

Сенсорные свойства по отношению к сероводороду и электропроводность поликристаллических пленок $\text{SnO}_2(\text{Cu})$

© Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо*, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Национальный Политехнический институт, Гренобль, Франция

(Получена 26 февраля 1996 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Исследовано влияние легирования медью на сенсорные свойства и электропроводность поликристаллических пленок $\text{SnO}_2(\text{Cu})$. Установлено, что при комнатной температуре после экспонирования пленок в H_2S наблюдается явление остаточной проводимости. Это позволило определить характер низкотемпературной проводимости пленок в условиях различной степени насыщения сероводородом. Сопоставление полученных данных с результатами послонного элементного анализа позволило предложить модель, объясняющую механизм газовой чувствительности $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ к сероводороду. В отличие от традиционных для газовых сенсоров механизмов, связанных с работой поверхности, в рассматриваемом случае изменение проводимости обусловлено химическим взаимодействием электрически активной меди с серой во всем объеме пленки, что и определяет селективность и повышенную чувствительность $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ к H_2S .

Пленки диоксида олова широко используется в качестве относительно простых резисторных сенсоров для обнаружения токсичных газов в атмосфере [1]. Вместе с тем подобные газовые датчики являются достаточно сложными структурами с точки зрения исследования механизма процессов, индуцируемых изменением состава газовой среды. Чувствительный элемент такого датчика представляет собой поликристаллическую пленку полупроводника. Важнейшие характеристики структуры в целом (селективность, быстродействие, чувствительность, стабильность и др.) определяются не только толщиной пленки, размером зерен, видом легирующих добавок, но и материалом подложки с переходными слоями, а также контактами, вносящими свой вклад в изменение электропроводности.

Одним из способов модификации свойств датчика является легирование его чувствительного элемента — поликристаллической пленки. Как было установлено в работах [2–4] для двухфазных керамических образцов $\text{SnO}_2 + 5\%\text{CuO}$ и несколько позже для однофазных легированных поликристаллических пленок $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ [5], медь увеличивает чувствительность к сероводороду, в то время как чувствительность к другим газам, таким как СО или пары этилового спирта, оказывается подавленной. В случае керамик увеличение чувствительности связывают со снятием межблочных барьеров $p\text{-CuO}-n\text{-SnO}_2$ в результате образования фазы хорошо проводящего сульфида меди [3,4]. В однофазных легированных пленках одним из факторов, определяющих повышение чувствительности, может быть значительное увеличение сопротивления R исходных пленок SnO_2 при введении меди. С другой стороны, селективная чувствительность по отношению к сероводороду, видимо, является следствием особых химических механизмов взаимодействия легированных пленок с газовой средой.

Цель настоящей работы — изучение механизмов газовой чувствительности и селективности пленок $\text{SnO}_2(\text{Cu})$

по отношению к H_2S , представляющее общий интерес. Предполагалось выяснить возможности применения низкотемпературных методик, традиционно используемых для исследования неупорядоченных и поликристаллических полупроводников, к сенсорным структурам, как правило, работающим при повышенных температурах (до $500 \div 600$ К). Реализация замыслов зависела от того, в какой мере удастся насытить сероводородом пленку при рабочих температурах и сохранить такое квазиравновесное состояние при охлаждении структуры. Такого рода эффекты твердотельной памяти позволяют исследовать объекты, в которых, по аналогии с легированием, можно плавно изменять содержание сорбированных элементов. Приводимые далее результаты показывают, в какой мере это удастся сделать в применении к $\text{SnO}_2(\text{Cu})$.

Поскольку в весьма высокоомных пленках $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ на процесс проводимости могут оказывать существенное влияние подложка и контакты [6], в настоящей работе были изучены пленки с одинаковым содержанием меди на разных подложках. При выборе условий синтеза учитывалось, что оптимальный уровень легирования медью с точки зрения повышения газовой чувствительности составляет 1 at% Cu [5].

Проведенные исследования температурных зависимостей проводимости структур при различной степени экспонирования в H_2S были дополнены анализом элементного состава пленок.

1. Методика измерений. Исследованные образцы

Синтез пленок с легирующей добавкой производился методом пиролиза аэрозоля [7,8]. В качестве прекурсоров использованы 0.20 М раствор дибуталдиацетата олова в ацетилацетоне и 0.05 М раствор трифлюороацетилацетоната меди в бутаноле. Указанные растворы смешивались в соотношении $[\text{Cu}]/([\text{Cu}]+[\text{Sn}])=1\%$. В

Характеристики исследованных пленок

№ образца	Концентрация Cu, ат%	Тип подложки	R , Ом ($T = 273$ К)	E_a , мэВ	Толщина пленки, мкм
1	—	Si + SiO ₂	$5.4 \cdot 10^4$	—	1.5
2	—	"	$6.9 \cdot 10^3$	—	1.5
3	1	"	$8.8 \cdot 10^6$	130	1
4	1	Si + Ta ₂ O ₅ (аморфная)	$2.2 \cdot 10^6$	130	1.5
5	1	MgO	$1.1 \cdot 10^7$	130	1.5
6	1	Si + Ta ₂ O ₅ (кристаллическая)	$1.4 \cdot 10^7$	130	1.5

качестве газа — носителя применялся осушенный воздух. Пленки толщиной от 1 до 1.5 мкм наносились на подложки из монокристаллического кремния ориентации $\langle 100 \rangle$ или MgO. Толщина пленок определена на сколах в сканирующем электронном микроскопе JSM-35 (Jeol). В тех случаях, когда в качестве материала подложки использовался Si, на его поверхности предварительно формировался изолирующий переходный слой. С этой целью либо проводилось окисление подложки на воздухе при температуре 1000°С в течение 24 ч, либо осаждался кристаллический или аморфный Ta₂O₅. Температура подложки в процессе выращивания поддерживалась постоянной $T = 773$ К. Фазовый состав и микроструктура пленок изучены методом рентгеновской дифракции на приборе Siemens. Обнаружена только фаза SnO₂ (касситерит), медьсодержащие фазы в пленках не найдены. Элементный состав пленок определен методом локального рентгеноспектрального анализа (Cameca-SX50). Средние размеры зерен SnO₂ оценены из уширений рефлексов рентгеновской дифракции и составляли $5 \div 7$ нм.

Количественный анализ состава основных компонентов и легирующей примеси, а также послойный анализ по толщине пленок проведен методом вторичной масс-спектрометрии нейтральных частиц (SNMS) на приборе INA-3 (Leybold) с разрешением по толщине 5 нм и площадью анализируемой поверхности 4 мм².

Измерения электрического сопротивления пленок проводились в температурном интервале $77 \div 523$ К в режиме стабилизированного напряжения $U = 1$ В, приложенного к токовым контактам пленки.

Пленки имели площадь 4×5 мм². Особое внимание уделялось контактам. Методические трудности заключались в том, что используемые контакты должны были быть рабочими и при высоких, и при низких температурах. Для отработки методик было исследовано четыре типа контактов: нанесенные с помощью серебряной пасты непосредственно на поверхность пленки; нанесенные той же пастой на предварительно напыленное на контактные площадки золото; индиевые контакты (точнее сплав 95 вес% In + 4 вес% Ag + 1 вес% Au), напаянные на поверхность пленки, и индиевые контакты, напаянные на

золотой слой. Измерения вольт-амперных характеристик и температурных зависимостей проводимости показали, что данные, полученные для пленок с контактами второго типа, существенно отличаются от результатов для пленок с контактами трех остальных видов. Это обстоятельство, видимо, связано с тем, что, согласно данным работы [9], золото создает барьер Шоттки к n -SnO₂, а подпайка токовых проводов индием не приводит к разрушению золотого слоя. В этом случае существенный вклад в проводимость наиболее высокоомных пленок вносят контактные явления. Обнаруженное в работе [5] увеличение наклона низкотемпературных зависимостей $\lg R = f(1/T)$ для образцов SnO₂(Cu) при увеличении уровня легирования медью отчасти связано с увеличением барьера Шоттки на золотых контактах в условиях понижения уровня Ферми вследствие увеличения степени компенсации. Следует отметить, что с точки зрения получения максимальных значений газовой чувствительности золотые контакты оказываются предпочтительнее. Однако для изучения процессов, происходящих в самой пленке, требовались омические контакты. В связи с этим в настоящей работе все измерения, за исключением особо оговоренных случаев, проводились на омических контактах, полученных с помощью нанесения серебряной пасты. После нанесения пасты образцы нагревались до температуры 423 К. По-видимому, процедура нагрева приводила к растворению золотого слоя, поэтому данные, полученные с серебряных контактов, нанесенных на золотую прослойку и непосредственно на пленку, не отличаются.

Для проведения измерений в области температур ниже комнатной была использована специальная металлическая камера, практически полностью экранирующая образец от фоновых излучений. Для определения газовой чувствительности при температурах $290 \div 550$ К использовалась другая камера. Образец монтировался на сапфировой подложке, которая крепилась на подставку из вспененного кварца, внутри которого находился нагреватель из нихромовой проволоки. Камера могла наполняться воздухом либо смесью воздуха с сероводородом. Указанная смесь могла создаваться в отдельном сосуде и продуваться через камеру, либо создаваться

ся непосредственно в камере путем помещения в нее тефлоновой ампулы с жидким сероводородом. Стенки ампулы имеют ограниченную проницаемость для H_2S . Измерения проводились при парциальных давлениях H_2S до 1000 ppm.

2. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости относительного значения сопротивления R/R_{273} , где R_{273} — сопротивление при $T = 273$ К (см. таблицу), исследованных пленок при $T < 300$ К представлены на рис. 1. Для легированных пленок 3–6, независимо от типа подложки, кривые $\lg(R/R_{273}) = f(1/T)$ практически совпадают (на рисунке показаны зависимости для образцов 4,5). Для пленки 3

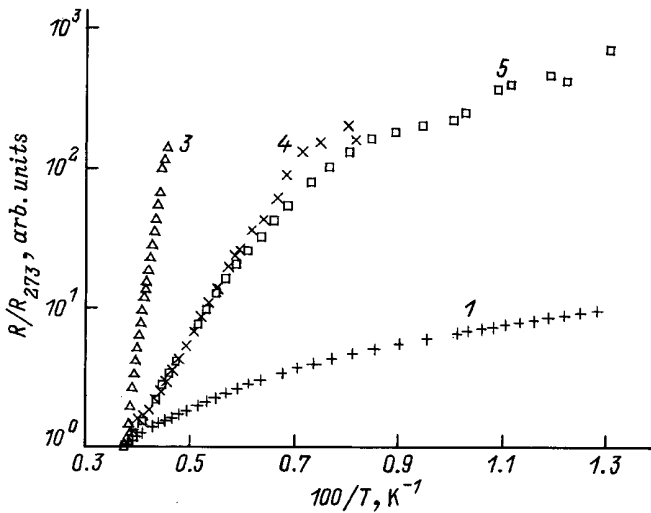


Рис. 1. Вид температурных зависимостей относительного значения сопротивления R/R_{273} . Цифры у кривых — номер образца в соответствии с таблицей.

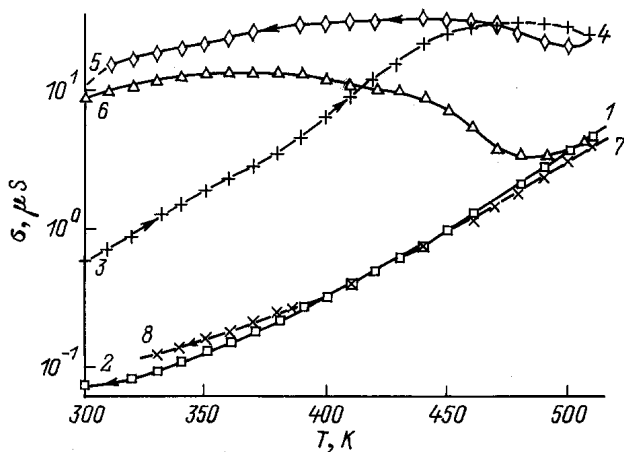


Рис. 2. Изменение проводимости при последовательных циклах нагрева и охлаждения пленки б на воздухе и в смеси воздуха и сероводорода (см. пояснения в тексте).

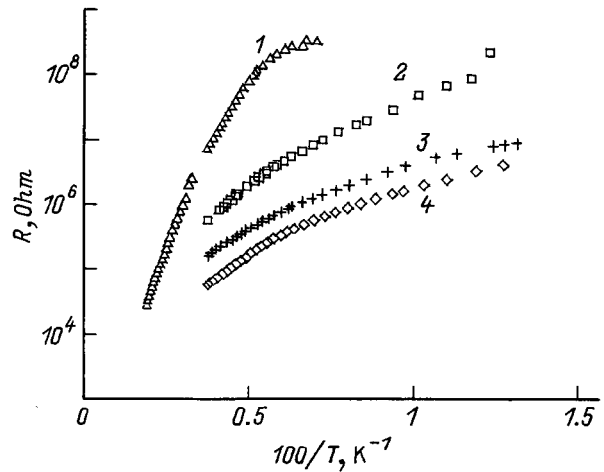


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленки 3 до (1) и после (2,3) экспонирования в смеси воздуха и сероводорода, а также нелегированной пленки 1 (4).

для сравнения представлена зависимость, полученная с золотых контактов.

Предварительная оценка величины газовой чувствительности $S = (\sigma_G - \sigma_{air})/\sigma_{air}$, где σ_G — проводимость пленки в присутствии сероводорода, σ_{air} — проводимость на воздухе, проводилась с помощью серии измерений, которые иллюстрирует рис. 2. Первоначально измерялась проводимость образца σ при его нагреве от комнатной температуры до 520 К и последующем охлаждении на воздухе (переход между точками 1 → 2 на рис. 2), затем при $T = 300$ К образец помещался в атмосферу с сероводородом, при этом проводимость пленки несколько возрастала (точка 3). Далее производился нагрев до той же температуры (переход 3 → 4) в присутствии H_2S . Затем образец снова помещался в воздух (точка б), нагревался (переход б → 7 и охлаждался (переход 7 → 8). Циклы первого нагрева и последнего охлаждения на воздухе после измерений в присутствии сероводорода воспроизводятся. Однако все остальные зависимости являются неравновесными, поскольку процесс изменения проводимости под действием сероводорода оказывается весьма инерционным. Время проведения одного цикла нагрев–охлаждение составляло около 40 мин. На рис. 2 показаны данные для образца б, в котором наблюдалась максимальная разница между значениями σ_{air} и σ_G . Для остальных пленок, в том числе нелегированных, качественный вид изменения проводимости в описанном цикле аналогичен. Однако максимальные значения S , которые можно формально определить из неравновесных данных, для нелегированных пленок оказываются более чем на порядок ниже, чем в легированных. Следует отметить, что остаточная проводимость после экспонирования пленок с чувствительным элементом на основе SnO_2 в активной газовой среде наблюдается далеко не во всех случаях [10].

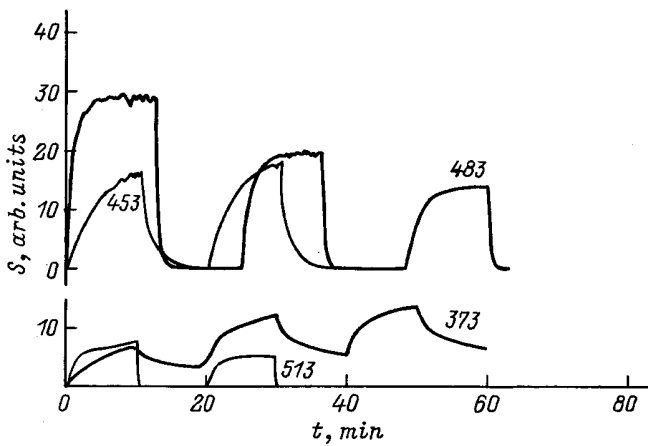


Рис. 4. Кинетика изменения чувствительности S пленки 6 $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ при экспонировании в смеси воздуха и сероводорода и на воздухе. Указаны значения температуры в К.

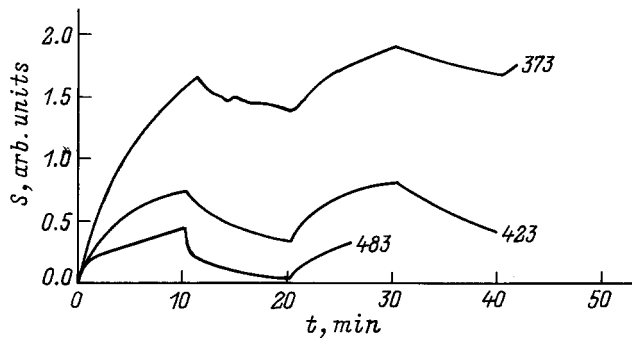


Рис. 5. Кинетика изменения проводимости пленки 2 SnO_2 при экспонировании в смеси воздуха и сероводорода и на воздухе. Указаны значения температуры в К.

Долговременная релаксация проводимости к исходному значению для пленок $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ после экспонирования в смеси воздуха и H_2S позволяет проследить характер изменения низкотемпературных зависимостей $R(T)$ с изменением степени насыщения образца сероводородом. На рис. 3 показаны температурные зависимости сопротивления для пленки 3, измеренные до (кривая 1) и после (кривые 2, 3) экспонирования пленки в H_2S . Кривая 2 получена после цикла нагрев-охлаждение в присутствии H_2S в температурном интервале от 300 до 520 К и последующей выдержки пленки на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Кривая 3 получена сразу после 35-минутной выдержки образца в присутствии сероводорода при комнатной температуре. При циклировании процессов нагрева-охлаждения пленки сразу после снятия кривой 3 получают зависимости $R(T)$, постепенно приближающиеся по виду к кривой 2. Для сравнения на том же рис. 3 приведена и температурная зависимость R для нелегированной пленки 1 (кривая 4).

Кинетика изменения чувствительности S во времени t для легированной пленки 6 и нелегированной плен-

ки 2 при разных температурах показана на рис. 4, 5 соответственно. В течение первых 10 мин образец выдерживался в смеси воздуха и сероводорода, затем атмосфера менялась на воздух. Из рис. 4 видно, что при изменении температуры кинетика процесса для пленки 6 $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ претерпевает существенные изменения. Так, при $T = 373$ К процесс увеличения чувствительности происходит наиболее медленно, при релаксации к равновесному состоянию на воздухе $S(t)$ асимптотически приближается к величине, существенно отличающейся от нуля: наблюдается явление остаточной проводимости. Повышение температуры первоначально приводит не только к ускорению процесса релаксации, но и к увеличению чувствительности в каждый фиксированный момент времени. При $T \approx 450$ К наблюдается высокая воспроизводимость данных при циклировании процесса, а характер релаксации проводимости становится близким к экспоненциальному. При $T = 483$ К на зависимости $S(t)$ наблюдается участок насыщения, величина S достигает максимального значения по сравнению с данными для других температур, однако в отличие от кинетических зависимостей σ при более низких температурах максимальное значение σ постепенно уменьшается от цикла к циклу. Каждое следующее увеличение температуры приводит к уменьшению чувствительности пленки. В нелегированной пленке чувствительность более чем на порядок ниже, и ее величина монотонно уменьшается с ростом температуры.

3. Обсуждение результатов

Анализ низкотемпературных зависимостей $\lg R = f(1/T)$ для исследованных пленок показывает, что, в отличие от нелегированных образцов, во всех легированных пленках с серебряными контактами наблюдается линейный участок, характеризующийся энергией активации $E_a = 130$ мэВ. При определении E_a использовалось соотношение $R \sim \exp(E_a/kT)$. По величине E_a практически совпадает с энергией уровня вакансии кислорода [9]. Тип подложки в отличие от вида контактов не оказывает заметного влияния на характер температурных зависимостей сопротивления. Таким образом, введение меди в SnO_2 в количестве ~ 1 ат%, видимо, приводит к эффекту компенсации, что и позволяет наблюдать активацию носителей заряда с уровня вакансии кислорода.

Экспонирование в сероводороде существенно изменяет характер низкотемпературных зависимостей сопротивления легированных пленок. Представляется оправданным связать эти изменения с изменением состава исследованных пленок после экспонирования в H_2S . Как было установлено в работе [5] при послойном SNMS-анализе тех же пленок, медь распределена по объему пленки достаточно однородно. После выдержки в сероводороде во всем объеме легированных медью пленок обнаруживается присутствие достаточно однородно распределенной

серы, концентрация которой возрастает по мере увеличения времени экспонирования в H_2S . Важно отметить, что в нелегированном SnO_2 после выдержки в атмосфере, содержащей сероводород, сера обнаруживается только на поверхности. Таким образом, можно предположить, что присутствие серы в $SnO_2(Cu)$ обусловлено химическим взаимодействием серы с медью с образованием соединения, точный химический состав которого пока идентифицировать не удастся. Высказанное предположение подтверждается тем, что температурные зависимости сопротивления пленок после экспонирования в сероводороде приближаются к зависимостям, характерным для нелегированного SnO_2 , т. е. концентрация электрически активной меди при взаимодействии с сероводородом уменьшается и пленка декомпенсируется.

То, что в пленках $SnO_2(Cu)$ чувствительность к сероводороду обусловлена процессами во всем объеме пленки, а в нелегированной пленке SnO_2 только на ее поверхности, может приводить к существенному различию в величине S для рассматриваемых структур. Для количественных оценок кинетических процессов были сделаны попытки расчета мгновенного времени релаксации $\tau = \Delta\sigma / |\partial\sigma/\partial t|$ в области температур $423 \div 453$ К, где кинетические кривые наиболее близки к экспоненциальным. Однако даже в этой области температур расчет τ осложняется тем, что для определения $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ на кривой спада и $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{max}$ на кривой нарастания S в атмосфере, содержащей сероводород, требуется точно знать начальное и конечное значения проводимости σ_0 и σ_{max} . Даже сравнительно небольшая вариация этих значений приводит к существенному изменению расчетных значений τ . Тем не менее из полученных данных можно судить о порядке величины τ ($5 \div 20$ мин) и убедиться, что даже для наиболее близких к экспоненциальным кинетическим зависимостям $S(t)$ τ не является постоянной величиной в течение всего временного интервала изменения S . Сравнение особенностей газовой чувствительности по отношению к H_2S для легированных медью и нелегированных пленок SnO_2 позволяет предположить, что в первом случае изменение проводимости характерно для всего объема пленки, в то время как во втором случае все процессы протекают на поверхности.

Список литературы

- [1] W. Gopel. *Progr. Surf. Sci.*, **20**, 9 (1985).
- [2] K. Takahata. *Chemical sensor technology*, (N.Y., Amsterdam Elsevier, 1988). ed. by T. Seyama. v. 84, p. 441.
- [3] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe. *Chem. Lett.*, **4**, 575 (1991).
- [4] J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, N. Yamazoe. *Sensors and Actuators*, **9**, 197 (1992).
- [5] А.М. Гаськов, Л.И. Рябова, М. Лабо, Ж. Делабуглиз, М.Н. Румянцева, Т.А. Кузнецова, М.Н. Булова. *Неорг. химия*, **41**, 989 (1996).
- [6] K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger, W. Gopel. *Sensors and Actuators B*, **4**, 87 (1991).
- [7] M. Labeau, B. Gautheron, F. Celier, M. Vallet-Regi, E. Garcia, J.C. Gonzales-Calbert. *J. Sol. St. Chem.*, **102**, 379 (1993).
- [8] M. Labeau, P. Rey, J.L. Deschanvres. J.C. Joubert, G. Delabouglise. *Thin Sol. Films*, **213**, 94 (1992).
- [9] C.J. Fonstad, R.H. Rediker. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2911 (1971).
- [10] Р.М. Вошилова, Д.П. Димитров, Н.И. Долотов, А.Р. Кузьмин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **29**, 1987 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Sensitivity to H_2S and conductance behaviour of polycrystalline $SnO_2(Cu)$ films

B.A. Akimov, A.V. Albul, A.M. Gaskov, V.Yu. Il'in, M. Labeau*, M.N. Romyantseva, L.I. Ryabova

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

*National Polytechnical Institute of Grenoble, BP 46, 38402 Saint Martin d'Herès, France

Abstract The influence of copper doping on polycrystalline SnO_2 films properties have been investigated. It has been found that persistent conductivity after exposing $SnO_2(Cu)$ films to H_2S is observed at a room temperature. This effect allows us to determine the character of low temperature conductance behaviour at different degrees of the film saturation with H_2S . A model of the sensitivity mechanism based on the comparison of the data obtained with the results of the element analysis of the films is proposed. Unlike traditional gas sensors, where sensitivity is generally determined by surface processes, in our case the change of the conductance at film exposure to H_2S can be attributed to a chemical reaction of electrically active Cu with sulfur in the whole volume of the film. It results in a high enough selective sensitivity of copper-doped films.

E-mail: akimov@mig.phys.msu.su