

МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Е. С. Рембеза

Воронежский государственный университет

Тонкопленочные наноконпозиты на основе диоксида олова получены методом реактивно-го ионно-лучевого распыления составной металлической мишени. Проведены исследования элементного состава, а также морфологии поверхности исследуемых образцов. Проведен анализ влияния количества примеси на изменение среднего размера зерна поликристаллов в пленке. Измерена газовая чувствительность пленок наноконпозитов на основе диоксида олова к различным газам-восстановителям. Установлено уменьшение температуры максимальной газовой чувствительности наноконпозитов по сравнению с нелегированными пленками диоксида олова.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых материалов для твердотельной газовой сенсорики стимулирует активное изучение влияния адсорбции молекул газов на электрофизические свойства полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , а также сложных соединений, например $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, FeNbO_4 и др [1]. Принципы действия твердотельных датчиков токсичных и взрывоопасных газов основаны на модуляции поверхностного электросопротивления оксидного полупроводника при адсорбции или десорбции молекул газов [2]. Среди изученных веществ наиболее широкое применение нашел нанокристаллический диоксид олова, так как он является широкозонным полупроводником n -типа, вследствие чего электропроводность SnO_2 оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 200—500 °С, для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции [3]. Так как каждый газ характеризуется определенной энергией связи с поверхностью SnO_2 , то различные газы обладают индивидуальными значениями температур максимальной адсорбции.

В результате изучения влияния адсорбированных молекул газа на электропроводность поликристаллических пленок оксидных полупроводников было установлено, что величиной газовой чувствительности можно управлять за счет изменений размеров зерен поликристалла и исходной электропроводности пленок [4]. Так как адсорбция газа приводит к модуляции высоты потенциальных барьеров на границах зе-

рен для дрейфа носителей заряда, то наиболее эффективны материалы, у которых величина дебаевской длины экранирования сравнима с радиусом зерна. Уменьшение размеров зерен в связи с этим условием приводит также к тому, что увеличивается вклад поверхности поликристаллов в общую электропроводность образца. Для получения мелкодисперсных пленок используются специальные режимы термообработок, в том числе, с помощью лазера или некогерентного импульсного излучения, а электропроводность образцов может изменяться за счет их легирования электроактивными примесями [5, 6].

В качестве одного из методов получения нанокристаллических газочувствительных пленок можно использовать синтез многокомпонентных оксидов, не образующих химических соединений и твердых растворов между собой, для получения металлооксидных наноконпозитов. Такими смесями могут быть, например $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2:\text{CuO}$, $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$, $\text{SnO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ и другие. Результаты исследования наноконпозитов на основе диоксида олова, полученных с использованием составной мишени, показали, что в зависимости от соотношения компонентов в составе пленки можно в широких пределах изменять электросопротивление, физические свойства и газовую чувствительность пленок.

Целью работы является анализ экспериментальных данных об электрофизических и газочувствительных свойствах наноконпозитов на основе диоксида олова с точки зрения перспективности этих материалов для газовой сенсорики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Для получения композиционных наноструктур на основе диоксида олова применялся метод реактивного ионно-лучевого распыления на установке, изготовленной на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М [7]. Использовалась составная мишень, которая представляла собой сплавную мишень из чистого олова (99,98 %) с закрепленными на ее поверхности узкими (5 мм) пластинами кварца (SiO_2), циркония, иттрия или марганца, размещавшимися на мишени с переменным шагом. Изменяя число пластин и расстояние между ними, можно было изменять соотношение объемов напыляемых слоев диоксида олова и соответствующих примесей, управляя, таким образом, составом и удельным электрическим сопротивлением материала. Напыление проводилось в смеси аргона и кислорода, соотношение концентраций, которых было равно 3/4. В качестве подложек были использованы пластины стекла или окисленного кремния.

Толщина пленок нанокмозита измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составляла порядка 1 мкм для образцов, изготовленных в одинаковых технологических условиях.

При напылении на подложку без дополнительного подогрева структура оксидной пленки является, в основном, аморфной. Кристаллизация пленок осуществлялась их изотермическим отжигом на воздухе при температуре 500 °С в течение 6 часов.

Элементный состав пленок нанокмозитов определялся с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-840. В качестве эталонов были использованы образцы чистых металлов Sn, Zr, Y, Mn и монокристаллический кремний. К сожалению, эта методика не позволяет определить точный фазовый состав исследуемых образцов, поэтому соотношение оксидов оценивалось расчетным путем. Из данных элементного анализа следует, что в нанокмозитах на основе диоксида олова с примесью кремния и с примесью циркония наблюдается избыток кислорода, следовательно, Sn, Si и Zr находятся в пленке в максимальной степени окисления, то есть образуют нанокмозиты $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ и $\text{SnO}_2 : \text{ZrO}_2$. В нанокмозитах с примесью марганца наблюдается недостаток кислорода, поэтому трудно определить, какую именно фазу

образуют оксиды Sn и Mn в пленках $\text{SnO}_x : \text{MnO}_y$. В результате анализа состава пленок с примесью иттрия установлено, что наблюдается систематический недостаток кислорода во всех образцах, что может указывать на наличие фаз металлического Sn, SnO и SnO_2 , предполагая существование оксида иттрия в виде соединения Y_2O_3 .

Морфология поверхности пленок изучалась с помощью атомного силового микроскопа FemtoScan-001 в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Все обработки и анализ изображения поверхности осуществлялись с помощью пакета специальных программ FemtoScan Online, разработанного Центром перспективных технологий МГУ.

Газовая чувствительность всех пленок измерялась по стандартной методике [4], как $S_g = R_a/R_g$ где R_a — сопротивление пленки на воздухе, R_g — сопротивление пленки в смеси исследуемого газа и воздуха. Либо в виде $S'_g = (G_a - G_g)/G_a \times 100 \% = (G_g/G_a - 1) \times 100 \% = (R_a/R_g - 1) \times 100 \% = (S - 1) \times 100 \%$, где G_a и G_g — электропроводности пленок на воздухе и в газе, соответственно. Электросопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4 либо методом Ван-дер-Пау. Концентрация исследуемых газов в воздушной среде рассчитывалась по формуле Клапейрона—Менделеева и выражалась в единицах ppm (одна часть на миллион). Исследования выполнялись при концентрациях газов от сотен до десятков тысяч ppm.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение образцов методом рентгеновского микроанализа показало, что примеси оксидов металлов в исследованных пленках SnO_2 распределены следующим образом: 11.7, 9, 4.5, 2.4 и 1.7 ат. % SiO_2 ; 13.8, 2.4 и 1.5 ат. % ZrO_2 ; 21, 4.8 и 1.2 ат. % MnO_y ; 18, 1 и 0.9 ат. % Y_2O_3 . Таким образом, при использованных режимах реактивного напыления нанокмозитов на основе SnO_2 количество примесей оксидов металлов находится в интервале от 0.9 до 21 ат. %.

Исследования поверхности нанокмозитов методом атомной силовой микроскопии (АСМ) дали похожие картины морфологии и распределения размера зерна во всех образцах с различными примесями. Композиты обладают наноструктурой со средним размером зерна от

10 до 100 нм и размеры зерен изменяются в зависимости от процентного содержания примесей оксидов металлов. На рис. 1 и 2 приведены типичные поверхности пленок SnO₂ с примесями SiO₂ (1,7 и 9 ат. %), соответственно. Из приведенных экспериментальных данных следует, что размер зерна в нанокомпозитах с максимальным количеством примеси SiO₂ (9 ат. %) не превышает 10 нм и меньше, чем в нанокомпозитах с минимальным количеством примесей Si (1,7 ат. %) ~20 нм. Аналогичные соотношения между количеством примеси и средним размером зерна поликристаллов были получены при исследовании нанокомпозитов SnO₂ с примесями оксидов Zr, Y и Mn.

Диоксид олова и оксиды металлов (Si, Zr, Y, Mn) не образуют ни сплавов, ни твердых растворов. Молекулы SnO₂ и оксидов металлов сосуществуют в нанокристаллической пленке в виде конгломератов, как это видно на рис. 1 и 2. В соответствии с полученными экспериментальными результатами в нанокомпозитах на

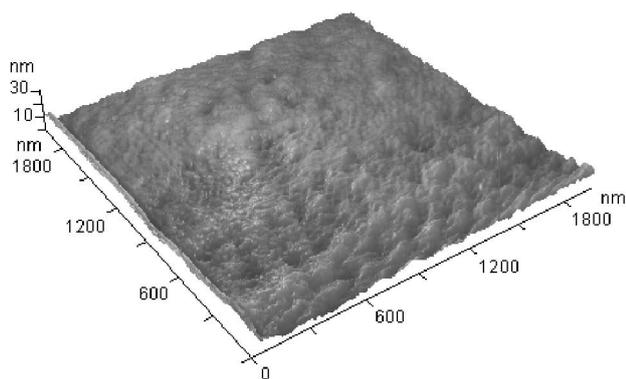


Рис. 1. АСМ изображение поверхности нанокompозита SnO₂:SiO₂ (1,7 ат.% SiO₂)

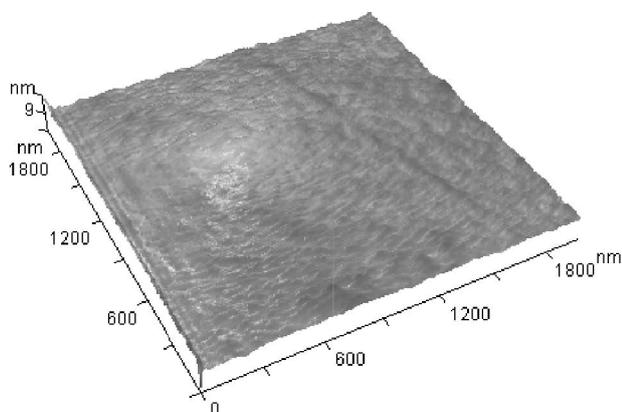


Рис. 2. АСМ изображение поверхности нанокompозита SnO₂:SiO₂ (9 ат.% SiO₂)

основе SnO₂ присутствие примесей других типов оксидов, по-видимому, затрудняет рост больших зерен и может быть использовано для управления структурой и свойствами газочувствительных слоев.

Исследования газовой чувствительности пленок нанокompозитов на основе SnO₂ к примесям различных газов в воздухе показали, что образцы со средним размером зерна порядка 10 нм характеризуются высокими значениями газовой чувствительности к различным газам-восстановителям. На рис. 3 представлены экспериментально полученные температурные зависимости газовой чувствительности пленок нанокompозитов SnO₂ : (4,5 ат. %) SiO₂ к парам этанола (4930 ppm), ацетона (3900 ppm) и аммиака (7830 ppm). Из рисунка видно, что максимальная чувствительность нанокompозита к этанолу наблюдается при 260 °С, к ацетону и аммиаку при 140 °С. Нелегированные пленки SnO₂ характеризуются температурой максимальной чувствительности к парам этанола 330 °С, к парам ацетона и аммиака 360 °С (пунктирные линии на рис. 3). Очевидно, что пленки нанокompозиты SnO₂ : (4,5 ат. %) SiO₂ обнаруживают максимальную чувствительность к парам различных газов при более низких температурах, чем пленки нелегированного диоксида олова. Этот процесс может быть объяснен снижением энергетического порога взаимодействия ионов газа с поверхностью нанокompозита, благодаря нанокристаллическим размерам

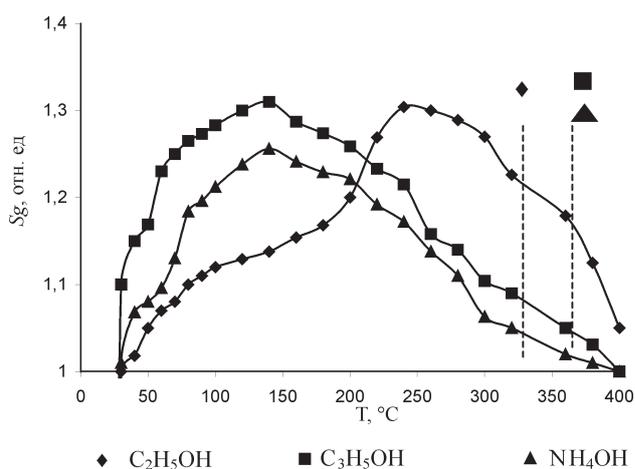


Рис. 3. Температурные зависимости газовой чувствительности пленок нанокompозитов SnO₂:SiO₂ (4,5 ат.% SiO₂) к парам этанола (4930 ppm), ацетона (3900 ppm) и аммиака (7830 ppm) Пунктиром показана газовая чувствительность нелегированных пленок SnO₂

зерен, а также в результате повышения каталитической активности нанодисперсных оксидов.

На рис. 4 представлено изменение температуры максимальной газовой чувствительности наноконпозита на основе диоксида олова в парах этанола в зависимости от процентного содержания примеси кремния в пленке. Из рисунка видно, что легирование кремнием позволяет снизить температуру газовой чувствительности на несколько десятков градусов в зависимости от процентного содержания примеси. Аналогичные результаты были также получены для пленок наноконпозитов $\text{SnO}_2 : \text{ZrO}_2$, $\text{SnO}_x : \text{MnO}_y$ и $\text{SnO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$.

Поскольку в наноконпозитах эффект уменьшения температуры максимальной газовой чувствительности для каждого газа проявляется по-разному (для $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ температура максимальной чувствительности к парам этанола уменьшается на 70°C , а к парам ацетона и аммиака на 220°C), то эти материалы можно использовать для повышения селективности пленки к различным газам. Кроме того, исследованные пленки при их применении в датчиках газов позволят уменьшить величину потребляемой мощности датчика при контроле примесей исследованных газов в воздухе.

ВЫВОДЫ

Предложена методика и режимы изготовления тонких пленок наноконпозитов на основе диоксида олова.

Методом рентгеновского микроанализа исследован элементный состав пленок наноконпозитов $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2 : \text{ZrO}_2$, $\text{SnO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_x : \text{MnO}_y$ и установлено, что концентрация примеси металлов меняется от 0.9 до 21 ат. %.

С помощью атомной силовой микроскопии изучена морфология поверхности пленок наноконпозитов и показано, что средний размер зерна поликристаллов зависит от состава пленки и уменьшается при увеличении концентрации легирующих оксидов металлов более, чем в два раза.

Экспериментально установлено, что по сравнению с чистым SnO_2 , максимальная газовая чувствительность наноконпозитов наблюдается

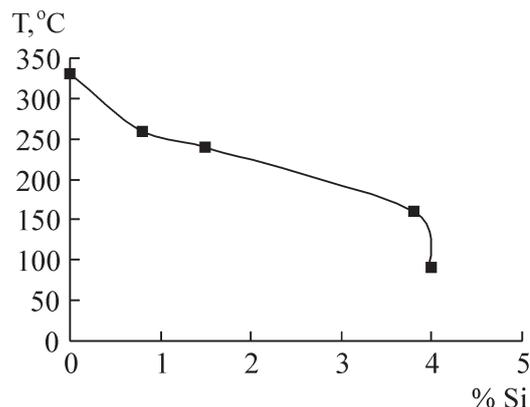


Рис. 4. Зависимость температуры максимальной чувствительности этанола (4930 ppm) от содержания в пленках диоксида олова примеси кремния

при более низких температурах, что позволяет снизить энергию, потребляемую датчиком с сенсорным слоем на основе наноконпозита. Кроме того, обнаружено, что характер уменьшения температуры максимальной чувствительности пленок наноконпозитов к разным газам различается, и это может быть использовано для повышения селективности сенсорных слоев. Полученные результаты указывают на перспективность применения наноконпозитов на основе диоксида олова в газовой сенсорике.

Автор благодарит Агапова Б. Л. за выполнение рентгеновского микроанализа, а также Гречкину М. В. за получение АСМ-изображений поверхности исследуемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М. Сенсор 2, 8. 2003.
2. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физмат, 1960, 188 с.
3. Göpel W., Schierbaum K.D. Sensor and Actuators B 26—27, 1. 1995.
4. Watson J., Ihokura K., Coles G.S.V. Meas. Sci. Technol. 4, 717. 1993.
5. Rembeza E.S., Richard O., Van Landuyt J. Mater. Res. Bull. 10/11, 1527. 1999.
6. Matsushima S., Teraoka Y., Yamazoe N. Jap. J. Appl. Phys. 27, 1798. 1988.
7. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: ВГУ, 2000, 360 с.