

03;06

Текстурированные пленки оксида олова для микросистем распознавания газов

© В.В. Сысоев, Н.И. Кучеренко, В.В. Кисин

Саратовский государственный технический университет
E-mail: kisin@sstu.ru

Поступило в Редакцию 3 ноября 2003 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2004 г.

Исследованы микроструктура, электрофизические свойства и газочувствительность тонких пленок SnO_2 , полученных методом реактивного магнетронного распыления оксидной мишени. Установлено, что пленки состоят из ориентированных перпендикулярно плоскости подложки кристаллических стержней, диаметр которых составляет 10–60 нм, а длина достигает 1000 нм. Такая морфология обеспечивает облегченный доступ газа к боковым поверхностям кристаллитов. Использование пленок в мультисенсорной микросистеме позволило расширить номенклатуру распознаваемых ею газовых смесей.

Тонкие пленки SnO_2 успешно используются в качестве активных слоев мультисенсорных систем распознавания газов [1,2]. Для этого в них должны быть обеспечены условия эффективной модуляции проводимости адсорбирующимися частицами, что в поликристаллических пленках выполняется при размере зерна, не превышающем длину Дебая [3–5]. Кроме того, необходим свободный доступ газа к поверхности полупроводника. Ожидается, что обе задачи могут быть решены путем применения в системах распознавания газов ультрадисперсных пленок с развитой внутренней поверхностью [6–8], поэтому поиск методов формирования таких пленок и исследование их газочувствительности представляют собой актуальную задачу.

Ранее было показано, что на основе пленок SnO_2 , рекристаллизованных высокотемпературным отжигом в кислороде после осаждения методом реактивного магнетронного распыления оксидной мишени, может быть сформирована мультисенсорная система, позволившая дискриминировать пары ацетона и аммиака [2]. При этом ряд других веществ, в частности ацетон и этанол, система относилась к одной группе. Вместе с тем свойствами пленок, в том числе процессом их кристаллизации, можно управлять непосредственно в ходе осаждения [9–11].

В настоящей работе исследовались пленки SnO₂, сформированные высокочастотным распылением оксидной мишени при дополнительном питании зоны осаждения направленным потоком летучего компонента пленки — кислорода.

Осаждение проводилось с помощью планарной магнетронной распылительной системы. При распылении использовалась мишень в виде кольца шириной 2 mm и диаметром 50 mm. Расстояние от мишени до подложки в три раза превышало диаметр мишени. Поток аргоно-кислородной (3:1) смеси вводился в область мишени равномерно по кругу и откачивался со стороны подложки. Состав газовой смеси и ее расход контролировались с помощью расходомеров электронных типа ДРГ-1 и игольчатых натекателей. Общее давление в камере во время осаждения составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, плотность мощности разряда на мишени — 80 W/cm², температура подложки — 250°C. Напыление выполнялось в режиме стабилизированного потенциала самосмещения мишени. Подложкодержатель был электрически изолирован. Анод в виде усеченного конуса располагался в пространстве между мишенью и подложкой и заземлялся.

В качестве подложек использовались поликорковые пластины двух типов:

А. С размерами 1×5×10 mm, на поверхность которых предварительно были напылены металлические (Fe/Cr) контакты с зазором 100 μm. Пленки, осажденные на эти подложки, использовались для проведения электрических измерений и исследования морфологии.

В. С размерами 0.3×10×10 mm, на фронтальной поверхности которых предварительно была сформирована система компланарных контактов из Pt, а на тыльной — резистивные Pt нагреватели. Топология приведена в работе [12]. Расстояние между электродами составляло 100 μm, что позволяло получить 38 сенсорных сегментов пленки. Эти образцы использовались для исследования газочувствительных свойств пленки и способности микросистемы распознавать газы.

Толщина приготовленных пленок измерялась с помощью профилографа — профилометра TENCOR P-10 (KLA-Tencor Co., США). Состав и морфология пленок изучались с помощью рентгеновского дифрактометра STADi P (STOE Co., Германия) и сканирующего электронного микроскопа типа FESEM DSM 982 Gemini (LEO Co., Германия).

Газочувствительные свойства пленок измерялись с помощью системы электронного носса KAMINA (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,

Германия) [12]. Для этого образцы типа *B* разваривались в 120-штырьковый корпус (PGA-120, Куосега Со., Япония). Измерение сопротивления сенсорных сегментов проводилось между каждой парой электродов со скоростью опроса около 30 ms на сегмент. Для контроля однородности нагрева поверхности пленок использовалась ИК-камера типа Thermo Tracer TH3100MR (NEC Sanei Instrum. Ltd, Япония). Температура поверхности поддерживалась на уровне 350°C.

В качестве тестовых газов (ТГ) использовались смеси воздуха с парами этанола, пропанола, ацетона и аммиака. Влажность ТГ контролировалась прибором типа TFA. Объем измерительной камеры, в которой был установлен образец, составлял около 50 см³. Напуск ТГ осуществлялся в проточном режиме циклически в последовательности: воздух–ТГ1–воздух–ТГ2–воздух–ТГ3–воздух–ТГ4–воздух. Время экспозиции образца в каждом ТГ составляло 1 min. Газочувствительность пленки к заданному ТГ определялась как отношение сопротивления пленки на воздухе к ее сопротивлению в ТГ. Распознавательная способность микросистемы оценивалась как отношение числа напусков ТГ, правильно распознанных с помощью метода линейно-дискриминационного анализа, к общему числу напусков данного ТГ.

Толщина исследованных пленок составляла от 100 до 1000 nm в зависимости от времени осаждения. Исследование морфологии поверхности пленок выявило, что размер торцов кристаллитов, выходящих на поверхность слоя (рис. 1, *a*), варьируется от 10 до 60 nm и практически не зависит от толщины пленки. На фотографии поперечного сечения (скола) пленки толщиной 600 nm (рис. 1, *b*) видно, что слой состоит из стержней, длина которых равна толщине пленки. Ориентация стержней благоприятна для доступа газов к их боковой поверхности.

Рентгеноструктурный анализ не выявил присутствия в пленке других фаз, кроме диоксида олова. Использование кристалла монохроматора позволило оценить средний размер зерна пленки по формуле Шерера, который оказался равным приблизительно 20 nm. Это согласуется с данными электронной микроскопии и говорит о том, что значительная часть объема зерна кристаллизована.

Исследование электрических свойств пленок показало, что разброс сопротивлений сенсорных сегментов структуры типа *B* в вакууме согласуется с неравномерностью толщины по площади пленки (10–15%), но на воздухе в десятки раз превышает неравномерность пленки по толщине, составу или морфологии (рис. 2, *d*). Напуск ТГ в измерительную камеру изменял сопротивление сегментов (рис. 2, *a–c*)

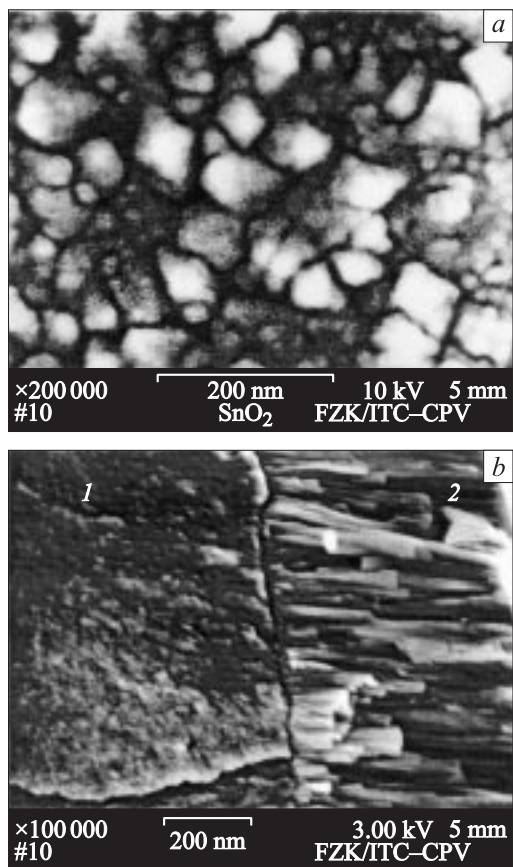


Рис. 1. Электронные фотографии: *a* — поверхности и *b* — поперечного сечения (скола) пленки оксида олова. *1* и *2* — подслой платины и пленка соответственно.

воспроизводимым образом, причем кратность изменения сопротивления могла достигать 100 единиц. Это позволило в соответствии с [13,14] построить методом линейно-дискриминационного анализа компьютерную модель отклика микросистемы на воздействие ТГ. После проведения калибровки распознавательная способность мультисенсорной микросистемы составила не менее 86%, причем она практически не

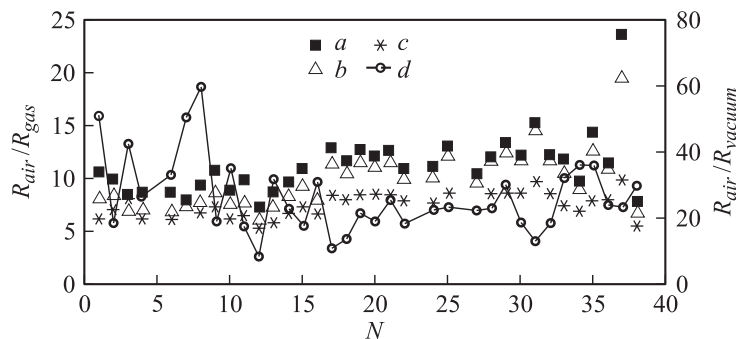


Рис. 2. Газочувствительность сенсорных сегментов структуры типа *B* как отношение их сопротивления на воздухе R_{air} к сопротивлению R_{gas} в ТГ: *a* — ацетон, *b* — этанол, *c* — пропанол, и вакууме R_{vacuum} (*d*). По оси абсцисс отложен порядковый номер сегмента в структуре. Толщина пленки SnO_2 — 1000 nm.

зависела от концентрации ТГ и влажности в диапазоне 30–60%. Система не только, как и в [2], распределяла ТГ по группам: чистый воздух, аммиак, легко воспламеняющиеся жидкости, но и позволила дискриминировать ТГ внутри последней группы, т.е. различить пары ацетона, этанола, пропанола (рис. 3).

Следует отметить, что исследованные пленки отличались от использованных в работе [2] меньшими поперечными размерами кристаллитов, что привело к улучшению распознавательной способности структур на их основе. Так как распознавание газов является следствием того, что сенсоры системы реагируют на разные ТГ несогласованно, трудности с дискриминацией однотипных по своему химико-физическому воздействию на пленку газов (пары этанола и ацетона), отмеченные в [2], могут быть связаны с тем, что изменения сопротивления SnO_2 при воздействии этих веществ пропорциональны друг другу в широком диапазоне концентраций (как в [15]). В пленках, исследованных в настоящей работе, несогласованность откликов сенсоров на разные ТГ увеличилась. Это возможно, например, при работе в области края зависимости газочувствительности от размеров зерна пленки, положение которого меняется от сорта газа. Сдвиг края чувствительности наблюдался в [16] при модификации микрорельефа поверхности. Детальный механизм требует дальнейшего изучения.

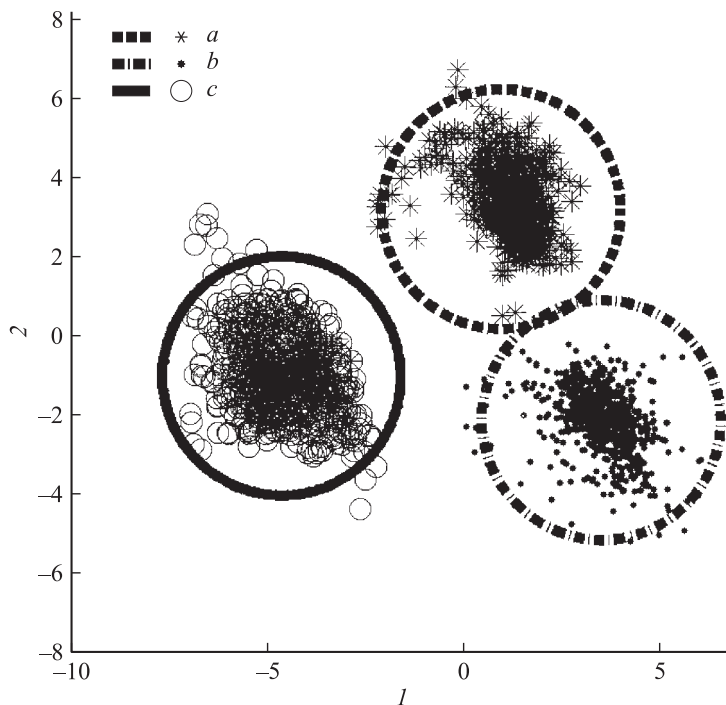


Рис. 3. Результаты тестирования структуры типа *B* (толщина пленки SnO_2 — 1000 nm) с помощью системы KAMINA. Обработка сопротивлений сенсорных сегментов проведена методом линейно-дискриминационного анализа (ЛДА) для следующих ТГ: *a* — ацетон, *b* — этанол, *c* — пропанол. Каждая точка соответствует отклику микросистемы на однократное воздействие ТГ, эллипсы ограничивают область распознавания ТГ с доверительной вероятностью 0.99. *I* — ЛДА компонента 1; *2* — ЛДА компонента 2.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что переход на пленки с поперечным размером кристаллитов 10–60 nm уменьшает согласованность откликов, составляющих систему сенсоров на воздействие исследованных газов. Тем самым улучшается распознавательная способность системы и расширяется номенклатура распознаваемых ею веществ. В частности, с ее помощью идентифицируются не только пары аммиака, но и довольно сходные по своим физическим и химическим свойствам пары ацетона, этанола и пропанола.

Авторы благодарят м-ра Хабихта (Habicht) за измерения на сканирующем электронном микроскопе и д-ра Линкера (Linker) за измерения на дифрактометре, а также сотрудников группы Института аналитического приборостроения (Карлсруэ, Германия) под руководством д-ра Гошника (Goschnick) за содействие в проведении исследования.

Работа выполнена при поддержке грантов Минобразования РФ PD02–2.7–42, Э02–2.0–1.

Список литературы

- [1] Gardner J., Persaud K.C. // Electronic noses and olfaction 2000. Proceedings of the 7th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses. Bristol & Philadelphia: IOP Publ., 2000. 310 p.
- [2] Кисин В.В., Сысоев В.В., Ворошилов С.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 16. С. 54–58.
- [3] Madou M.J., Morrison S.R. Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press, 1991. 556 p.
- [4] Ogawa H., Nishikawa M., Abe A. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 4448–4455.
- [5] Kissin V.V., Sysoev V.V., Voroshilov S.A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2391–2393.
- [6] Panchapakesan B., DeVoe D.L., Wildmaier M.R. et al. // Nanotechnology. 2001. V. 12. P. 336–349.
- [7] Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. // Science. 2001. V. 291. P. 1947–1949.
- [8] Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1869–1871.
- [9] Кисин В.В., Ворошилов С.А., Сысоев В.В. и др. // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 4. С. 112–113.
- [10] Snyders R., Wautelet M., Gouttebaron R. et al. // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 142–144. P. 187–191.
- [11] Kissin V.V., Voroshilov S.A., Sysoev V.V. // Thin Solid Films. 1999. V. 348. P. 307–314.
- [12] Althainz P., Goschnick J., Ehrmann S. et al. // Sensor and Actuators B. 1996. V. 33. P. 72–76.
- [13] Jurs P.C., Bakken G.A., McClelland H.E. // Chemical Reviews. 2000. V. 100. P. 2649–2678.
- [14] Henrion R., Henrion G. Multivariate Datenanalyse. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 456 p.
- [15] Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 7. С. 796–800.
- [16] Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Ильин А.Ю. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 6. С. 654–657.