

Синтез, структура и электрические свойства нанокompозита $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x = 0.5-1$)

© С.И. Рембеза[†], П.Е. Воронов*, Б.М. Синельников*, Е.С. Рембеза

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

* Северо-Кавказский государственный технический университет,
355029 Ставрополь, Россия

(Получена 20 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

Приведены экспериментальные результаты синтеза тонких пленок (толщиной < 1 мкм) нанокompозитов $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.5-1$ по массе, изготовленных методом высокочастотного магнетронного распыления металлооксидных мишеней в контролируемой атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$. Пленки, нанесенные на горячую подложку (400°C), исследовались методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии, оптическими и электрическими методами. Установлено влияние режимов синтеза и состава пленок на размер кристаллических зерен, ширину запрещенной зоны, концентрацию и подвижность свободных носителей заряда. Показано, что пленки состава $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.9$ наиболее перспективны для применения в газовой сенсорике.

1. Введение

Широкозонные металлооксидные полупроводниковые пленки SnO_2 и In_2O_3 широко используются в газовой сенсорике [1–4] в качестве газочувствительных элементов, в оптике в качестве просветляющих покрытий [5,6] и в солнечных элементах [7,8] в качестве прозрачных токосъемных электродов. Высокотехнологичным методом изготовления металлооксидных пленок является метод магнетронного распыления на постоянном и переменном токе [9,10]. При использовании холодной подложки синтезируются аморфные пленки, которые затем кристаллизуются отжигом на воздухе [11], а при осаждении на горячую подложку можно сразу получить поликристаллическую пленку. При определенных режимах работы магнетрона на переменном токе атомный состав пленки совпадает с составом распыляемой мишени. Ранее было показано [12], что в результате смешивания двух оксидов можно в зависимости от состава улучшить ряд физических параметров композитов. Выбором состава композита и условий синтеза можно изготовить пленки с размерами зерен 5–10 нм [13,14], что значительно улучшает газочувствительные характеристики нанокompозита.

Целями данного исследования являлись разработка методики одноступенчатого синтеза на горячей подложке металлооксидных композитов состава $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ при $x = 0.5-1$, изучение влияния режимов распыления и состава композитов на средний размер зерен поликристалла, на оптические и электрические свойства пленок, оценка перспективы использования синтезированных пленок в газовой сенсорике.

2. Методика эксперимента

Мишени для магнетронного распыления диаметром 40 мм и толщиной 3 мм изготавливались из порош-

ков SnO_2 и In_2O_3 , которые измельчались в агатовой ступке, засыпались в разборную пресс-форму и помещались под пресс с усилием 10 т. Спрессованные заготовки необходимого состава $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.5-1$ по массе отжигались на воздухе при 1200°C в течение 2 ч. В качестве подложек использовались полированные пластины монокристаллического кремния n -типа проводимости КЭФ-4.5 (100) или кварцевое стекло К8.

Распыление мишеней и синтез пленок осуществлялись на стандартной установке магнетронного распыления ВУП-5М на частоте 13.56 МГц при давлении аргона 0.4 Па и температуре подложки 400°C . Для определения толщины пленок использовался микроинтерферометр МИИ-4.

Фазовый анализ синтезированных пленок выполнялся на рентгеновском дифрактометре Siemens D-501. По ширине (b) спектров рентгеновской дифракции с помощью формулы Шеррера оценивался средний размер зерна поликристалла как $D = k\lambda / (B - b \cos \theta)$, где λ — длина волны излучения, θ — угол, $k \approx 1$ [15]. Топология поверхности образца, рельеф поверхности, среднеарифметическая шероховатость и распределение размеров зерен на поверхности пленки исследовались с помощью сканирующей зондовой лаборатории Integra Aura фирмы NT-MDT.

Оптические свойства пленок в видимом диапазоне исследовались с помощью спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длин волн 220–1100 нм. Для анализа спектров пропускания в инфракрасном (ИК) диапазоне от 400 до 7800 см^{-1} использовался инфракрасный фурье-спектрометр ФСМ 1201.

Измерения поверхностного электросопротивления синтезированных пленок осуществлялись четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4. Концентрация свободных носителей заряда и их подвижность в пленках разного состава определялись из эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау с использованием автоматизированной установки НЕМ-2000.

[†] E-mail: rembeza@yandex.ru

Газовая чувствительность S пленок при конкретной концентрации исследуемого газа в воздухе определялась по общепринятой методике [16] как отношение сопротивления пленки на воздухе R_a к сопротивлению пленки в газе R_g : $S = R_a/R_g$. Необходимая концентрация исследуемого газа в воздухе создавалась методом разбавления и контролировалась пересчетом концентрации жидкого вещества в концентрацию газа при его испарении в замкнутом объеме. Для изучения температурных зависимостей газовой чувствительности использовался измерительный комплекс на базе персонального компьютера, платы USB-6009 и программного обеспечения в формате Lab View.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных порошков SnO_2 и In_2O_3 , из которых следует, что порошок диоксида олова представляет собой микро- и макрокристаллы тетрагональной модификации, а порошок In_2O_3 — это микро- и макрокристаллы кубической модификации. В обоих порошках присутствия других фаз не обнаружено. Специальными экспериментами по распылению мишеней SnO_2 и In_2O_3 было установлено, что при одинаковых технологических условиях скорости распыления чистых окислов олова и индия совпадают, поэтому элементный состав и стехиометрия мишеней сложного состава должны сохраняться в синтезируемых пленках. Толщина полученных пленок составляла 250–300 нм.

На рис. 2 показаны рентгенограммы пленок составов $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0-1$, синтезированных при экспериментально выбранных режимах распыления (мощность разряда $W = 80$ Вт, температура подложки $T_s = 400^\circ\text{C}$). Из рисунка видно, что уже при значениях $x = 0.7$ и 0.5 (рентгенограммы 4 и 5) проявляются рефлексы In_2O_3 .

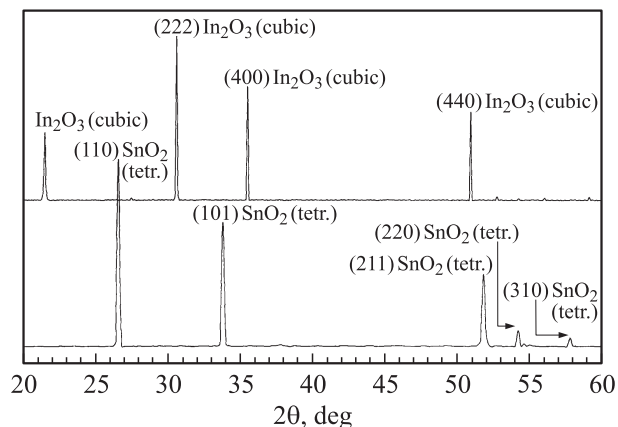


Рис. 1. Рентгенограммы исходных порошков SnO_2 и In_2O_3 (cubic — кубическая фаза, tetr. — тетрагональная).

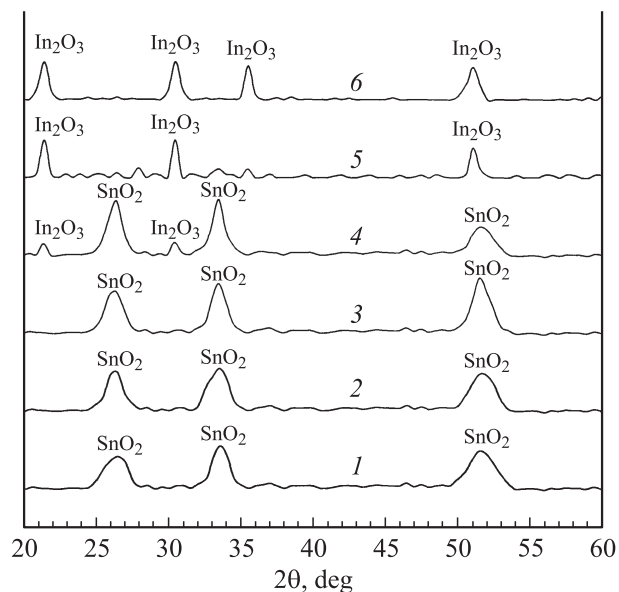


Рис. 2. Рентгенограммы пленок Sn-O-In , синтезированных распылением мишеней составов $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 1$ (1), 0.95 (2), 0.9 (3), 0.7 (4), 0.5 (5), 0 (6).

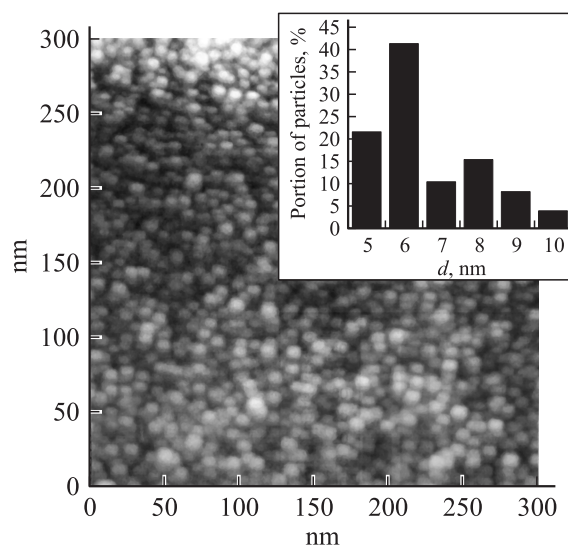


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленки Sn-O-In , синтезированной распылением мишени состава $(\text{SnO}_2)_{0.9}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.1}$. На вставке — гистограмма распределения размеров зерен в пленке по высоте d .

Для использования металлооксидных пленок в газовой сенсорике желательно иметь наибольшее отношение поверхности кристаллов к их объему, т. е. наименьший размер зерен. Выполненные нами исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что при $W = 80$ Вт и $T_s = 400^\circ\text{C}$ синтезируются пленки со средним размером зерен ~ 6 нм (см. рис. 3), что согласуется с оценками из рентгенофазового анализа (рис. 2) по ширине дифракционных линий.

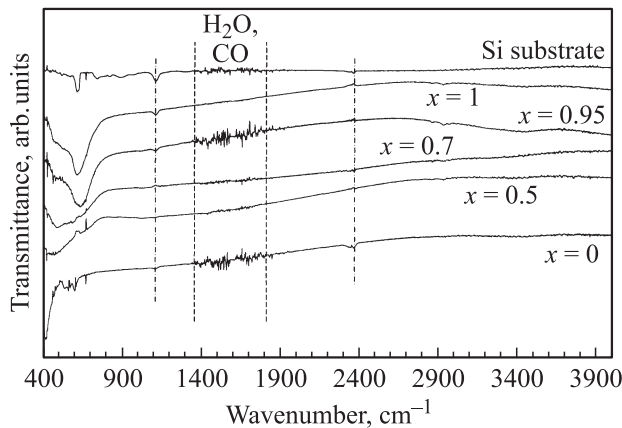


Рис. 4. ИК спектры пропускания пленок, полученных из мишени состава $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.5-1$ по массе на подложке Si. Для сравнения приведен спектр In_2O_3 ($x = 0$).

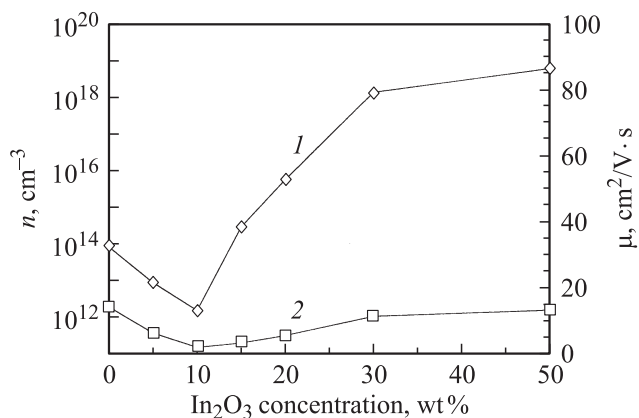


Рис. 5. Концентрация основных носителей заряда n (1) и их подвижность μ (2) в зависимости от состава мишени.

Оптическая ширина запрещенной зоны в интервале $x = 0.5-1$ изменяется незначительно от исходного значения ($x = 1$) энергии прямых межзонных переходов в SnO_2 3.7 эВ [17] до величины 3.65 эВ ($x = 0.5$).

Спектры ИК пропускания металлооксидных композитов позволяют выявить наличие в пленках характеристических колебательных полос SnO_2 (670 cm^{-1}) [17] и In_2O_3 (410 cm^{-1}) [18]. На рис. 4 приведены ИК спектры пропускания пленок, полученных из мишеней $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.5-1$ и $x = 0$ на кремниевых подложках. Вверху расположен спектр исходной Si-подложки с характерными пиками поглощения в районах 1100 и 2400 cm^{-1} , а также с полосами адсорбированной воды и CO. Далее показаны ИК спектры чистого In_2O_3 ($x = 0$) с колебательной полосой при $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ и SnO_2 ($x = 1$) с колебательной полосой при 670 cm^{-1} .

Экспериментальные данные о зависимости поверхностного сопротивления пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ от их состава показывают, что нелегированные пленки SnO_2 имеют сопротивление $R_S = 1 \text{ MOm}/\square$, а при добавлении In_2O_3 в массовой концентрации 10% их сопротивление

возрастает до $R_S = 10 \text{ MOm}/\square$. Дальнейшее увеличение концентрации In_2O_3 приводит к плавному уменьшению электросопротивления до значения $R_S = 10 \text{ KOm}/\square$ при $x = 0.5$.

Результаты измерений концентрации (n) и подвижности (μ) свободных носителей зарядов в нанокompозитах $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.5-1$ по массе приведены на рис. 5. Из измерений эффекта Холла установлено, что основными носителями заряда в $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ являются электроны. Как следует из рис. 5, добавка к SnO_2 оксида индия до 10% по массе приводит к монотонному уменьшению концентрации от $8 \cdot 10^{13}$ до $1.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ и подвижности носителей заряда от 14.5 до $2.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Этот эффект можно рассматривать как результат компенсации $n\text{-SnO}_2$ акцепторной примесью трехвалентного индия, замещающей четырехвалентное олово в решетке SnO_2 . По-видимому, предел растворимости In_2O_3 в объеме SnO_2 ограничивается значением 10% по массе и дальнейшее увеличение количества In_2O_3 не уменьшает концентрацию носителей зарядов в $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$. При увеличении концентрации In_2O_3 от 10 до 50% возрастает концентрация электронов до $n = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, а подвижность до $\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Таким образом, высокое электросопротивление и развитая поверхность нанокompозитов $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.9$ делают их перспективными материалами для газовой сенсорики.

На рис. 6 приведены результаты измерений температурных зависимостей газовой чувствительности S пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ различного состава (от $x = 1$ до 0.5) к парам спирта в воздухе в количестве 1500 ppm (0.15 об%). Как следует из рис. 6, пленка чистого SnO_2 обладает наибольшей чувствительностью (~ 2.2 отн.ед.) при 325°C , что совпадает с литературными данными [1]. При добавке 5% по массе In_2O_3 газовая чувствительность композита увеличивается до 3.3 отн.ед., а температура максимальной чувствительности понижается до $\sim 300^\circ\text{C}$. Наилучшие значения величин газовой чувствительности S получены для пленки SnO_2 с 10% In_2O_3 , характеризующейся средним размером зерна $\sim 6 \text{ nm}$. Эта пленка нанокompози-

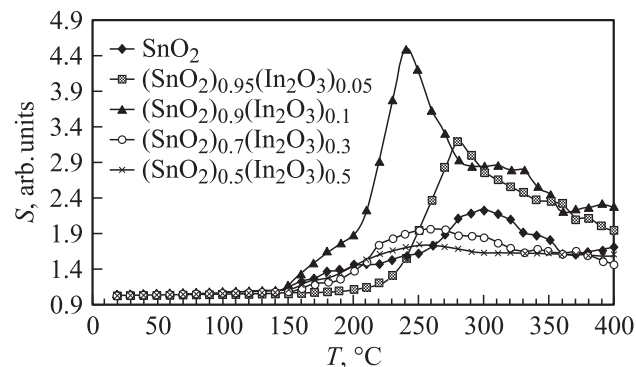


Рис. 6. Зависимости газовой чувствительности при концентрации спирта в воздухе $\sim 1500 \text{ ppm}$ пленок Sn–O–In от температуры сенсорных слоев (T), полученных при различных составах мишени.

та $(\text{SnO}_2)_{0.9}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.1}$ имеет газовую чувствительность $S = 4.5$ отн.ед. при температуре $\sim 265^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение в нанокompозите концентрации In_2O_3 до 30 и 50% приводит к снижению газовой чувствительности пленки до 2 и 1.7 раз соответственно.

Как следует из наших экспериментов, нанокompозиты $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ при $x = 0.9$ имеют наивысшие значения электросопротивления и размер зерен ~ 6 нм. Уменьшение температуры максимальной газовой чувствительности в нанокompозитах других составов наблюдалось нами ранее [13,14] и может быть обусловлено повышенной активностью поверхностных состояний при уменьшении размеров зерен до нескольких нанометров. Снижение температуры максимальной газовой чувствительности приводит к снижению потребляемой мощности датчиков газов, изготовленных с использованием нанокompозитов в качестве сенсорных элементов.

Таким образом, с точки зрения максимальной газовой чувствительности и низкой рабочей температуры наиболее перспективны для применения в газовой сенсорике пленки нанокompозита $(\text{SnO}_2)_{0.9}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.1}$.

4. Заключение

Определены режимы и условия магнетронного распыления на горячую (400°C) подложку на переменном токе (13.36 МГц) металлооксидных мишеней $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с $x = 0.5-1$ по массе для изготовления тонких наноструктурированных пленок в одном технологическом процессе.

Исследованы фазовый состав полученных пленок и морфология поверхности. Определен средний размер зерен поликристалла, который для выбранных режимов составил ~ 6 нм.

Измерениями электрических параметров пленок установлено, что наибольшим электросопротивлением и наименьшей концентрацией носителей зарядов обладают нанокompозиты $(\text{SnO}_2)_{0.9}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.1}$. Этот результат можно рассматривать как следствие замещения атомами трехвалентного индия атомов четырехвалентного олова в SnO_2 .

Измерена газовая чувствительность пленок нанокompозитов $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с массовым содержанием In_2O_3 от 0 до 50%. Показано, что наиболее перспективными для применения в газовой сенсорике являются нанокompозиты $(\text{SnO}_2)_{0.9}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.1}$, обладающие высокой газовой чувствительностью и пониженными рабочими температурами.

Работа выполнена при частичной поддержке в рамках государственного контракта № 16.647.11.2010.

Список литературы

- [1] Р.В. Каттралл. *Химические сенсоры* (М., Научный мир, 2000).
- [2] А.А. Васильев, И.М. Олихов, А.В. Соколов. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*, № 2, 24 (2005).

- [3] *Figaro: датчики газов* (М., Додэка-XXI, 2202).
- [4] D.D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe. *Sensors Actuators B*, **103**, 386 (2004).
- [5] М.М. Колтун. *Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии* (М., Наука, 1976).
- [6] Х. Геришер. *Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела* (М., Энергоиздат, 1982).
- [7] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya. *Thin Sol. Films*, **102**, 1 (1983).
- [8] H. Kostlin, R. Jost, W. Lems. *Phys. Status Solidi A*, **29**, 87 (1975).
- [9] M. DiGiulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano. *Sensors Actuators B*, **24-25**, 465 (1995).
- [10] J.C.C. Fan, F.J. Bachner. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1719 (1975).
- [11] G.B. Barbi, J.P. Santos, P. Serrini, P.N. Gibson, M.C. Horrillo, L. Manes. *Sensors Actuators B*, **24-25**, 559 (1995).
- [12] Л.Л. Мешков, С.Н. Нестеренко. *Сенсор*, **1**, 32 (2003).
- [13] Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, С.И. Рембеза, А.С. Комарова, Н.Н. Дырда. *Нано- и микросистемная техника*, № 4, 27 (2006).
- [14] Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, С.И. Рембеза, А.С. Комарова, Н.Н. Дырда. *Нано- и микросистемная техника*, № 11, 23 (2006).
- [15] G. Sanon, A. Mansingh. *Thin Sol. Films*, **190**, 287 (1990).
- [16] J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Coles. *Meas. Sci. Technol.*, **4**, 717 (1993).
- [17] Z.M. Jarzebski, J.P. Marton. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 333 (1976).
- [18] J.B. Dubow, D.E. Burk, J.R. Sites. *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 494 (1976).

Редактор Л.В. Шаронова

Synthesis, structure and electrical properties of nanocomposites

$(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x = 0.5-1$)

S.I. Rembeza, P.E. Voronov*, B.M. Sinelnikov*, E.S. Rembeza

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

* North-Caucasian State Technical University,
355029 Stavropol, Russia

Abstract Experimental results on synthesis of thin films ($< 1 \mu\text{m}$) of nanocomposites $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ in the range $x = 0.5-1$ wt% are presented. The nanocomposite films were prepared by high-frequency magnetron sputtering of metal oxide targets in the controlled ambient $\text{Ar}+\text{O}_2$. The films were deposited on the hot substrate (400°C) and investigated by X-ray phase analysis, atomic-force microscopy, optical and electrical methods. Influence of synthesis regimes and film composition on the crystal grain size, the band-gap width, concentration and mobility of free charge carriers were determined. It was shown that the films of composition $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ with $x = 0.9$ are mostly perspective for using as gas sensors.