

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОШАРОВИХ ПЛІВОК ОКИСЛІВ МЕТАЛІВ

В.О. Новіков

Харківський Державний політехнічний університет, м. Харків, Україна

Досліджені газочутливі властивості тонких двошарових плівок окислів металів, в яких нижній шар є крупнокристалічним, а верхній має високодисперсну структуру. Розглядаються фізичні основи і технологічні прийоми одержання таких плівок вакуумним методом. Двошарові плівки виявляють кращу чутливість до відновлюючих домішок у повітрі, ніж одношарові.

ВСТУП

Експресний аналіз складу газового середовища є актуальною науково-технічною задачею, що може бути вирішена шляхом використання нового класу приладів - мініатюрних газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу на основі тонких плівок окислів металів. Застосування з цією ціллю напівпровідникових матеріалів засновано на характері зміни їхньої електропровідності в залежності від природи і концентрації домішки, що адсорбується поверхнею напівпровідника з навколишнього середовища. Водночас, питання відтворюваності властивостей при одержанні та нестабільність у роботі плівкових чутливих елементів являють серйозну проблему їх широкомасштабного застосування.

Зміна електропровідності полікристалічного напівпровідника при його взаємодії з газовим середовищем відбувається завдяки процесам, що мають місце на межі поділу напівпровідника і газової фази. Тому з огляду досягнення високих значень чутливості і швидкодії датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу логічним було б використання для цих цілей тонких високодисперсних полікристалічних плівок, що мають вигідне відношення ефективної поверхні до об'єму.

Однак, вимога стабільної роботи, що припускає сталість фізичних характеристик плівок в умовах експлуатації їх при підвищеній температурі, лімітує використання в цьому випадку матеріалів, для яких характерна структурна нерівноважність, у тому числі, що зумовлена субдисперсністю складових часток.

У пошуках компромісу між цими суперечливими вимогами ми дослідили можливість застосування в якості чутливих елементів газових датчиків тонкі двошарові плівки SnO_2 та інші (In_2O_3 , ZnO) у яких нижній шар є крупнокристалічним, а верхній характеризується високою дисперсністю мікрокристалів.

1. ЕКСПЕРИМЕНТ

Двошарові плівки окислів металів були отримані методом магнетронного розпилення мішеней із спресованого порошку окислу в аргон-кисневому середовищі на підкладці із сітала. Технологія формування одношарових як крупнокристалічних, так і високодисперсних плівок була розроблена нами раніш і докладно описана в [1,2]. Перший шар товщиною 0.3 мкм, що складається з мікрокристалів із розмірами, приблизно 200 nm, формувався при температурі підкладки 400°C і складі розпилюючого газу (90% Ar_2 + 10% O_2) при загальному тиску у вакуумній камері 2Pa. Потім температура підкладки знижується до 150°C, а концентрація O_2 у розпилюючому газі підвищувалося до 50%. У таких умо-

вах на поверхню першого полікристалічного шару наносився аморфний шар окислу металу товщиною 20...30 nm. У процесі наступної двогодинної термообробки на повітрі при температурі 550°C цей шар кристалізувався з утворенням високодисперсних кристалічних часток [1,3].

Контроль за складом і структурою кожного із шарів двошарової плівки здійснювався за допомогою «свідків», конденсація яких здійснювалася одночасно або з конденсацією першого, або другого шарів. Структура і морфологія зразків досліджувалися методами рентгенодифрактометрії, трансмісійної та растрової електронної мікроскопії.

Оцінка газочутливих властивостей плівок проводилася по зміні їхньої електропровідності при взаємодії з домішками відновлюючого типу у повітрі.

2. РЕЗУЛЬТАТИ

Дослідження газочутливих властивостей окислів SnO_2 , In_2O_3 та ZnO показали, що найбільш перспективними для застосування в газових датчиках (за комплексом експлуатаційних параметрів) є плівки SnO_2 , тому детальний аналіз впливу структури на електрофізичні властивості плівок наведено нижче на прикладі саме цього матеріалу.

Рентгеноструктурні дослідження першого шару показали, що відразу після одержання він є полікристалічним і має тетрагональну решітку із параметрами, що, за довідковим даним (JCPDS21-1250), відповідають фазі SnO_2 . У порівнянні з табличними даними спостерігається підвищена відносна інтенсивність відбитка, що відповідає міжплощинній відстані $d=2.37$ Å. Це можна пояснити переважним орієнтуванням щільноспактованих кристалографічних площин (200) фази SnO_2 паралельно площині підкладки. Крім того на дифрактограмах були присутні піки з відносними інтенсивностями не більш 5%, що відповідають міжплощинним відстаням d , рівним 2.72, 2.99 і 3.30 Å. Такі значення d не є характерними для фази SnO_2 , і свідчать про наявність у зразках деякої кількості субоксидів олова - SnO , Sn_2O_3 , Sn_3O_4 . Так, d , рівне 2.72 Å, відповідає, за карткою JCPDS 20-1293, площинам (003) і (021) фази Sn_3O_4 , а $d=2.99$ Å, за даними JCPDS 6-0395, відповідає площинам (101) фази SnO . Міжплощинна відстань $d=3.30$ Å може відповідати як площинам (011) фази Sn_2O_3 (JCPDS 25-1259), так і площинам (012) фази Sn_3O_4 (JCPDS 20-1293).

Тривалий постконденсаційний відпал зразків на повітрі сприяє доокисленню субоксидів, про що свідчить зникнення відповідних піків на рентгенограмах після термообробки плівок.

Дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії плівок-«свідків» конденсації верхнього шару, відділених від підкладки, показали, що цей шар відразу після одержання має аморфну структуру (гало на картинах дифракції електронів) аналогічну низькотемпературним плівкам SnO₂, описаним в роботі [1]. Аморфні шари не мають атомарно-рівної поверхні, а складаються із пластівчастих утворень, середній розмір яких близька 20 нм. Особливістю цих утворень є відсутність тісного контакту між ними, а також те, що вони не мають правильної геометричної форми і чітких обрисів. Вони являють собою конгломерати, що утворені із більш дрібних часток (аморфних глобул) із розмірами порядку 1... 2 нм.

З огляду на відсутність високого вакууму і відносно низьку температуру підкладки одержання плівок, можна припустити, що ці пластівчасті утворення, являють собою приклад зрощення часток із коагуляцією, коли механічне об'єднання в конгломерат дотичних між собою аморфних глобул відбувається без повного їх злиття в цільну частку. У цьому випадку плівковий конденсат є метастабільним не тільки в зв'язку з його аморфним станом, але і через високу питому поверхню. Зміна відношення вільної поверхні до об'єму при переході від острівкової стадії конденсації до формування суцільного шару відбувається лише завдяки виникненню загальних стиків між гранулами. При цьому зменшення вільної поверхневої енергії незначне. У середині конгломератів залишається множина порожот, в яких можуть знаходитися адсорбовані молекули залишкових газів. У цьому випадку молекули розпилюючого газу створюють на поверхні часток адсорбований шар, що, можливо, перешкоджає злиттю цих часток.

Результати досліджень таких плівок методами трансмісійної електронної мікроскопії, після термообробки їх на повітрі, показали, що розмір о.к.р. в них досить малий та складає 2-3 нм, що приблизно відповідає розмірам аморфних глобул у невідпалених плівках. Таким чином, застосований нами режим термообробки хоча й сприяє кристалізації аморфного шару, але характеризується відсутністю рекристалізаційних процесів.

Виявлене явище стабілізації субструктурної нерівноважності можна пояснити примісно-розмірним чинником. Використана нами температура відпалу достатня, щоб стимулювати кристалізацію аморфних глобул, але ще досить мала, щоб викликати рекристалізаційний процес, укладений впливом домішок, адсорбованих поверхнею субдисперсних глобул.

Особливості морфології поверхні плівки на різних стадіях її формування ілюструють електронно-мікроскопічні зображення (рис.1) поверхні плівки після нанесення нижнього (а) і верхнього (б) шарів.

Таким чином, у результаті здійснених технологічних операцій, що завершуються відпалом на повітрі, була отримана двошарова плівка SnO₂ (рис.2), нижній шар якої складається з щільно зрощених моноблокових мікрочастин із розмірами приблизно 200 нм, а верхній шар утворений нещільно прилягаючими один до одного мікрочастинками із розмірами до 20 нм, що мають блокову структуру із розміром кристалічних блоків 2...3 нм.

Дослідження газочутливості отриманих двошарових зразків здійснювалося в порівнянні з одношаро-

вими плівками (що були отримані без нанесення верхнього шару) за методикою, викладеною в роботі [2]. Наведена, як приклад, на рис.3 логарифмічна залежність поверхневої електропровідності σ (при температурі 500°C) для цих зразків від концентрації C_n домішки C₂H₅OH у повітрі демонструє кращу чутливість двошарових плівок у порівнянні з одношаровими (без верхнього шару).

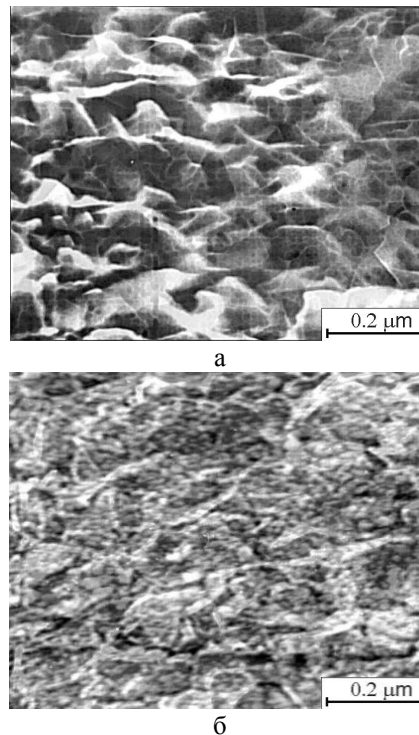


Рис 1. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівки після нанесення нижнього шару (а) та після відпалу двошарової плівки (б)

Для двошарових плівок In₂O₃, ZnO спостерігалися подібні функціональні залежності. У інтервалі значень C_n, що відповідають оборотній зміні провідності плівок, залежність σ від C_n добре описується співвідношенням:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + p \lg(k C_n), \quad (1)$$

де k - коефіцієнт із розмірністю (ppm)⁻¹, σ_0 - початкова електропровідність чутливого шару, обміряна при тій же температурі, але в чистому повітрі, p - безрозмірний коефіцієнт. Присутні в цьому вираженні початкова провідність σ_0 і параметр p - індивідуальні для кожного зразка та обумовлені його структурними особливостями і товщиною, що в свою чергу залежать від умов одержання шарів. Розмір параметра p характеризує ступінь чутливості зразка, оскільки визначає крутизну зміни σ відносно σ_0 для різних C_n. У таблиці наведені результати іспитів отриманих зразків стосовно домішок відновлюючого типу у повітрі при температурі плівок 500°C.

З огляду на те, що початкова провідність σ_0 для одно- і двошарових плівок практично однакова (у межах точності експерименту), можна припустити, що електропровідність верхнього шару мала в порівнянні з нижнім шаром. Це цілком закономірно для такої дисперсної структури, якщо взяти до уваги поверхнево-лімітуючий механізм переносу заряду в цих матеріалах [4]. У цьому випадку, посилення газо-

чутливості в двошарових зразках навряд чи можна пояснити додатковим внеском високодисперсного шару в модуляцію електропровідності всієї плівки.

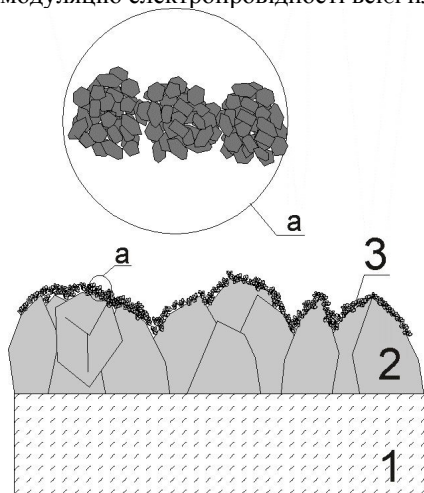
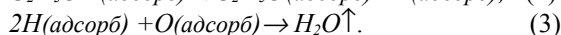
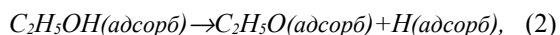


Рис. 2. Схематичне зображення двошарової структури: 1- підкладка; 2- крупнокристалічний шар; 3- високодисперсний шар

Однак висока каталітична активність SnO_2 [5] і велика площа ефективною поверхні верхнього шару дозволяють зробити висновок, що посилення ефекту газочутливості в двошарових плівках може відбуватися за рахунок підвищеної сорбуючої спроможності верхнього шару і уповільнення десорбції продуктів поверхневих реакцій [6] з адсорбційних центрів крупнокристалічного нижнього шару завдяки його "екрануванню" верхнім шаром.

Слід зазначити, що експонування як двошарових, так і одношарових плівок, при концентраціях $C_n > 10000$ ppm домішки $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у повітрі, супроводжується незворотною зміною початкової електропровідності σ_0 і зниженням чутливості плівок при наступних циклах вимірів, тобто деградацією їхніх електричних властивостей. Такі незворотні зміни в плівках можна пояснити, дією термостимульованої хімічно і реакції за участю відновлюючої домішки [7], що має місце на поверхні плівки:



У цьому випадку, із ростом концентрації домішки $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ у повітрі, збільшується кількість сорбованих іонів водню на поверхні плівки, які вступають у реакцію з киснем, що знаходиться в приповерхневому шарі кристалів та хемосорбований по границях зерен. Це сприяє збідненню плівки на кисень, що у свою чергу може стимулювати посилення рекристалізаційних процесів, а в плівках SnO_2 й часткове відновлення SnO_2 до субоксидів.

Порівняння газочутливих властивостей одно- і двошарових плівок стосовно відновлюючих домішок

Тип домішки в повітрі	Значення параметра ρ , відносні одиниці	
	одношарові плівки	двошарові плівки
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.07	0.3
Бензин	0.01	0.05

Аміак	0.001	0.006
Продукти термодеструкції органічних сполук	0.2	1

Варто звернути увагу, що подібна деградація властивостей спостерігається для одношарових і для двошарових плівок приблизно при одних й тих самих значеннях C_n , хоча логічно було б очікувати, що двошарові зразки, в яких верхній шар характеризується високодисперсним структурно-нерівноважним станом, виявляться менш стійкими до деградації.

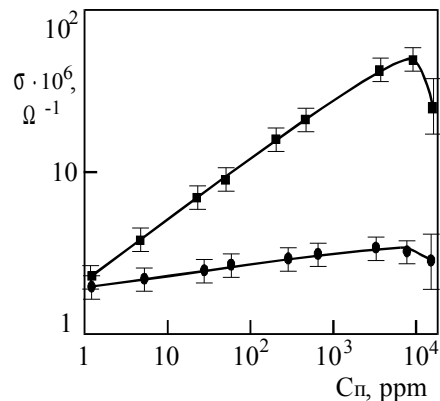


Рис. 3. Залежність поверхневої електропровідності σ для одношарових (1) і двошарових (2) плівок SnO_2 від концентрації C_n домішки $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у повітрі

ВИСНОВКИ

Виявлено ефект посилення газочутливих властивостей у тонких двошарових плівках окислів металів з високодисперсним верхнім шаром. Розроблено технологічні прийоми одержання таких плівок методом магнетронного розпилення, засновані на впливі температури і складу розпилюючого газу на механізм формування конденсатів. Механізм посилення газочутливих властивостей двошарових плівок до кінця не виявлено і його подальші дослідження продовжуються.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. Воіко, В. Новиков, Р. Панчехка, А. Черніко. Morphology and structure features of thin tin dioxide films. *Functional materials*. 1997, vol.4. №3, p. 348-353.
2. Б.Т. Бойко, В.Р. Копач, В.А. Новиков. Получение газочувствительных слоев SnO_2 методом магнетронного реактивного распыления. *Труды Украинского вакуумного общества*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1997, т.3, . 66-69.
3. V. Novikov. Specific features of structure transformation in high-disperse SnO_2 thin films. *Functional materials*. 1998, vol.5. №4, p. 546-550.
4. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris. Tin dioxide gas sensors. *Chem.Soc.* 1987, vol.4. №83, p. 1323-1346.

5. В.Ф. Кисилев, О.В. Крылов. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках*. М.: Наука. 1979.

6. H. Windischmann, P. Mark. A model for the operation of thin-film SnO_x conductance-modulation carbon monoxide sensor. *Electrochem. Soc.* 1979, №126, p.1813-1816.

7. D. Kohl. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices. *Sensors and actuators*. 1989, vol.18.№1, p. 71-11.