

УДК 621.797

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2 - x$ С ДОБАВКАМИ Yb И Sb, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ РЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© 2020 г. А. М. Гуляев^{a, b, *}, О. Б. Сарач^{a, b}, А. Д. Баринов^{a, b},
Ю. В. Ануфриев^b, В. А. Котов^a

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 140250 Россия

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: guljaev2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 22.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

Нанокристаллические пленки диоксида олова с добавками иттербия и сурьмы получены методом реактивного магнетронного напыления составной мишени. Сопротивление пленок возрастало при нагреве от 180 до 400°C вследствие эффекта поля, вызванного адсорбированным на поверхность кислородом с последующим захватом им электронов из пленки. Сопротивление пленок уменьшалось в результате реакции ионов кислорода с парами органических реагентов. Резистивные газовые сенсоры имеют повышенную чувствительность и селективность к ряду органических растворителей.

Ключевые слова: нанокристаллические пленки, магнетронное напыление, диоксид олова, иттербий, сурьма, газовые сенсоры, структура, реакции на поверхности, органические растворители.

DOI: 10.31857/S102809602009006X

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов взаимодействия поверхности полупроводниковых пленок с газом всегда являлось одной из важнейших задач катализа и приобрело важное значение в научном и практическом плане после открытия Сейамой обратимого воздействия при повышенных температурах на сопротивление пленок оксида цинка [1] и последующего получения Тагучи патента на резистивные газовые сенсоры [2].

В настоящее время вопросам взаимодействия газов с поверхностью полупроводников посвящены сотни работ. Особый интерес вызывают оксидные полупроводники, а среди них $\text{SnO}_2 - x$, в котором определяющую роль играют добавки, ответственные за эффективность взаимодействия газовых молекул с поверхностью. Физике, химии и технологии керамических образцов, тонким и толстым пленкам, наноструктурам на основе $\text{SnO}_2 - x$, в которых в качестве добавок используют более 40 элементов таблицы Менделеева, посвящены обзорные статьи [3–5]. Первоначально внимание уделяли легким редкоземельным металлам группы лантана, проявляющим повышенную чувствительность к парам этилового спирта [6, 7]. Редкоземельные металлы тяжелой иттриевой подгруппы исследованы меньше. Особое ме-

сто занимает Yb, который применяют в качестве усилителя излучения в сочетании с Er, а также в качестве добавки в газовых сенсорах на основе нанотрубок [8, 9].

Целью настоящей работы было получение тонких нанокристаллических пленок $\text{SnO}_2 - x$ с примесями Yb и Sb, предназначенных для резистивных газовых сенсоров, и исследование их структуры, поверхности и процессов взаимодействия с реагентами — органическими растворителями в виде паров в атмосфере. Исследования по теме “Sigma” [10] были начаты в 2000 г. в рамках европейской программы, и работа является продолжением исследований пленок $\text{SnO}_2 - x$ с добавками Gd, Lu, Tb [11–13].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУР

Газочувствительные пленки оксида олова наносили в установке реактивного магнетронного напыления, созданной на базе немецкой напылительной установки В-30-1, откачку которой обеспечивали с помощью форвакуумного и диффузионного насосов. Основу установки составляют негерметичный внутренний и внешний колпаки.

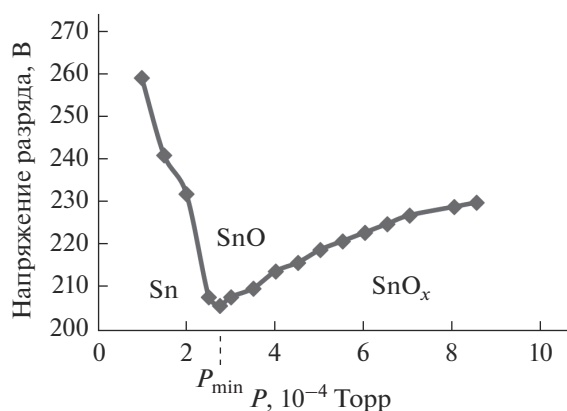


Рис. 1. Зависимость напряжения газоразряда от давления газовой смеси.

Внутренний колпак образуют стальная плита, на которую установлен магнетрон с самарий-кобальтовыми магнитами, боковой кварцевый цилиндр и верхняя пластина с закрепленными на ней подложками, на которые проводят напыление. В нижней пластине магнетрона проточена кольцевая канавка диаметром 100 мм, шириной 30 мм и глубиной 5 мм, залитая оловом с чистотой 99.99%. Пластина охлаждается проточной водой через патрубки. В колпаке предусмотрена заслонка, закрывающая подложку и открываемая извне передачей с помощью магнита.

Расстояние от мишени до подложки составляет 45 мм. Величина магнитной индукции над магнитами меняется от 0.06 Тл на расстоянии 1 см до 0.018 Тл на расстоянии 3 см. Верхняя плита нагревается галогенными лампами. Внешний колпак перед напуском газовой смеси предварительно откачивают форвакуумным и диффузионным насосами до начального давления 2×10^{-5} Торр. Затем во внутренний колпак через натекаль напускают газовую смесь 90% аргона + 10% кислорода. Давление во внешнем колпаке контролируют с помощью магнито-ионизационного вакуумметра Пеннинга и ионизационного вакуумметра ВИТ-2. Предполагают, что давление во внутреннем колпаке немного выше, и оно определяется степенью его негерметичности. Неопределенность степени герметичности колпака может внести некоторую ошибку в регулировку процесса напыления, но значительно уменьшает вероятность попадания масла насосов в реакционный объем.

Примесь вводили методом составной мишени: на кольцо олова в четырех местах помещали полоски редкоземельного металла шириной 1 см. Сурьму добавляли на поверхность олова в виде четырех кристаллов, она выступала в качестве донорной примеси, позволяя дополнительно кор-

ректировать сопротивление создаваемых пленок. Размеры кристаллов определяли опытным путем.

На рис. 1 приведена зависимость напряжения газоразряда от давления газовой смеси во внешней камере. Как следует из рисунка, давление газовой смеси находится в области $(1-9) \times 10^{-4}$ Торр (200–260 В) и характеризуется минимумом, который лежит в интервале $(2-5) \times 10^{-4}$ Торр. Процесс получения пленки начинается с определения положения минимума, при котором возникает устойчивый разряд. Проверено, что положение минимума в процессе одного напыления не изменяется. При нанесении пленок вблизи минимума их свойства соответствуют SnO. В случае сильного сдвига влево от минимума получают пленки с высокой проводимостью неокисленного олова. Пленки состава SnO_{2-x} , когда x близко к нулю, образуются в случае максимального давления газовой смеси. Такие пленки прозрачны, а их состав близок к SnO_2 . При сдвиге от минимума менее чем на 1.5×10^{-4} Торр осаждаются пленки с начальным удельным сопротивлением порядка 10^{-2} Ом · см при 300 К. Они проявляют высокую стабильность сопротивлений на протяжении длительного периода времени, и при многократных нагревах их сопротивление возвращается к первоначальному, однако чувствительность данных пленок к исследуемым реагентам невысока. Пленки, осажденные в области давлений правее минимума на 2×10^{-4} Торр, имеют начальное сопротивление 0.1–20 Ом · см. Их сопротивление характеризуется относительной стабильностью, но после корректирующих отжигов возрастает в разы. Наибольшая чувствительность наблюдалась у сенсоров с пленками, полученными при сдвиге от минимума на $\sim 4.5 \times 10^{-4}$ Торр. Их начальное удельное сопротивление составляло 20–500 Ом · см.

В процессе напыления пленки диоксида олова после определения минимума устанавливают выбранный режим, ток разряда близок к значению 2.4 А. При этом токе разряда формируются пленки толщиной порядка 100 нм за 30 мин. Напыление проводится на кварцевую подложку с размерами $25 \times 25 \times 0.3$ мм с шероховатой поверхностью после обработки микропорошком М5. Пленки напыляют через маску из фольги титана через 25 окон с размерами 2×2 мм на предварительно нанесенные встречные штыревые контакты из двухслойной пленки Mo–Pt. Шероховатость поверхности улучшает адгезию и увеличивает поверхностную площадь сенсора.

Температура подложки при напылении пленок составляет 200°C, что обеспечивает хорошую адсорбцию, но недостаточна для стабилизации состава и структуры пленок. Поэтому после напыления проводят двукратный отжиг на воздухе с медленным подогревом (около 1 ч) подложки на

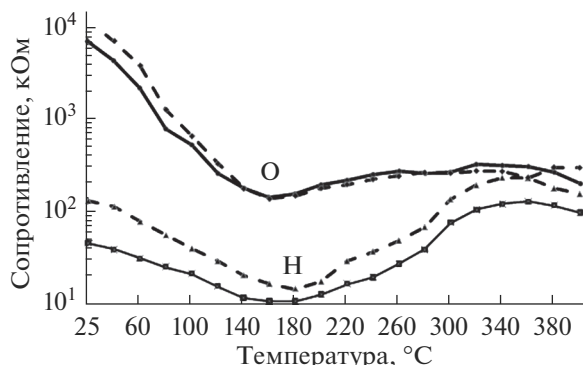


Рис. 2. Отжиг двух сенсорных структур с добавками Yb/Sb с разными начальными сопротивлениями: Н – нагрев; О – остывание.

стальной плите до 400°C с последующим выдерживанием в течение 1 ч при контрольном измерении сопротивления двух структур платиновыми прижимными контактами. На рис. 2 представлена температурная зависимость сопротивления исследуемой пленки при двух отжигах. Как следует из рисунка, зависимости имеют минимумы в районе 180°C, и пленки при остывании сохраняют большее сопротивление, чем при нагреве.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК

Структуру и состав полученных пленок из-за шероховатости поверхности подложки можно было исследовать на спутниках в виде ровных кварцевых подложек и пластин окисленного кремния. Состав пленки исследовали с использованием приставки к растровому электронному микроскопу Inca X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Проведенные исследования пленок двух типов – на подложках кварца и окисленного кремния – показали, что атомарный состав пленок включает около 2% Yb и 0.5% Sb.

На рис. 3 приведены изображения участков поверхности пленок на подложках кварца и окис-

ленного кремния, полученные при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima (ЗАО “НТ-МДТ”, Россия) в контактном режиме зондом CSG01-A с типичным радиусом закругления острия 10 нм и аспектным отношением от 3 : 1 до 5 : 1. На рис. 3б приведена типичная картина неровностей пленки, полученная в АСМ. Кристаллиты пленки имеют максимальные размеры до сотен нанометров, выраженную огранку, вероятно, связанную с преимущественным ростом плоскости (110). Неровность поверхности достигает 10 нм при толщине пленки около 100 нм.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛЕНОК С ПАРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Взаимодействие пленок с парами органических реагентов исследовали, используя сенсор, который представлял собой подложку плавленого кварца с размерами 5 × 5 × 0.3 мм. На одну сторону подложки была нанесена структура, состоящая из нанесенных через маски встречных штыревых платиновых контактов с подслоем молибдена площадью 2 × 2 мм² с нанесенным на них через маски слоем полупроводника. На другую сторону подложки был нанесен нагреватель через маску в виде змейки, также со слоями молибден–платина. На обеих сторонах сенсора имелись контактные площадки, к которым припаивали проволочные контакты с последующим закреплением шести сенсоров на специальный держатель. Проведенная градуировка сенсорной структуры, на которую вместо сенсора был нанесен платиновый терморезистор, позволяла устанавливать рабочую температуру сенсора по мощности, выделяемой на нагревателе. Чувствительность измеряли на установке со стеклянным колпаком объемом 10.4 л, стоящим на металлической плите, вводя жидкий реагент хроматографическими шприцами объемом 1, 10, 50 мкл. Дозу реагента в камере в миллионных долях находили из соотношения Менделеева–Клапейрона:

$$C = \frac{V_{ж} \rho RT}{V_{к} p},$$

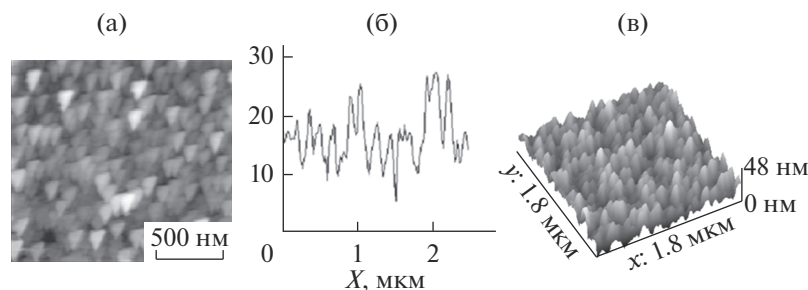


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленок SnO_{2-x} с добавками Yb и Sb, полученных на подложках: а, б – из кварца; в – окисленного кремния.

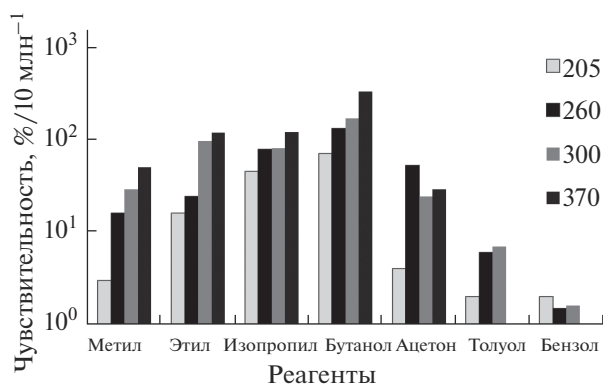


Рис. 4. Температурная зависимость абсолютной чувствительности сенсора $\text{SnO}_{2-x}/\text{Yb}/\text{Sb}$ при $T_C = 205, 260, 300, 360^\circ\text{C}$; соответствующие $R_0 = 250, 290$ кОм, 1.70, 11 МОм.

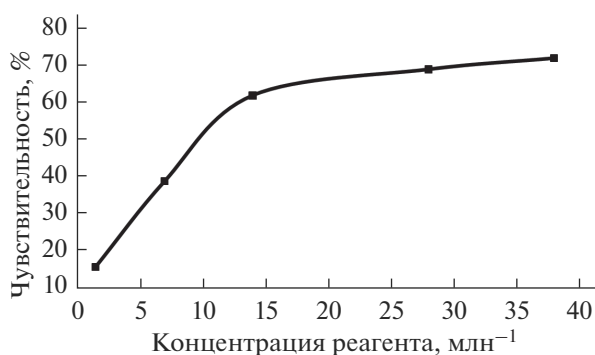


Рис. 5. Зависимость относительной чувствительности сенсора с добавками Yb/Sb от концентрации изопропилового спирта при температуре сенсора 250°C .

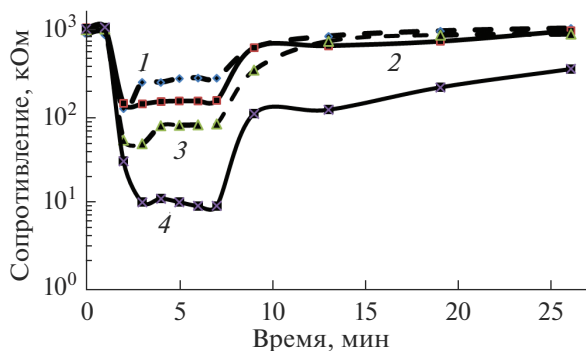


Рис. 6. Временная зависимость реакции сенсора с добавками Yb/Sb на изопропиловый спирт при рабочей температуре 280°C при дозах: 1 – 0.25; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 5 мкл.

где ρ – плотность жидкости [$\text{г}/\text{см}^3$], $V_{\text{ж}}$ – объем жидкости [см^3], $V_{\text{к}}$ – объем колпачка, R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/К · моль), T – абсолютная температура (300 К), p – нор-

мальное атмосферное давление (1.01×10^5 Па). Реакцию сенсора на введение реагента определяли, измеряя сопротивление. Измерение давало относительную чувствительность $s = (R_0 - R)/R_0$, где R_0 – сопротивление сенсора до введения реагента и R – минимум сопротивления после введения.

Абсолютную чувствительность S вычисляли путем деления относительной чувствительности на введенную в колпак дозу реагента. На рис. 4 приведена диаграмма температурной зависимости абсолютной чувствительности сенсора с примесями Yb, Sb для семи органических реагентов. Как следует из рисунка, абсолютная чувствительность в случае спиртов возрастает с увеличением их массы. Второй важной особенностью является более низкая чувствительность к органическим растворителям и особенно к бензолу. С ростом рабочей температуры возрастают сопротивление сенсора и его чувствительность, причем особенно сильно в случае метилового спирта (более 15 раз).

Сенсор как прибор характеризуется тремя параметрами: чувствительностью, динамическим диапазоном, пороговой чувствительностью. В свою очередь, динамический диапазон имеет две области. В одной наблюдается линейная зависимость относительной чувствительности от дозы реагента, соответствующая абсолютной чувствительности. Вторая область соответствует переходу к насыщению и позволяет определять дозы реагента по графику. Наконец, пороговое значение определяется флуктуациями сопротивления сенсора, связанными с вариацией рабочей температуры, электрическими шумами, зависящими от характера электропроводности и контактных явлений.

На рис. 5 представлен характерный пример – зависимость относительной чувствительности сенсора с начальным сопротивлением 1.52 МОм при 270°C от концентрации вводимого изопропилового спирта. Линейная зависимость сохраняется до $12 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$, но концентрацию можно определять до $40 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$, и насыщение чувствительности остается постоянным до $280 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$. Наблюдается более сложный характер временных зависимостей реакций сенсора на введение в колпак изопропилового спирта (рис. 6). Реагент вводили на первой минуте. Время реакции сенсора в этом случае определяется временем диффузии реагента от места введения до сенсора (около 20 см) и непосредственно процессом адсорбции реагента на поверхности сенсора в динамическом процессе. Минимальное время, как правило, лежит в пределах 2 мин (кривые 1 и 2) и может увеличиваться до 5 мин в случае малой чувствительности. Значительно больше время восстановления, которое часто превосходит 10 мин.

Как было показано раньше для других примесей, чувствительность сенсоров можно улучшить подсветкой светодиодами [14]. Была проведена

проверка этого явления для данного состава. Освещение осуществляли красным и синим светодиодами при смещении 15 В. Предварительное освещение вызывает уменьшение сопротивления сенсора вследствие увеличения концентрации фотовозбужденных носителей. Освещение сенсора при рабочей температуре 350°C синим светодиодом ИПДА2-С при токе 15 мА уменьшало сопротивление от 12 до 3.24 МОм, что соответствовало изменению 73% и уменьшало чувствительность сенсора. В то же время освещение красным светодиодом ИПД145А-К при токе 15 мА изменяло сопротивление от 14 до 11 МОм (9%). Однако, если без светодиода абсолютная чувствительность составляла 6% на 1 млн⁻¹, то при освещении возрастала до 44% на 1 млн⁻¹.

Естественно, что усиление чувствительности могло наблюдаться только при малых значениях относительной чувствительности, реализуемой при инъекции реагентов дозой около 0.2 мкл и меньше. Уменьшение дозы в случае спиртов достигали путем растворения спирта в 1 см³ воды и проверки отсутствия реакции при введении 0.2 мкл чистой воды в камеру. Влияние влажности окружающей атмосферы на сопротивление сенсоров и на их чувствительность, безусловно, важно при измерениях. На рис. 7 приведены зависимости сопротивления трех сенсоров от влажности, которую создавали, нагревая воду в камере. Как следует из рисунка, влияние влажности проявляется в случае высокоомных приборов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавка Yb является четвертой, исследованной авторами в сочетании с добавкой Sb, которая необходима, чтобы обеспечивать сопротивление сенсоров при рабочей температуре в пределах 100 кОм–10 МОм. Так же, как и в случае сенсоров с добавками Lu, Gd, Tb, исследованные сенсоры характеризуются высокой чувствительностью к спиртам, что согласуется с имеющимся литературным данными. Настоящие исследования показали, что это сочетается с минимальной чувствительностью к бензолу и бензину, что, безусловно, важно для ряда применений. Аналогично исследованным ранее сенсорам, чувствительность к спиртам определяется массой молекул спирта и возрастает от метилового до бутилового. Абсолютная чувствительность и ее пороговые значения выше для сенсоров с Yb. Так же, как и в предыдущих трех случаях, сенсоры с Yb показывают большие времена восстановления сопротивления после реакции на большие дозы реагентов, которые необходимо учитывать при их использовании.

Рабочие температуры сенсоров с Yb доходят до 350°C, и чувствительность уменьшается при даль-

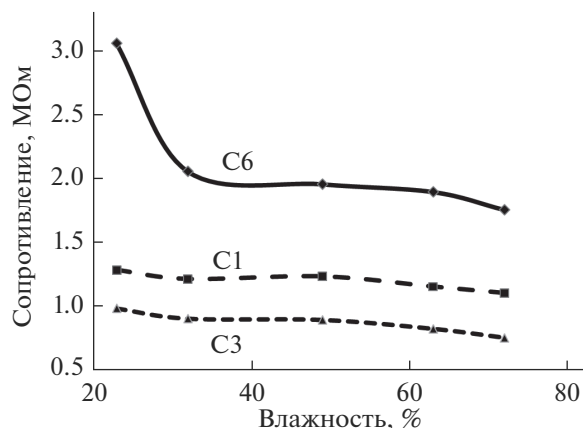


Рис. 7. Влияние влажности на сопротивление сенсоров с различным начальным сопротивлением.

нейшем повышении, в то время как для остальных трех добавок интервал рабочих температур ограничен 300°C. В сенсорах с исследованными добавками при периодическом нагреве наблюдаются эффекты самоорганизации, проявляющиеся в возникновении определенных гармоник колебаний, фиксируемых осциллографом [15]. В сотрудничестве с технологами Агентства ракетно-космических систем (РКСА) создана технология изготовления микроэлектронных сенсоров (2000 сенсоров размером 1.5 × 1.5 мм) с применением фотолитографии на пластине окисленного кремния размером 25 × 25 мм [13].

При анализе химико-физических явлений, которые лежат в основе реакций на введение реагентов и определяют свойства сенсоров, необходимо указать кислотно-основной характер реакций [5] с исследованными реагентами. В данном случае важным процессом является взаимодействие поверхности и объема пленок, если учесть их относительно малую толщину (порядка 0.1 мкм) и пористость, которые хорошо видны при исследовании поверхности с помощью электронного микроскопа. Такая структура пленок осложняет понимание механизма электропроводности, которая может быть, как барьерной между кристаллитами с размерами от 10 до 100 нм, так и возникать вследствие обеднения самих кристаллитов электронами в результате эффекта поля, связанного с ионами кислорода на их поверхности. Сложность анализа заключается во взаимодействии всех указанных факторов, что не позволяет однозначно идентифицировать причины.

ВЫВОДЫ

Подводя итоги, можно констатировать, что разработанные и исследованные резистивные газовые сенсоры в случае исследованных добавок имеют достаточно близкие характеристики, что

следовало ожидать, исходя из общности их атомных и ионных радиусов и электронных конфигураций. В принципе, они хорошо дополняют уже известные варианты и с успехом могут использоваться в устройствах типа “Электронный нос” [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seiama T., Kato A., Fujiishi K.* // *Analyt. Chem.* 1962. V. 34. P. 1502.
2. *Taguchi N.* *Gas Sensor.* Jap. Patent № 45-3820. 1974.
3. *Batzill M., Diebold U.* // *Prog. Surf. Sci.* 2005. V. 79. P. 47.
4. *Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L. et al.* // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 2610.
5. *Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* // *Успехи химии.* 2013. Т. 87. Вып. 10. С. 917.
6. *Tsang S.C., Bulpitt C.* // *Sensors Actuators.* B. 1998. V. 52. P. 226.
7. *Wang T., Ma S.Y., Cheng L. et al.* // *Sensors Actuators.* B. 2015. V. 216. P. 212.
8. *Гуляев А.М., Мухина О.Б., Сарач О.Б. и др.* // *Сенсор.* 2001. № 2. С. 10.
9. *Гуляев А.М., Сарач О.Б., Чирков С.В., Дюдьбин Г.Д.* Газовые сенсоры на основе композитов окислов олова и лютеция // Матер. междунар. науч.-методич. семинара “Флуктуационные и деградиационные явления в полупроводниковых приборах”. Москва, 2014. С. 160.
10. *Сарач О.Б.* // *Вестн. МЭИ.* 2015. № 4. С. 62.
11. *Гуляев А.М., Ле Ван Ван, Сарач О.Б., Мухина О.Б.* // *Физика и техника полупроводников.* 2008. Т. 42. Вып. 6. С. 742.
12. *Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А. и др.* Резистивные газовые сенсоры на основе нанокристаллических пленок SnO_{2-x} с аддитивами редкоземельных металлов // Матер. X Междунар. науч.-тех. конф. “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик, 2018. С. 372.
13. *Калугин С.М., Гуляев А.М., Строганов Д.А. и др.* // *Измерительная техника.* 2018. № 9. С. 70.
14. *Guljaev A.M., Sarach O.B., Vanin A.A., Slepneva M.A.* “The Electronic Nose” on the Base of Nanocrystalline Films of Tin and Rare Earth Oxides // SPITSE 2014 Symposium. Sence. Enable. SPITSE. Ilmenau, Germany. 2014. № 64.
15. *Гуляев А.М., Прохоров В.В., Титов А.В. и др.* // *Радиотехника и электроника.* 2002. Т. 47. № 10. С. 1275.

Surface Properties of Nanocrystalline SnO_{2-x} Thin Films with Yb and Sb Additives for Resistive Gas Sensors

A. M. Guljaev^{1,2,*}, O. B. Sarach^{1,2}, A. D. Barinov^{1,2}, Yu. V. Anufriev², V. A. Kotov¹

¹National Research University MPEI, Moscow, 140250 Russia

²Nanotechnology Microelectronic Institute RAN, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: guljaev2010@yandex.ru

Nanocrystalline films of tin dioxide with additives of ytterbium and antimony were obtained by reactive magnetron sputtering from a composite target. The films resistance increased upon heating from 180 to 400°C due to the field effect caused by oxygen adsorbed onto the surface with subsequent capture of electrons from the film. The sensor resistance decreased as a result of the reaction between oxygen ions and organic reagent vapors. The resistive gas sensors have very high sensitivity and selectivity to a number of organic solvents.

Keywords: nanocrystalline films, magnetron evaporation, tin dioxide, ytterbium, antimony, gas sensors, structure, reactions on the surface, organic reagents.