

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ АДСОРБЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ТОНКИХ ПЛЕНОК SnO_2

Исследована деградация параметров тонких пленок SnO_2 , полученных методом электроспрейпиролиза. Измерялось сопротивление образцов при различных условиях. Исследовалось влияние температуры и природы адсорбционного газа на сопротивление пленок. Построены деградационные характеристики и проведен рентгеноструктурный анализ образцов в исходном состоянии и после отжига и эксплуатации в различных атмосферах. Замечено изменение структуры и элементного состава пленок после их температурной обработки в атмосфере различных газов.

Исследование проблем деградации адсорбционно-чувствительных слоев с течением времени эксплуатации является одной из главных задач при создании химических и газовых датчиков [1]. При длительном функционировании датчиков происходят необратимые изменения в стехиометрическом составе поверхности, что отражается на электрофизических и адсорбционно-чувствительных параметрах образцов, таких как сопротивление и адсорбционная чувствительность соответственно. Изучение факторов, способствующих деградации образцов, положено в основу данной работы.

В работах [2, 3] было показано, что свойства полупроводниковых пленок меняются при отжиге в атмосфере паров аргона, а также в результате адсорбции паров этанола на поверхности пленки. Было установлено, что происходит изменение энергий активации проводимости в сторону больших значений энергии. Предполагалось, что это явление связано со структурными изменениями в пленке, обусловленными температурой. Изменение структуры отражается на электропроводности образца.

В данной работе в качестве деградационного параметра рассматривалось электрическое сопротивление образцов. Были исследованы зависимости сопротивления от метода обработки, получены кривые изменения сопротивления пленки в зависимости от времени эксплуатации, проведены исследования структуры образцов.

Экспериментальные результаты
и их обсуждение

Методика подготовки подложек и изготовления образцов для исследований описана авторами в работе [4]. Слои SnO_2 наносились методом электроспрей пиролиза (описан в [5]) на корундовые подложки при температуре подложек 480°C и разности потенциалов 30 кВ. Затем проводился отжиг полученных пленок на воздухе при температуре 450°C в течение получаса.

Экспериментальный цикл состоял из следующих этапов. Прежде всего определялось сопротивление образцов при комнатной температуре до их термической обработки в различных

атмосферах. После этого образец помещался в измерительную камеру и подвергался термической обработке в кислородосодержащей атмосфере. При этом образец нагревался в течение 1 часа до температуры $400\text{--}450^\circ\text{C}$ с постоянной скоростью. Затем следовало его охлаждение в том же режиме до комнатной температуры и измерялось его сопротивление. После чего, в камеру напускались пары спирта и проводился цикл нагрев-охлаждение с последующим измерением сопротивления. В завершение производилась очистка поверхности в атмосфере аргона. Описанный цикл обработки повторялся через определенные промежутки времени в течение одного месяца. Полученные графики зависимостей сопротивления от времени эксплуатации представлены на рисунке 1.

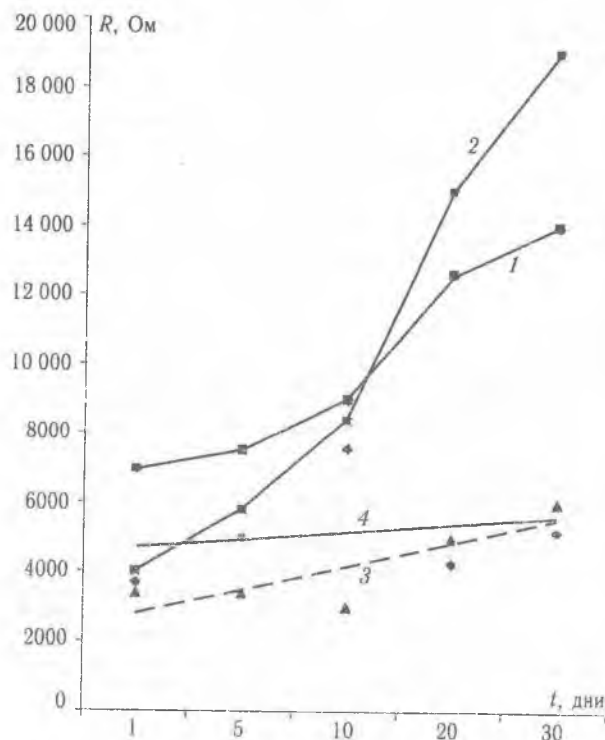


Рис. 1. Деградационные характеристики сопротивления образца:

1 — до термической обработки, 2 — после нагрева на воздухе, 3 — после обработки в атмосфере спирта, 4 — после очистки аргоном

Как видно, начальное сопротивление пленки возрастает с течением времени эксплуатации и находится в интервале 6800—14 000 Ом (рис. 1 кривая 1).

Одноразовая термическая обработка на воздухе приводит к падению сопротивления до 4000 Ом. Однако, как видно из рис. 1 (кривая 2) после третьего полного цикла сопротивление резко возрастает. Это может быть связано с тем, что на поверхности происходит адсорбция кислорода с захватом электронов проводимости по следующей схеме: $O_2 + 2e \rightarrow 2O^-$ [6]. Предположение об адсорбционной природе изменения сопротивления подтверждается проведенными авторами в [4] исследованиями адсорбционно-кинетических характеристик пленок SnO_2 .

После напуска в измерительную камеру паров спирта происходит реакция молекул спирта с хемосорбированным кислородом: $R + O^- \rightarrow RO + e$ [7]. В результате этой реакции возникает дополнительные носители тока, что способствует общему уменьшению сопротивления (рис. 1 кривая 3).

Очистка поверхности аргоном приводит к десорбции поверхностного кислорода в результате чего сопротивление увеличивается (рис. 1 кривая 4), однако, остается существенно меньшим по сравнению с исходным сопротивлением.

Был проведен дифракционно-фазовый анализ исследуемых пленок на дифрактометре ДРОН Си К α излучением с тщательно подобранным режимом дискриминации. Штрих-диаграммы полученных дифрактограмм представлены на рис. 2. До термической обработки пленка представляла собой двухфазную поликристаллическую структуру, состоящую из SnO и SnO_2 , где основной фазой была SnO_2 .

После проведения циклической обработки, как видно из рис. 2, 2, линии, относящиеся к SnO исчезли, однако на дифрактограмме появились линии новой фазы, природа которой пока не установлена. Полученный результат подтверждает предположение об основной роли кислорода в поверхностных процессах, проявляющихся в изменении сопротивления образцов. Падение сопро-

тивления пленки на первых трех циклах температурной обработки на воздухе, очевидно, можно объяснить превращением фазы SnO в SnO_2 .

Металлографический анализ исследуемых пленок, проведенный на микроскопе МИМ-8М как в неполяризованном так и в поляризованном свете, подтвердил результаты рентгено-дифракционного анализа. Так на исходном образце основная фаза состояла из светлой пленки, покрытой маленькими вкраплениями в виде мелкой сыпи. Вторая фаза проявлялась в виде темных пятен неправильной формы размеры которых изменялись в широких пределах. Видны были небольшие белые пятна, количество которых было мало, и которые занимали локальные положения на отдельных участках поверхности. Следует отметить, что на исходном образце в поляризованном свете появлялись локальные просветленные области, свидетельствующие о наличии концентраторов напряжения, что обусловлено, очевидно, дефектами, сохранившимися на подложке

На образце, прошедшем все стадии обработки, в результате отжига происходит увеличение размера зерен. Появляются полосы, неравномерно распределенные по поверхности, направление которых перпендикулярно протеканию тока. В поляризованном свете они выглядят в виде полос темного цвета. В отдельных областях появляется строчечная структура. Неравномерное распределение полос отражает появление пор на участках поверхности.

Выводы

Установлена значительная роль изменений структуры пленок двуокиси олова в деградиационных изменениях их адсорбционной чувствительности. Падение сопротивления пленки на первых трех циклах обработки на воздухе, очевидно, можно объяснить превращением фазы SnO в SnO_2 . Последующее увеличение связано с диссоциацией молекулярного кислорода с захватом электронов проводимости.

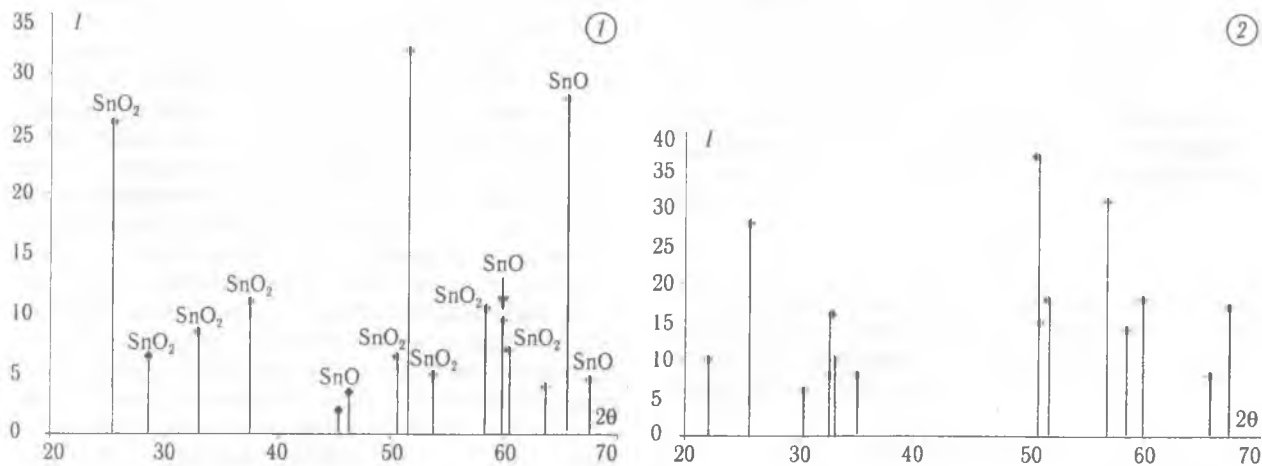


Рис. 2. Штрих-диаграммы пленок SnO_2 :

1 — до термической обработки, 2 — после завершения исследований

Уменьшение сопротивления в атмосфере паров спирта по сравнению с исходным обусловлено реакцией: $R + O^- \rightarrow RO + e$ [7].

Обработка в аргоне стабилизирует сопротивление пленок.

Литература

1. Takeo Hyodo, Norihiro Nishida, Yaruhiro Shimidzu, Makoto Egoshira. Preparation and gas-sensing properties of thermally stable mesoporous SnO_2 . *Sensors and Actuators B*. — 4184. — 2002. — P. 1–7.
2. Cabot A., Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Morante J. R., Barsan N. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano — SnO_2 gas sensor performances. *Sensors and Actuators B*. — 4008. — 2001. — P. 1–9.
3. Abriol J., Gorostiza P., Cirera A., Cornet A., Morante J. R. In situ analysis of conductance of SnO_2 crystalline nanoparticles in the presence of oxidizing or reducing gases by scanning tunneling microscopy. *Sensors and Actuators B*. 78. — 2001. — P. 57–63.
4. Витер Р. В., Смынтына В. А., Евтушенко Н. Г., Филевская Л. Н., Курков В. В. Исследование адсорбционно-кинетических характеристик тонких пленок SnO_2 // *Фотоэлектроника*. — 2001. — Вып. 11. — С. 109–113.
5. Meesters G., Vercoulen P., Marijnissen I. and Scarlett B. Generation of micron sized droplets from the Taylor cone. *J. Aerosol Sci.* — Vol. 23. — 1992. — P. 37–49.
6. Golovanov V., Smyntyna V., Brinzari V., Korotchenkov G. Cd_3S_2 - and Sn_2WO_6 -based gas sensors: the role of chemical composition in CO sensing. *Photoelectronics*. — Vol 10. — 2001. — P. 6–11.
7. Kissine V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A. Conductivity of SnO_2 thin films in the presence of surface adsorbed species. *Sensors and Actuators B*. 4017. — 2001. — P. 1–8.