

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2$

Исследовались особенности адсорбционных свойств тонких пленок  $\text{SnO}_2$ , нанесенных методом ESP (electrostatic spray pyrolysis). Пленки наносились на поликристаллические и аморфные подложки. Получены температурные зависимости адсорбционной чувствительности и кинетических характеристик (время адсорбции) исследуемых пленок по отношению к парам этилового спирта.

### 1. Введение

Мониторинг газового состава окружающей среды, а также контроль влияния технологических процессов на состав атмосферы является одной из главных задач газового анализа. Среди существующих методов газового анализа наиболее перспективным представляется использование полупроводников, из-за низкой стоимости исходных материалов и совместимости датчиков с ЭВМ [1]. Потребности в контроле производственных процессов, связанных с изготовлением и применением этанола, соблюдении правил техники безопасности, обеспечения наркологической экспертизы определили спрос на средства диагностики — анализаторы и сигнализаторы наличия этанола в воздухе [4]. Перспектива применения этанола в качестве горючего для автомобилей повышает необходимость контроля его паров при хранении и использовании. Базовыми материалами для чувствительных элементов являются полупроводники на основе оксидов металлов, в особенности, такие как  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и др. [2].

Свойства сенсоров зависят от природы полупроводникового материала, легирующих добавок, дисперсности исходного материала, технологического режима изготовления. Вышеперечисленные параметры формируют структуру и состояние поверхности полупроводника, которые определяют его адсорбционные свойства [3]. Различают толстопленочные и тонкопленочные технологии. Преимущества тонких пленок очевидны: высокая чувствительность и быстрое действие. К недостаткам тонких пленок относят изменения их структуры под действием температуры [4].

Существует ряд методов синтеза тонких пленок оксидов металлов (ионно-плазменное, электронно-лучевое напыление, магнетронное распыление, высокочастотное катодное распыление и др.). Однако самыми простыми среди них являются химические методы нанесения — пиролиз металлоорганических соединений, пульверизация аэрозолей, химическое осаждение из газовой фазы. Нами исследованы характеристики адсорбции этилового спирта на поверхности тонких пленок двуокиси олова, полученных методом электроспрей пиролиза (ESP).

### 2. Методика получения пленок и проведения исследований

Поскольку газовые сенсоры эксплуатируются при относительно высоких температурах и в различных газовых средах, подложки для них применяются, в основном, из высокоглиноземистой керамики [5]. В качестве подложек образцов нами были использованы керамические подложки размером  $5 \times 7 \text{ мм}^2$  марки ХС22, имеющие следующий состав:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 94%,  $\text{SiO}_2$  — 2,76%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,49%,  $\text{MnO}$  — 2,35%. Выбор материала подложки обусловлен тем, что оксид алюминия инертен по отношению к воздуху, водяному пару, аргону, оксиду углерода и т. д. и термостойчив в широком интервале температур (до 1800 °С). При высоких температурах оксид алюминия выдерживает воздействие всех газов, за исключением фтора [6]. Перед нанесением слоев подложки обрабатывались в смеси серной и соляной кислот (раствор царской водки), раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в концентрированной серной кислоте, с последующей многократной промывкой в дистиллированной воде и сушкой в эксикаторе с силикагелем. Контактные площадки изготавливались из платины и наносились через трафаретную маску методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-5. Расстояние между контактами составляло 4 мм.

Образцы  $\text{SnO}_2$ , полученные методом ESP (описан в [7]), представляли собой полупрозрачные тонкие пленки молочного цвета.

Образцы схематично изображены на рис. 1.

Эксперименты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 2, по методике, разработанной в [8], с учетом специфики контролируемого газа. Воздух, нагнетаемый компрессором 1, проходит при помощи клапана 2 через емкость с парами спирта 3. Полученная смесь через клапан 2' поступает в измерительную камеру 4, в которой находится образец. Было проведено исследование адсорбцион-

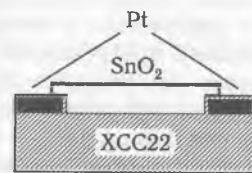


Рис. 1. Схема исследуемых образцов:

Pt — платиновые контакты;  $\text{SnO}_2$  — слой двуокиси олова; ХС22 — подложка

ной чувствительности и кинетических характеристик адсорбции пленок двуокиси олова.

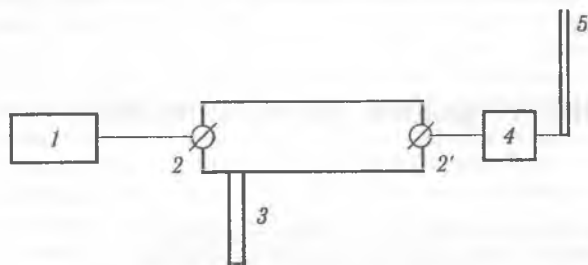


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 — компрессор; 2, 2' — трехходовые клапан, 3 — емкость с парами этанола, 4 — измерительная камера, 5 — ротаметр

На рис. 3. изображена электрическая схема экспериментальной установки. С источника напряжения во внешнюю цепь подавалось напряжение  $U = 5$  В. Изменение падения напряжения на сопротивлении  $R = 4000$  Ом регистрировалось с помощью графопостроителя.

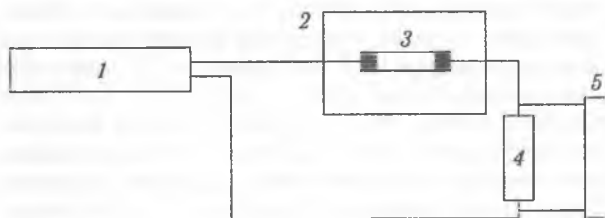


Рис. 3. Электрическая схема экспериментальной установки:

1 — источник напряжения БП-8; 2 — измерительная камера; 3 — исследуемый образец; 4 — сопротивление; 5 — графопостроитель

Расчет концентрации этанола осуществлялся следующим образом:

1. Был определен расход этанола  $л/с$  (объем спирта, который уносится воздухом за 1 секунду) и рассчитано число молекул этанола  $N_e$ , содержащихся в этом объеме.

2. Зная расход воздуха (по показаниям ротаметра) можно подсчитать  $N_a$  — число молекул воздуха. Концентрация паров этанола  $c$ , определенная по формуле  $c = N_e / N_a \cdot 10^6$ , была постоянной и составляла 267 ppm.

В ходе эксперимента были исследованы температурные зависимости темного тока (ТЗТТ) в различных атмосферах. Образцы предварительно прогревались до 670 К, а затем охлаждались на воздухе до комнатной температуры. После чего измерялись зависимости ТЗТТ. ТЗТТ в атмосфере воздух + спирт измерялась следующим образом: образец нагревали на воздухе до 873 К, напускали спирт и охлаждали до комнатной температуры. После этого измерялись зависимости ТЗТТ.

Для изучения влияния кислорода на поверхностные процессы цикл исследований ТЗТТ завершался очисткой поверхности, которая заключалась в последовательном прогреве и охлаждении образца в атмосфере аргона. После очистки

поверхности в камеру снова напускался воздух при  $T = 873$  К. После охлаждения до комнатной температуры образец нагревали на воздухе до 873 К, напускали спирт и охлаждали до комнатной температуры. Затем измерялись зависимости ТЗТТ.

### Экспериментальные результаты

Энергии активации проводимости определялись из ТЗТТ, графики которых изображены на рис. 4. На графике заметны три характерных участка: *a* — рост тока с ростом температуры до 540 К, *b* — аномальная зависимость тока от температуры в интервале 540...750 К, *в* — незначительный рост тока с температурой. Максимум тока достигается при  $T = 540$  К, минимум — при 750 К. Перестроив зависимость в координатах  $\ln I \sim 1/T$  [9] определили энергии активации на участке *a*:  $E_{a1} = 0,039$  эВ,  $E_{a2} = 0,13$  эВ.

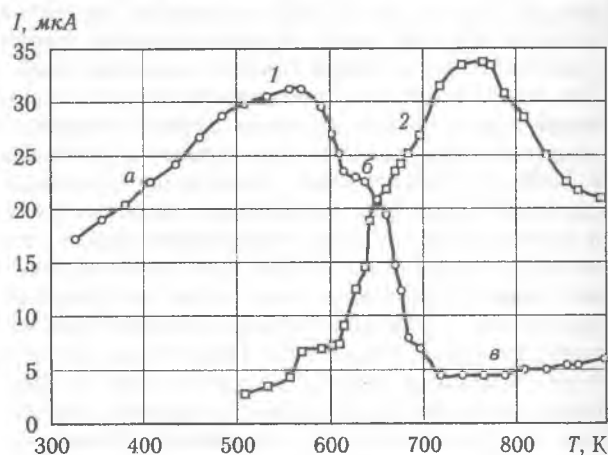


Рис. 4. Температурная зависимость темного тока до отжига на воздухе (1) и в атмосфере спирта (2):

участок *a* — термический выброс с донорных центров; *b* — аномальная температурная зависимость, *в* — полное заполнение центров адсорбции ионами однократно ионизированного кислорода  $O^-$

В атмосфере спирт + воздух форма кривой не изменяется. Также наблюдается аномальный ход ТЗТТ, максимум проводимости смещается в сторону более высоких температур. Проводимость образца в спиртосодержащей атмосфере увеличивается. Соответствующие энергии активации проводимости составляют  $E_{a1} = 0,07$  эВ,  $E_{a2} = 0,21$  эВ.

В ходе эксперимента были исследованы зависимости от температуры адсорбционной чувствительности (АЧ)  $\gamma$ , времени адсорбции и времени десорбции паров этанола на поверхности исследуемых образцов.

Адсорбционная чувствительность образцов  $\gamma$  определялась из следующего соотношения:

$$\gamma = U_{\text{gas}} / U_{\text{air}}$$

где  $U_{\text{gas}}$  — падение напряжение на нагрузочном сопротивлении в случае атмосферы воздух + этанол,  $U_{\text{air}}$  — падение напряжение на нагрузочном сопротивлении в случае атмосфере воздуха.

График температурной зависимости АЧ в атмосфере паров спирта до отжига изображен на рис. 5.

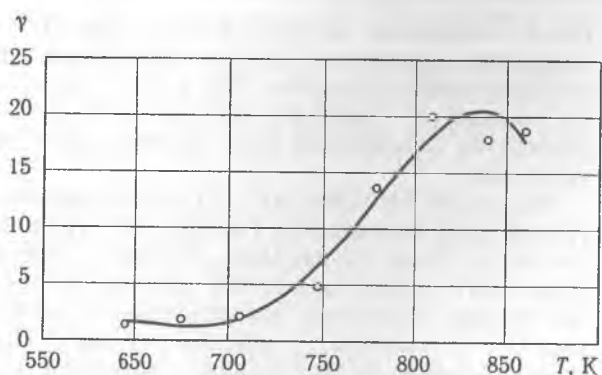


Рис. 5. Характерная температурная зависимость адсорбционной чувствительности образцов до отжига

Как видно из рис. 5, чувствительность возрастает в интервале температур 600...750 К и достигает максимума при  $T=750$  К, что соответствует температуре максимума на кривой  $I(T)$ . При дальнейшем росте температуры величина газовой чувствительности уменьшается. Графики температурной зависимости времен адсорбции  $t_a$  и десорбции  $t_d$  в атмосфере паров спирта изображены на рис. 6. Кривая  $t_a(T)$  проходит через максимум при  $T=700$  К с последующим убыванием. Температура минимума  $t_a$  совпадает с температурой максимума для АЧ. Время десорбции монотонно убывает с ростом  $T$ .

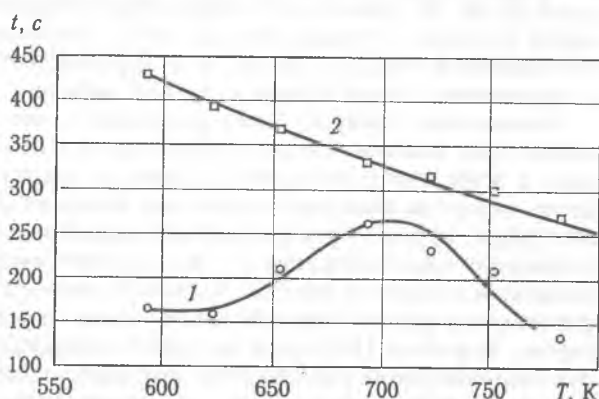


Рис. 6. Температурная зависимость времени адсорбции (1) и времени десорбции (2) до отжига

Представляло интерес выяснить, как изменятся характеристики образца после очистки поверхности. Графики ТЗТТ образца после отжига в аргоне представлены на рис. 7.

Исследование особенностей кривых ТЗТТ показали, что при каждом последующем отжиге область аномальной зависимости уменьшалась, а при 4-м цикле исчезла полностью. При этом энергии активации ТЗТТ в аргоне (кривая 1) составляли  $E_{a1}=0,06$  эВ,  $E_{a2}=0,14$  эВ. После завершения циклов прогрева в аргоне в камеру напускался воздух (кривая 2). Проводимость при этом резко падала, что может свидетельствовать о хемосорбции кислорода. Аномальной

зависимости темного тока не наблюдалось. Энергии активации ТЗТТ на воздухе составляли  $E_{a1}=0,032$  эВ,  $E_{a2}=0,24$  эВ.

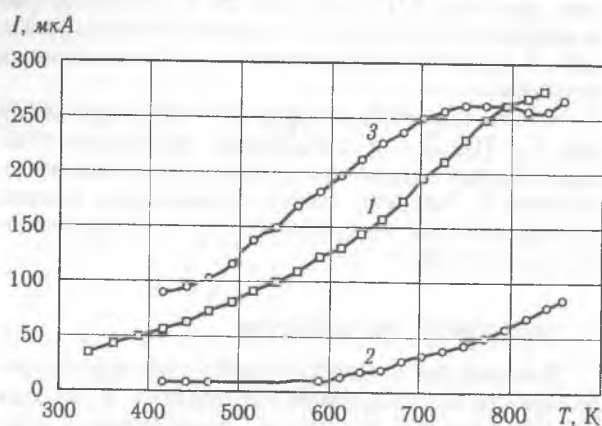


Рис. 7. Температурная зависимость темного тока после отжига:

1 — в аргоне; 2 — на воздухе; 3 — в атмосфере паров спирта

Кривая 3 представляет собой ТЗТТ в атмосфере воздух + спирт. При напуске спирта наблюдалось резкое увеличение проводимости. Энергии активации ТЗТТ в спиртосодержащей атмосфере составляли  $E_{a1}=0,08$  эВ,  $E_{a2}=0,13$  эВ.

Графики температурных зависимостей АЧ, времен адсорбции и десорбции в атмосфере паров спирта после отжига в аргоне изображены на рис. 8 и 9 соответственно.

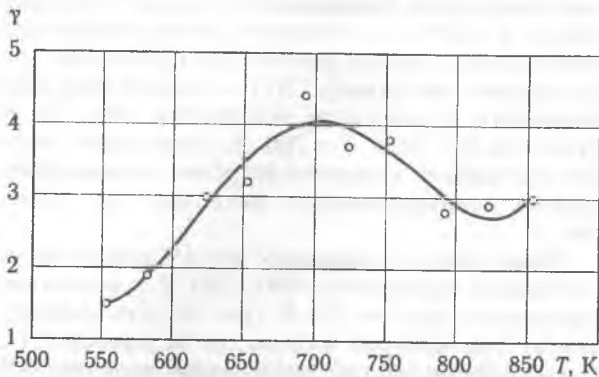


Рис. 8. Температурная зависимость АЧ при 5 В после отжига в аргоне при  $T=870$  К в течение 1 ч

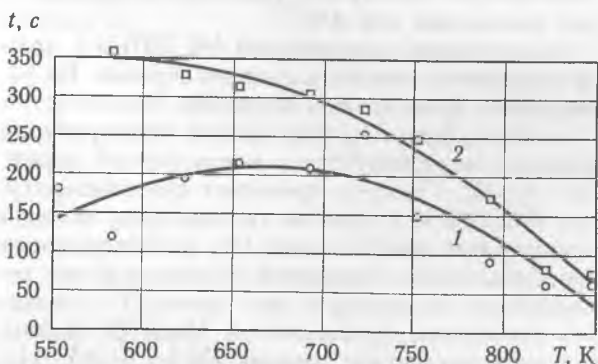


Рис. 9. Температурная зависимость времен адсорбции (1) и десорбции (2) после отжига в Аг при  $T=870$  К в течение 1 ч

Отжиг приводит к тому, что  $T_{\max}$  АЧ смещается в сторону более низких температур и достигает максимума при  $T=700$  К. Максимальная величина АЧ уменьшается в несколько раз в результате отжига. Это может свидетельствовать о структурных изменениях, обусловленных отжигом.

Время адсорбции проходит через максимум при  $T=700$  К и в дальнейшем монотонно убывает. Время десорбции  $t_d$  монотонно убывает с ростом  $T$ . Энергии связи  $q$  молекулы спирта с поверхностью из графика  $\ln t_d \sim 1/T$  составляет  $q=0,23$  эВ.

### Обсуждение результатов

Аномальная температурная зависимость проводимости на  $\text{SnO}_2$  ранее наблюдалась в работах [9, 10]. Энергии активации, полученные в этих работах составляли  $E_{a_1}=0,04$  эВ,  $E_{a_2}=0,13$  эВ. Данные энергии активации связывают соответственно с однократно и двукратно заряженными вакансиями кислорода  $V_{\text{O}}^-$  и  $V_{\text{O}}^{2-}$ .

Механизм аномальной зависимости проводимости от температуры (рис. 4, кривая 1) может трактоваться следующим образом: в интервале температур 300...500 К происходит термический выброс электронов с донорных центров биографического происхождения, предположительно вакансий кислорода (участок а). При  $T > 400$  К [11] происходит превращение адсорбированного молекулярного кислорода в атомарный, с захватом электронов проводимости  $\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O}^-$ . Начиная  $T > 500$  К донорные уровни полностью опустошены, захват электронов происходит интенсивнее и на кривой ТЗТТ — резкий спад проводимости в интервале температур 550...700 К (участок б). При  $T > 700$  К происходит полное заполнение центров адсорбции ионами однократно ионизированного кислорода  $\text{O}^-$  (участок в).

Нами было установлено, что АЧ возрастает в интервале температур 600...750 К и достигает максимума при  $T=750$  К (рис. 5), что соответствует температуре максимума на кривой  $I(T)$ . С дальнейшим ростом температуры величина АЧ уменьшается. Кривая  $t_a(T)$  проходит через максимум при  $T=650$  К с последующим убыванием. Температура минимума  $t_a$  совпадает с температурой максимума для АЧ.

Корреляцию зависимостей АЧ, ТЗП и  $t_a$  можно охарактеризовать следующим образом. На поверхности происходят следующие процессы:

1. Адсорбция  $\text{O}_2$ . При низких температурах кислород адсорбируется в молекулярной форме:  $\text{O}_2 + e > \text{O}_2^-$ . Процесс протекает при температурах 350...400 К. С ростом температуры, которая стимулирует диссоциацию  $\text{O}_2^-$ , на поверхности преобладающей становится атомарная форма хемосорбции кислорода в виде ионов  $\text{O}^-$  с захватом электронов проводимости. Ионы  $\text{O}^-$  формируются в результате реакции:  $\text{O}_2^- + e \rightarrow 2\text{O}^-$  [11].

2. Адсорбция спирта. Установлено [12], что спирт адсорбируется на кислородных атомах, ранее хемосорбированных на поверхности. Здесь

спирт связывает кислород и способствует его десорбции:



где  $R$  — молекула адсорбированного газа  $\text{O}_2^-$  — однократно заряженная молекулярная форма адсорбированного кислорода,  $\text{RO}_2$  и  $\text{RO}$  — продукты реакции,  $e$  — электрон проводимости,  $\text{O}^-$  — однократно заряженный атом адсорбированного кислорода.

Максимум АЧ приходится на высокотемпературный край аномального участка ТЗТТ (рис. 4, участок в). Ранее упоминалось, что при  $T > 700$  К происходит полное заполнение центров адсорбции ионами однократно ионизированного кислорода  $\text{O}^-$ , что совпадает с началом участка в. Поскольку взаимодействия этанола с поверхностью происходит при участии хемосорбированного кислорода, можно предположить, что при предельной концентрации  $\text{O}^-$  на поверхности скорость реакции взаимодействия этанола с поверхностью будет максимальной. В результате поверхностной реакции увеличивается концентрация электронов проводимости, что отражается на величине АЧ. При дальнейшем увеличении температуры вероятность десорбции возрастает и могут происходить структурные изменения, а значит, количество электронов проводимости уменьшается. Этот процесс сопровождается увеличением  $t_a$  и уменьшением АЧ.

Время десорбции монотонно убывает с ростом температуры. Предполагая, что  $t_d \sim e^{-q/kT}$  [3], из графика  $\ln t_d \sim 1/T$  определили энергию связи  $q=0,22$  эВ. В работе [13] определена энергия связи этанола с поверхностью  $\text{SnO}_2$ , которая составляла  $q=0,22...0,26$  эВ, что коррелирует с величинами, полученными в данной работе.

Аномальная температурная зависимость темнового тока исчезает после отжига в аргоне. Наряду с этим чувствительность пленок к спирту резко падает на воздухе и полностью исчезает в атмосфере аргона. Эти результаты также подтверждают предположение о том, что центрами адсорбции спирта на пленках являются хемосорбированные ранее поверхностные атомы кислорода. В работе [10] одной из причин аномальной температурной зависимости темнового тока считались хемосорбированные на межкристаллитных границах атомы кислорода. Отжиг образцов в аргоне приводит к десорбции кислорода с поверхности, что и отражается на чувствительности к спирту. Кроме того, при высоких температурах происходят необратимые изменения чувствительного слоя вследствие укрупнения размеров кристаллитов за счет перекристаллизации мелких кристаллитов. Отжиг приводит к уменьшению плотности межкристаллитных прослоек и других поверхностных дефектов, которые служат центрами адсорбции кислорода. При этом уменьшаются размеры эффективной поверхности пленки, что приводит к изменению ее адсорбционных свойств [14]. Следствием этих процессов является также и уменьшение адсорбционной чувствительности исследуемых пленок.

## Заключение

Проведенные исследования проводимости и адсорбционных характеристик пленок двуокиси олова, полученных методом ESP позволяют сделать следующие выводы.

В пленках существует два типа доноров с энергиями активации  $E_{a_1} = 0,06$  эВ,  $E_{a_2} = 0,14$  эВ. Однако, при отжиге происходят изменения величин энергий активации  $E_{a_1} = 0,032$  эВ,  $E_{a_2} = 0,24$  эВ. Данные изменения могут быть связаны со структурными изменениями пленки. Хемосорбция кислорода приводит к уменьшению проводимости. Адсорбционная чувствительность образцов к парам спирта зависит от присутствия на поверхности хемосорбированных атомов кислорода. В основу механизма адсорбции может быть положено взаимодействие молекул этанола с кислородом, хемосорбированным ранее на поверхности.

Отжиг образцов в атмосфере инертного газа приводит к уменьшению величины газовой чувствительности и исчезновению аномальной температурной зависимости темного тока. Это явление может быть связано с уменьшением концентрации центров адсорбции для кислорода. Существенную роль в этих процессах могут играть структурные факторы.

## Литература

1. Bergveld P. Chemically sensitive electronic devices ... Proc. of the 2<sup>nd</sup> int. meeting on chemical sensors. — Bordeaux, 1986. — P. 49—53.

2. Ирха В. Полупроводниковые газовые сенсоры. Обзор. — Одесса, 1996. — 99 с.

3. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987. — 432 с.

4. Приборы, средства автоматизации и системы управления. — Вып. 2. — М., 1990. — С. 5—8.

5. Геращенко О. А. и др. Температурные измерения // Справочник. АН УССР. Институт проблем энергосбережения. — К.: Наук. думка, 1989. — 704 с.

6. Куркосов А. И. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. — Кн. 2. Материалы. — М.: Высш. шк., 1989. — 96 с.: ил.

7. Meesters G., Vercoulen P., Marijnissen J. and Scarlett B. Generation of micron sized droplets from the Taylor cone // J. Aerosol Sci. — 1992. — Vol 23. — P. 37—49.

8. Gourari H., Lumbresas M., Landschoot R. Van, Schoonman J. Elaboration and characterization of  $\text{SnO}_2$ — $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ... // EURUSENSORS XI. — Warsaw (Poland), 1997. — P. 475—478.

9. Korotchenkov G., Brynzari V., Dmitriev S. Electrical behavior of  $\text{SnO}_2$  thin films in humid atmosphere // Sensors and Actuators. — 1999. — B 54. — P. 197—201.

10. Golovanov V., Smyntyna V., Brinzari V., Korotchenkov G.  $\text{Cd}_x\text{S}$ - and  $\text{Sn}_x\text{WO}_y$ -based gas sensors: the role of chemical composition in CO sensing // Photoelectronics. — 2001. — Vol. 10. — P. 6—11.

11. Kissine V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A. Conductivity of  $\text{SnO}_2$  thin films in the presence of surface adsorbed species // Sensors and Actuators. — 2001. — B. 4017. — P. 1—8.

12. Saha M., Banerjee A., Halder A. K., Mondal J., Sen A., Maiti H. S. Effect of alumina addition on methane sensitivity of tin dioxide thick films // Sensors and Actuators. — 2001. — B. 4025. — P. 1—4.

13. Sakai Go, Matsunag Naoki, Shimano Kengo, Yamazoe Noboru. Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor // Sensors and Actuators. — 2001. — B. 4041. — P. 1—7.

14. Cabot A., Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Morante J. R., Barsan N. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano- $\text{SnO}_2$  gas sensor performances // Sensors and Actuators. — 2001. — B. 4008. — P. 1—9.