

Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных пленок $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$

© С.И. Рембеза[†], Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Ю.В. Шматова, Gang Xu*

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

* Университет Цинхуа,
102201 Пекин, КНР

(Получена 10 ноября 2010 г. Принята к печати 19 ноября 2010 г.)

Представлены результаты исследований влияния атомного состава металлооксидных полупроводников композитов $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ на морфологию поверхности, размер зерен поликристаллов, электросопротивление, концентрацию, подвижность свободных носителей заряда и газочувствительные свойства тонких пленок (0.5–2.5 мкм). Пленки SnO_2 с добавками ZrO_2 (содержание Zr менялось от 0.5 до 4.6 ат%) изготавливались методом реактивного ионно-лучевого распыления металлических мишеней разного состава в контролируемой атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$. С помощью просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения экспериментально показано, что при увеличении содержания Zr в составе пленки $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ размер зерен поликристаллов уменьшается от 45 до 10 нм, концентрация свободных носителей зарядов уменьшается почти на 4 порядка, а подвижность увеличивается примерно в 9 раз. С ростом количества Zr с пленках $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ от 0.5 до 4.6 ат% температура максимальной газовой чувствительности пленок к таким газам, как этиловый спирт, изопропиловый спирт и ацетон, снижается на 100–190°C.

1. Введение

Каталитическая активность металлооксидных полупроводников [1] широко используется при изготовлении сенсорных элементов для контроля примесей токсичных и взрывоопасных газов в воздухе [2–4]. В газовой сенсорике наиболее широко применяются пленки или порошки SnO_2 как в чистом виде, так и с добавками других металлооксидов или примесей [4,5]. Каталитические процессы при взаимодействии с газами протекают на поверхности полупроводников с участием поверхностных состояний и сопровождаются изменением электросопротивления полупроводников. Поэтому уменьшение размеров кристаллов приводит к увеличению доли участия поверхностных атомов в катализе, увеличению отклика или изменению энергетического порога реакции газа с поверхностью сенсора, как было установлено нами ранее экспериментально для пленок $\text{SnO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ [6]. Эффективность взаимодействия газов с полупроводником будет также зависеть от глубины области модуляции поверхностного потенциала при адсорбции молекул газа поверхностными состояниями, т.е. от дебаевской длины экранирования [7]. На размер зерен поликристаллов можно повлиять с помощью методики синтеза металлооксида, режимами термообработки образцов, а величину дебаевской длины L_D можно изменить за счет легирования образцов SnO_2 определенными видами примесей.

В качестве объекта исследований выбраны пленки композита $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ с содержанием Zr от 0 до 4.6 ат%. Двуокись циркония, как и SnO_2 , является катализатором процессов окисления газов и в небольших количествах может препятствовать росту зерен SnO_2 , как в случае добавок Y_2O_3 к SnO_2 [6].

Цель данной работы — выяснение влияния количества примеси Zr в пленках композита $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ на размер зерен, концентрацию и подвижность носителей заряда, а также на газочувствительные свойства пленок $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ с содержанием Zr от 0.5 до 4.6 ат%.

2. Методика эксперимента

Пленки-композиты $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ изготавливались методом реактивного ионно-лучевого распыления в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ составной мишени длиной 28 см, состоящей из металлического олова и нескольких полосок циркония шириной 5 мм, расположенных неравномерно по длине мишени. Напылительная высокочастотная установка изготовлена на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М [8]. Распыление составной мишени производилось на стеклянные или кремниевые подложки в течение 1 или 5 ч для рентгеновского микроанализа. Наличие контролируемого количества кислорода и аргона способствовало тому, что на подложку осаждались оксиды олова и циркония. Вдоль подложки через каждые 1.5 см устанавливались 15 контрольных образцов шириной 2 мм для определения в образцах концентрации Sn, Zr и O методом рентгеновского микроанализа на микроанализаторе JEOL JXA-840. Напыленная пленка имела желто-коричневый цвет.

Толщина пленок определялась на интерференционном микроскопе МИИ-4. Электрические свойства образцов контролировались четырехзондовым методом (ЦИУС-4), концентрация и подвижность носителей заряда измерялись с помощью эффекта Холла в магнитном поле 0.63 Тл по методу Ван-дер-Пау. Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Femtoscan-001. Микро-

[†] E-mail: rembeza@yandex.ru

структура поверхности пленки исследовалась на электронном микроскопе H-800 фирмы Hitachi (200 кВ) в режимах светлого поля и микродифракции. Для прямого наблюдения морфологии и структуры пленок $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ были выполнены исследования специально утоненных пленок на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (HRTEM) марки Philips Tecnai F-30 при рабочем напряжении 300 кВ (Университет Цинхуа, Китай).

Для исследований с помощью метода HRTEM пленки $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ напылялись на кремниевые подложки, которые затем утонялись по специальной технологии с использованием шарового шлифа и травления ионами аргона 5–6 кэВ на установке ION TECH до образования отверстия в центре образца с клиновидными краями.

Газовая чувствительность S образцов $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ в интервале температур 20–400°C определялась как отношение сопротивления пленки в воздухе R_A и при напуске в измерительную ячейку известной концентрации исследуемого газа R_G : $S_G = \frac{R_A}{R_G}$ [4]. Концентрация газа определялась пересчетом известного количества жидкого вещества в объем газообразного вещества [9] при испарении его в замкнутом сосуде объемом 10 дм³.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Использованная в нашем исследовании методика изготовления пленок позволяет в одном эксперименте, при одинаковых технологических условиях получить набор образцов с различным атомным составом. На рис. 1 приведено распределение элементов Sn, O и Zr для разных образцов, расположенных вдоль подложки. Из рис. 1 следует, что концентрация атомов циркония в пленках изменяется от 0.5 до 4.6 ат%. На краях подложки из-за

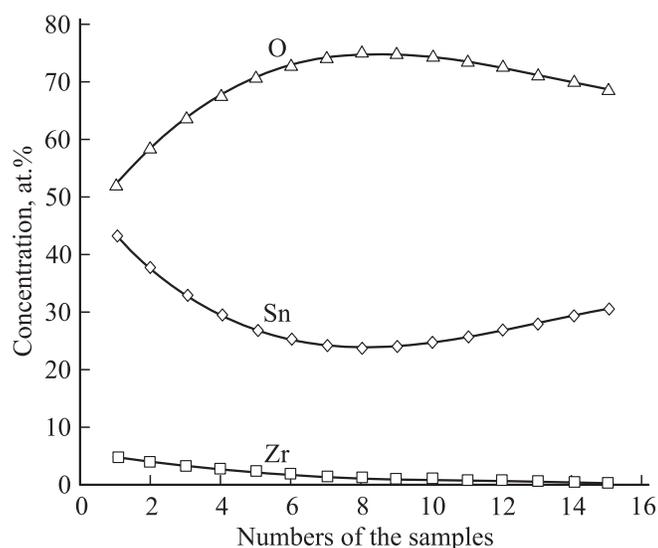


Рис. 1. Распределение элементов Sn, Zr, O для разных образцов.

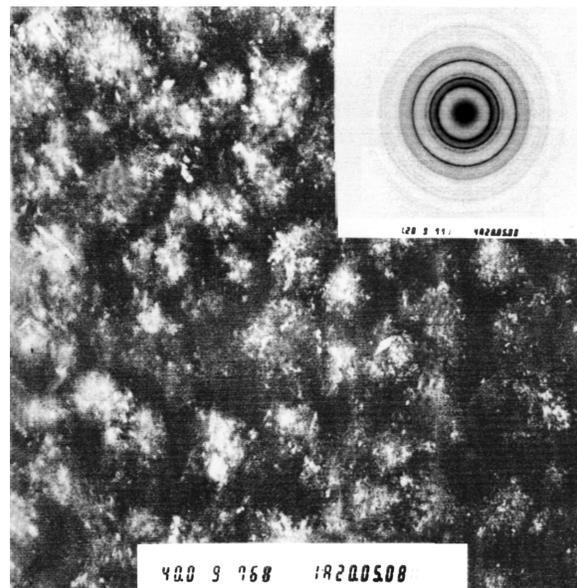


Рис. 2. Фотография поверхности пленки-композиата Sn–4.6 ат% Zr–O, полученная с помощью электронного микроскопа H-800 Hitachi (увеличение 40 000 раз). На вставке — дифрактограмма поверхности.

недостаточной однородности пленки (4 см) элементный состав не контролировался.

В зависимости от состава пленок их толщина вдоль подложки изменяется от 2.2 мкм (0.5 ат% Zr) до 0.5 мкм (4.6 ат% Zr). Уменьшение толщины пленок с ростом содержания Zr в них может быть обусловлено разной скоростью распыления олова и металлических полосок циркония.

Сразу после напыления пленки имеют аморфную структуру, что следует из их электронных дифрактограмм (галло). Для кристаллизации применялся изотермический отжиг образцов на воздухе в течение 8 ч при температурах 400 и 500°C. Отжиг осуществлялся до полной стабилизации электросопротивления образцов. Поликристаллическое строение пленок подтверждается картиной микродифракции, полученной в электронном микроскопе. Дифракционные кольца соответствуют структуре кристаллов SnO_2 , тогда как наличие отдельной фазы ZrO_2 не просматривается. На электронномикроскопическом изображении поверхности образца (рис. 2, увеличение 40 000) видно наличие агломератов размером до 40 нм, состоящих из группы более мелких зерен.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследовалась поверхность пленки-композиата с различным содержанием циркония. Высота рельефа поверхности изменяется от 40 нм (0.5 ат% Zr) до 10 нм (4.6 ат% Zr), т. е. увеличение доли ZrO_2 в составе композиата $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ приводит к уменьшению размеров зерен в пленке. Морфология поверхности пленок с содержанием Zr (4.6 ат%) представлена на рис. 3.

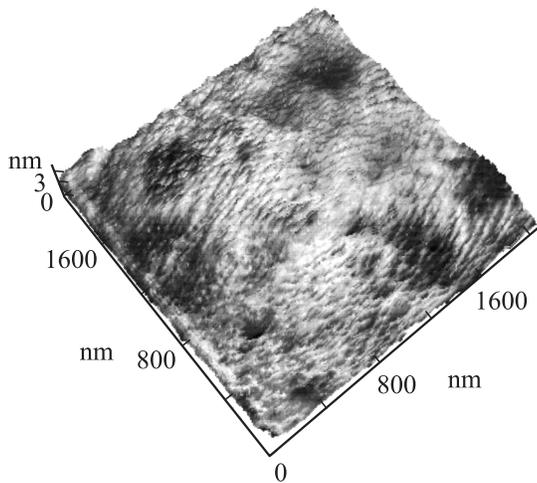


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленки-композиата Sn–4.6 ат% Zr–O.

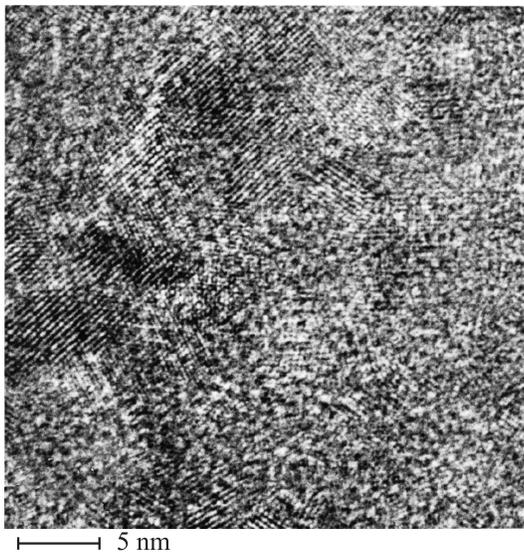


Рис. 4. Микроструктура пленки Sn–(4.6 ат%) Zr–O, полученная с помощью электронного микроскопа HRTEM Philips Tecnai F-300.

Для прямого определения размеров зерен и их состава были использованы результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). На рис. 4 приведено типичное HRTEM изображение образца наноконкомпозита с содержанием Zr 4.6 ат%, из которого следует, что в пленке наблюдаются хорошо кристаллизованные зерна. Измеренный диаметр зерен составляет значение 5–10 нм, что согласуется с данными АСМ-исследований по шероховатости поверхности. Величина межплоскостных расстояний в кристаллической решетке отдельных зерен, измеренная с помощью программы Digital Micrograf на большом количестве объектов (более 50), после усреднения составляет 0.3320 нм, что с точностью $\sim 4\%$ соответствует межплоскостным расстояниям [001] и параметру кристаллической решетки

с $c = 0.318$ нм тетрагонального SnO₂ [10]. На микрофотографии видны несколько областей, соответствующих зернам SnO₂, с кристаллографической плоскостью (110) в плоскости рисунка. Отдельную кристаллическую фазу, соответствующую ZrO₂, на микрофотографиях обнаружить не удалось. Ранее [11] подобная структура зерен наблюдалась нами в пленках SnO₂ с примесью 3 вес% Sb, полученных методом магнетронного распыления и кристаллизованных с помощью лазерного луча.

Отсутствие экспериментальных подтверждений о существовании отдельной фазы ZrO₂ может быть следствием замещения олова примесью Zr или присутствием малых количеств ZrO₂ на поверхности зерен SnO₂ между ними. Величина предельной растворимости Zr в решетке SnO₂ неизвестна, к тому же Zr является изо-валентной примесью по отношению к Sn. Следовательно, замещение Sn атомами Zr не может сильно изменить концентрацию свободных носителей. Поэтому более вероятно размещение ZrO₂ на межзеренных границах SnO₂ и повышение эффективной высоты потенциальных барьеров для перехода электронов от одного зерна к другому. Двоокись циркония имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E_g = 4.7$ эВ [12], что превышает ширину запрещенной зоны SnO₂ $\Delta E_g = 3.5$ эВ [3]. В этом случае даже малые количества ZrO₂ между зернами SnO₂ могут заметно увеличить высоту межзеренных потенциальных барьеров.

В этом случае по мере увеличения содержания Zr в пленке наноконкомпозита SnO₂:ZrO₂ ее электросопротивление должно расти. Действительно, электросопротивление пленок SnO₂:ZrO₂ зависит от содержания Zr в них. По мере увеличения концентрации Zr от 0.5 до 4.6 ат% сопротивление пленок меняется от 1 до 500 кОм/квадрат. Измерения концентрации и подвижности носителей зарядов на образцах всей партии показали (рис. 5), что при увеличении концентрации Zr от 0.5 до 4.6 ат% концентрация электронов уменьшается почти на 4 порядка (от $8 \cdot 10^{18}$ до 10^{15} см⁻³), а подвижность увеличивается почти в 9 раз (от 8.9 до 80 см²/В·с). Таким образом, увеличение слоевого сопротивления пленок с увеличением концентрации Zr является следствием уменьшения концентрации свободных носителей в образцах.

На полученных образцах также исследовалось влияние состава пленок и размеров зерен на величину и температуру максимальной газовой чувствительности. Для этого на пленках разного состава методом Ван-дер-Пау измерялась температурная зависимость электросопротивления на воздухе (R_A) и в замкнутом объеме в смеси воздуха и концентрации 1500 ppm контролируемого газа (R_G). Из отношения $S_G = \frac{R_A}{R_G}$ определялась величина чувствительности пленок к определенной концентрации газа в воздухе (этанол, ацетон, пропанол) и температура, при которой величина газовой чувствительности S максимальна.

При среднем размере зерна 10×10 нм по его длине может поместиться ~ 20 атомов ($a = 0.4737$ нм [10]), а

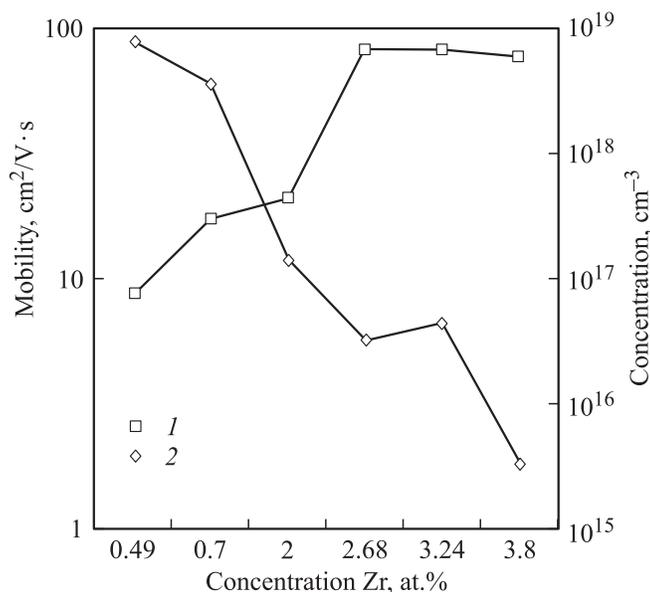


Рис. 5. Зависимость подвижности (1) и концентрации носителей заряда (2) для пленок-композитов Sn–Zr–O от концентрации Zr.

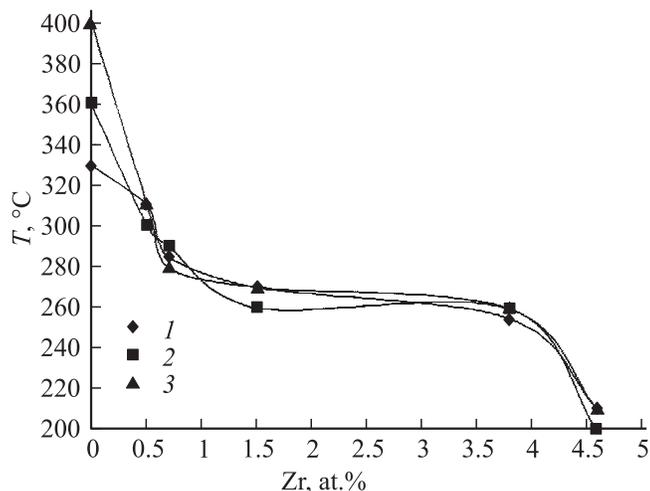


Рис. 6. Зависимость температуры максимальной газовой чувствительности от процентного содержания Zr в пленках SnO₂:ZrO₂: 1 — пары этанола в воздухе, 2 — пары ацетона, 3 — пары изопропилового спирта.

на плоскости одной поверхности ~ 400 атомов, что дает количество поверхностных атомов ~ 2400 ат. Учитывая, что в объеме зерна 10^3 нм^3 содержится $\sim 8 \cdot 10^3$ ат., доля атомов на поверхности составляет $\sim 30\%$ от общего количества атомов в данном зерне. Для зерен размером 40 нм поверхностные атомы составляют $\sim 7.5\%$. Увеличение доли атомов на поверхности зерна размером 10 нм по сравнению с зерном 40 нм от 7.5 до 30% может привести к увеличению активности поверхностных состояний и к снижению температуры максимальной газовой чувствительности, что в данной работе наблюдалось экспериментально.

Температура максимальной газовой чувствительности нелегированных и легированных Zr-пленок к парам этанола, ацетона и пропанола в воздухе приведена на рис. 6. Из рис. 6 следует, что в нанокompозите SnO₂:ZrO₂ при 4.6 ат% Zr наблюдается существенное уменьшение температуры максимальной газовой чувствительности по сравнению с образцами нелегированных пленок SnO₂ [13].

4. Выводы и заключение

Методом реактивного ионно-лучевого распыления металлических мишеней в контролируемой атмосфере Ar + O₂ изготовлены пленки композитов SnO₂:ZrO₂ с содержанием Zr от 0.5 до 4.6 ат%. Термическим отжигом на воздухе аморфные пленки кристаллизуются с средним размером зерна от 40 нм (0.5 ат% Zr) до 10 нм (4.6 ат% Zr). Электросопротивление пленок увеличивается на 2 порядка с увеличением содержания Zr в них.

Анализ пленок SnO₂:ZrO₂ с помощью HRTEM показал, что в результате кристаллизации образуются монокристаллы SnO₂ размером ~ 10 нм (4.6 ат% Zr). Обнаружить отдельную фазу ZrO₂ имеющимися средствами не удалось.

В работе показано, что в нанокompозите SnO₂:ZrO₂ температура максимальной газовой чувствительности к парам этанола, ацетона и пропанола снижается более чем на 100°C по мере увеличения содержания Zr от 0.5 до 4.6 ат%. Наибольшая чувствительность проявляется к парам ацетона ($S_G = 1.48$). Таким образом, можно сделать вывод, что нанокompозиты SnO₂:ZrO₂ являются перспективными материалами для чувствительных элементов твердотельных датчиков газов.

Авторы благодарят А.В. Ситникова за помощь в изготовлении образцов. Работа выполнена при финансировании гранта РФФИ № 07-02-92102 ГФЕН.

Список литературы

- [1] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [2] Э.Е. Гутман. *ЖФХ*, LVIII (4), 801 (1984).
- [3] И.Ф. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).
- [4] W. Gopel, K.D. Schierbaum. *Sensors Actuators B*, **26–27**, 1 (1995).
- [5] М.Н. Румянцева, О.В. Сафонова, М.Н. Булова, Л.И. Рябова, А.М. Гаськов. *Сенсор*, **2**, 8 (2003).
- [6] Е.С. Рембеза, С.И. Рембеза, Е.А. Ермолина, М.В. Гречкина. *Нано- и микросистемная техника*, **6** (95), 19 (2008).
- [7] С. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe. *Sensors Actuators B*, **3**, 147 (1991).
- [8] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. *Новые направления физического материаловедения* (Воронеж, ВГТУ, 2000).

- [9] В.С. Гриневич, В.В. Сердюк, В.А. Смынтына, Л.Н. Филевская. Журн. аналит. химии, **45** (8), 1521 (1990).
- [10] Г.В. Самсонов. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник* (М., Наука, 1978).
- [11] E.S. Rembeza, O. Richard, J van Landuyt. Mater. Res. Bull., **34** (10/11), 1527 (1999).
- [12] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. J. Appl. Phys., **89** (10), 5243 (2001).
- [13] А.И. Бутурлин, Г.А. Габузян, Н.А. Голованов, И.В. Бараненков, А.В. Евдокимов, М.Н. Муршудли, В.Г. Фадин, Ю.Д. Чистяков. Зарубеж. электрон. техн., **10**, 3 (1983).

Редактор Л.В. Беляков

Electrical-physical and gas sensitive properties of semiconducting nanostructured films $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$

S.I. Rembeza, N.N. Kosheleva, E.S. Rembeza,
T.V. Svistova, Yu.V. Shmatova, Gang Xu*

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

* Tsinghua University,
102201 Beijing, P.R. China

Abstract Investigated results of influence atomic composition of metal oxide semiconducting composites $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ on the surface morphology, grain size of polycrystals, electrical resistance, concentration and mobility of free charge carriers and gas sensitive properties of thin films ($0.5\text{--}2.5\ \mu\text{m}$) are presented. SnO_2 films with ZrO_2 additives (content of Zr was changed from 0.5 up to 4.6 at%) were produced by reactive method of ion-beam sputtering of metal targets with different composition in the controlled ambient $\text{Ar} + \text{O}_2$. With the help of transmission electron microscopy, atomic-force microscopy and high-resolution transmission electron microscopy it was experimentally shown that the increasing of Zr content in $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ film leads to the decreasing of polycrystals grain size from 45 to 10 nm, to the multiplication of concentration free charge carriers value almost by a factor of ten thousands and mobility value by a factor of nine. The increasing of Zr amount in $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ films from 0.5 to 4.6 at% leads to the decreasing of temperature of maximal gas sensitivity to such gases as ethanol, propanol and acetone on $100\text{--}190^\circ\text{C}$.