщиной 3 мм, полученный методом прессования порошка диоксида олова марки х.ч. с последующим спеканием при температуре 1200°C. Распыление мишени производилось при давлении 1.3 Па в высокочастотном разряде Ar/O_2 с соотношением 3:1. Во время напыления разность между потенциалом поверхности подложки и потенциалом плазмы составляла 25 В. Расстояние мишень – подложка было равно 60 мм. Скорость напыления поддерживалась на уровне 0.5 нм/с. Непосредственно перед напылением плёнки подложка подвергалась очистке в плазме высокочастотного разряда аргона при давлении 0.8 Па.

Измерение рельефа поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолaborатории NTGRA Spectra (NT-MDT, Россия), в полуконтактном режиме. Были использованы кантилеверы типа NSG10. Частота сканирования составляла 0.5 Гц.

Изучение внутренней структуры плёнок производилось на поперечном сколе с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) типа Mira II LMU (Tescan, Чехия), оборудованного детектором вторичных электронов Эверхарта – Торнли.

Исследование газочувствительности полученных образцов производилось в термостате типа ТС-1/80 (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия). Температура образца стабилизировалась на уровне 38°C. Сопротивление активного слоя сенсора измерялось с помощью потенциометрической схемы. Измерительное напряжение составляло 300 В. Напряжение на последовательно включенном с образцом резисторе номиналом 10 кОм регистрировалось с помощью мультиметра Keithley 2000 (Keithley Instruments, США). Получение парогазовой смеси с заданной концентрацией паров этанола производилось путём смешивания потока воздуха, прошедшего очистку и осушение с помощью генератора чистого воздуха



типа ГЧВ-1.2-3.5 (НПП Химэлектроника, Россия), и потока парогазовой смеси, составленной путём барботирования воздуха через 96%-ный этиловый спирт. Потоки газов и парогазовой смеси регулировались с помощью тепловых контроллеров потока массы типа EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды). Общий расход газа через измерительную камеру во всех экспериментах поддерживался на уровне $100 \text{ ст.см}^3/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

Измерения влияния состава окружающей атмосферы на сопротивление образцов показало, что введение в измерительную камеру насыщенных паров этанола приводит к уменьшению сопротивления образца более чем на три порядка величины, а последующая продувка чистым воздухом – к частичному восстановлению сопротивления образца (рис. 1). Динамика отклика сенсора на воздействие паров этанола характеризуется двумя экспоненциальными процессами: быстрым, с характерным временем 8 с, и более медленным, с характерным временем 40 с. Восстановление сопротивления при продувке сухим воздухом происходит линейно со скоростью 200 кОм/с в течение первых 50 мин, затем скорость изменения сопротивления снижается до 150 кОм/с . За время эксперимента, составлявшего 2 часа, процесс восстановления сопротивления сенсора завершиться не успевал.

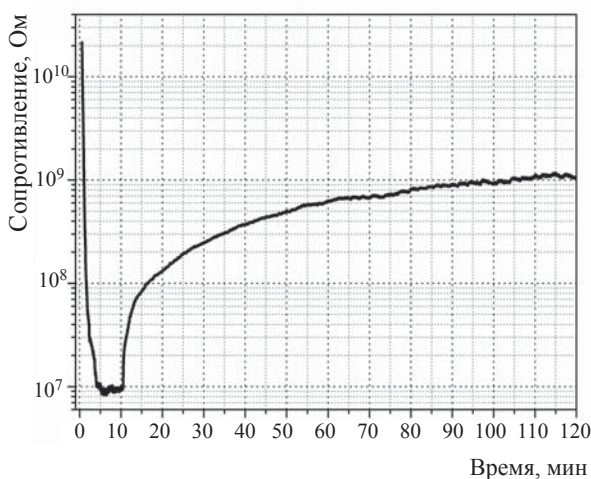


Рис. 1. Изменение сопротивления плёнки оксида олова при введении в камеру паров этанола с последующей продувкой чистым воздухом

Для исследования зависимости сопротивления образца от концентрации паров этанола в окружающем воздухе в измерительную камеру последовательно производился напуск паро-

газовой смеси с содержанием паров этанола 5, 10, 15...90% от концентрации насыщенного пара этанола при температуре 38°C . На рис. 2 представлен результат исследования влияния концентрации паров этанола в парогазовой смеси на величину отклика сопротивления плёнки на изменение состава окружающей атмосферы. Величина отклика рассчитывалась как отношение сопротивления сенсора в потоке сухого воздуха к сопротивлению в потоке парогазовой смеси.

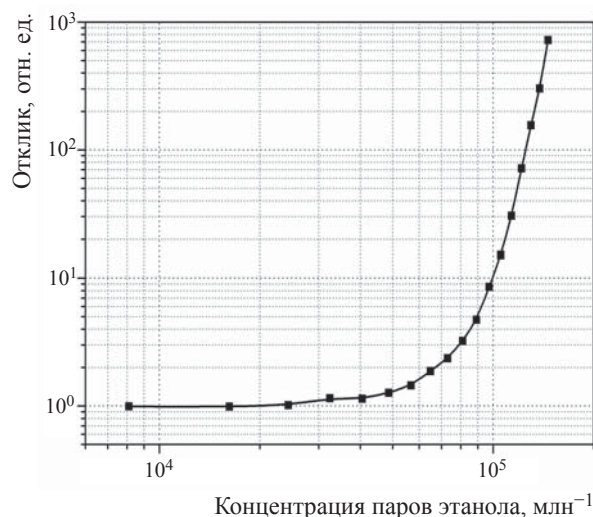


Рис. 2. Зависимость отклика сопротивления образца на присутствие паров этанола в окружающей атмосфере от концентрации паров этанола

На рис. 3 представлено характерное изображение скола образца, полученное с помощью СЭМ. Из представленного изображения видно, что плёнки состоят из зёрен, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Толщина плёнки составляет около 640 нм . Зародыши зёрен отстоят друг от друга в среднем на расстоянии 13 нм с величиной среднеквадратичного отклонения 2 нм . Поперечный размер зёрен возрастает к поверхности плёнки. Между зёрнами располагаются поры с характерным поперечным размером порядка 9 нм .

На рис. 4 представлено изображение поверхности образца, полученное с помощью АСМ, которое также указывает на поликристаллическую структуру полученных образцов.

Таким образом, оба метода исследования морфологии поверхности подтверждают наличие чётких границ между кристаллитами и наличие пор между зёрнами в плёнке. Такая морфология плёнки обеспечивает доступ газов из окружающей атмосферы к поверхности зёрен по всей толщине плёнки.

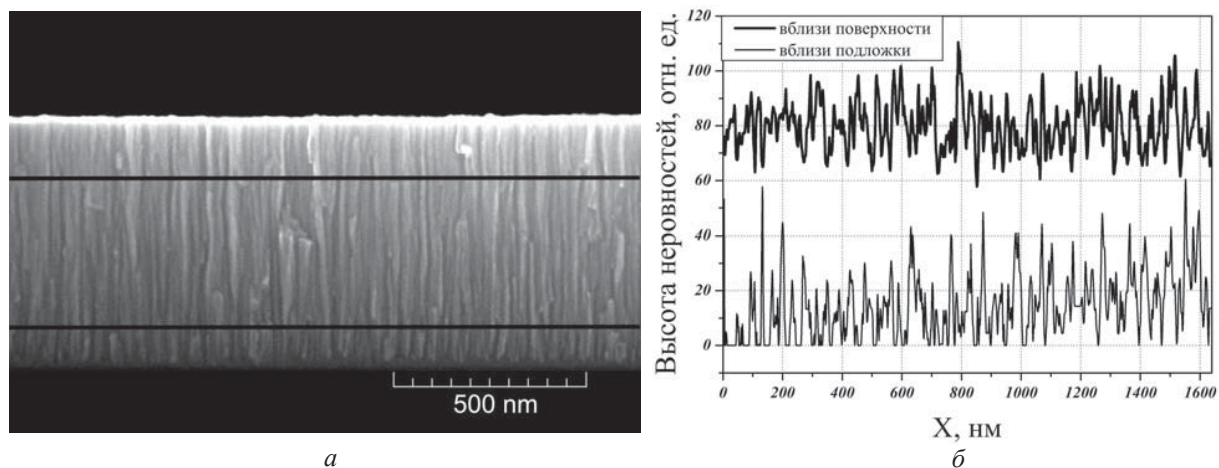


Рис. 3. СЭМ-изображение плёнки оксида олова (а) и профиля неровностей (б): вблизи подложки (тонкая линия на СЭМ-изображении) и вблизи поверхности пленки (толстая линия на СЭМ-изображении)

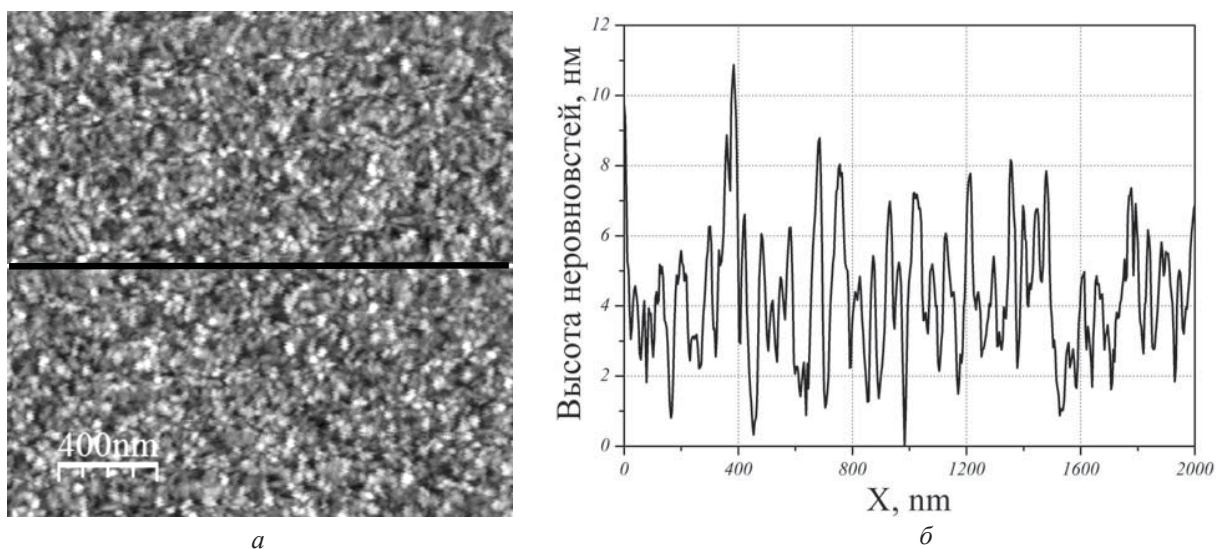


Рис. 4. АСМ-изображение плёнки оксида олова (а) и профиль шероховатости ее поверхности (б)

На рис. 5 представлены результаты статистического анализа профилей, представленных на рис. 3 и рис. 4. Из этих данных видно, что закон распределения поперечных размеров зерен не подчиняется ни распределению Гаусса, ни логарифмически-нормальному распределению (значение критерия Колмогорова составляет 1.18 и 0.99 соответственно), что может быть вызвано срастанием зёрен между собой и наличием сложного полимодального закона распределения. Поперечный размер зёрен возрастает от подложки к поверхности плёнки. Если на расстоянии 105 нм от подложки средний размер зёрен составляет около 8 нм, то на расстоянии 490 нм от поверхности подложки он возрастает до 13 нм, а на поверхности достигает 17 нм. Непрерывное гладкое изменение линей-

ных размеров диаметров кристаллитов может свидетельствовать об отсутствии слияния зёрен, что подтверждает наличие пор между кристаллитами. Однако на рис. 5, б можно выделить три локальных максимума, соответствующих значениям поперечных размеров кристаллитов 17, 35 и 51 нм, соотносящихся между собой как 1 : 2 : 3, что может свидетельствовать о срастании отдельных зёрен друг с другом.

На основании анализа результатов СЭМ и АСМ можно утверждать, что исследованные плёнки оксида олова, обладающие чувствительностью к парам этанола при комнатной температуре (38°C), состоят из зёрен с нанометровым поперечным размером, ориентированных по нормали к поверхности подложки. При этом часть зёрен срослись друг с другом. Между

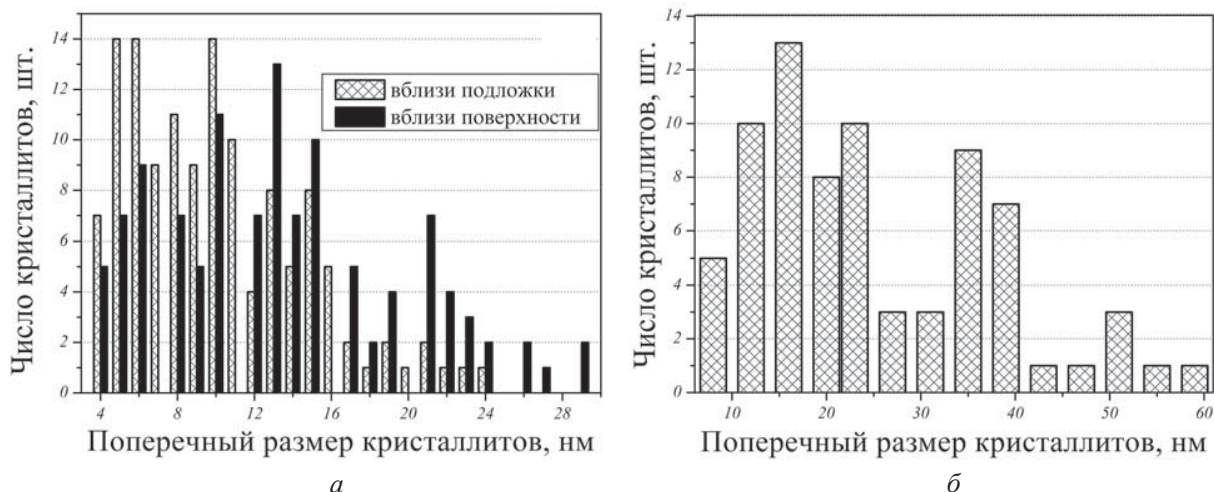


Рис. 5. Распределение поперечных размеров зёрен на СЭМ-изображении (а) и АСМ-изображении (б)

зёрнами располагаются поры, пронизывающие плёнку на всю толщину. Этот результат отличается от результатов исследования морфологии плёнок, полученных из мишени того же состава, чувствительность которых наблюдалась при повышенной температуре [6]. Основное отличие состоит в том, что поперечные размеры зёрен в плёнках, газочувствительных при повышенной температуре, составляли не единицы, а сотни нм. Вместе с тем, морфология исследованных плёнок похожа на морфологию плёнок, работающих при температуре выше комнатной, но обладающих улучшенной способностью распознавания сложных парогазовых смесей [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект № СП-677.2015.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00678а).

Список литературы

- Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., Falasconi M., Ferroni M., Galstyan V., Gobbi E., Ponzoni A., Vomiero A., Zappa D., Sberveglieri V., Sberveglieri G.

lieri G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors // *Sensors and Actuators B*. 2013. Vol. 179. P. 3–20.

- Pearce T. C., Schiffman S. S., Nagle H. T., Gardner J. W. Handbook of Machine Olfaction : Electronic Nose Technology. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
- Rembeza S. I., Rembera S. I., Rembera E. S., Svistova T. V., Borsiakova O. I. Electrical resistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO₂ films in a wide temperature range // *Physica Status Solidi (a)*. 2000. Vol. 179, № 1. С. 147–152.
- Wang S., Wang Z., Liu X., Zhang L. DC and AC response of SnO₂ sensor to CO // *Sensors and Actuators B*. 2008. Vol. 131. P. 318–322.
- Betty C. A., Choudhury S., Girija K. G. Reliability studies of highly sensitive and specific multi-gas sensor based on nanocrystalline SnO₂ film // *Sensors and Actuators B*. 2014. Vol. 193. P. 484–491.
- Kissine V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A. Conductivity of SnO₂ thin films in the presence of surface adsorbed species // *Sensors and Actuators B : Chemical*. 2001. Vol. 79, № 2. P. 163–170.
- Сысоев В. В., Кучеренко Н. И., Кусин В. В. Текстурированные пленки оксида олова для микросистем распознавания газов // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30, № 18. С. 14–20.