

На правах рукописи

Васильев Роман Борисович

**ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ
ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ**

(Специальность: 02.00.21 – химия твердого тела)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2001

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского Государственного Университета им.М.В.Ломоносова

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор А.М.ГАСЬКОВ
доктор физико-математических наук
вед.н.с. Л.И.РЯБОВА

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор Г.А.Цирлина
доктор физико-математических наук
профессор Д.Р.Хохлов

Ведущая организация: Научно-исследовательский
физико-химический институт им.Л.Я.Карпова

Защита состоится “22” июня 2001 г. в “14⁰⁰” час. на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам в Московском Государственном Университете им.М.В.Ломоносова по адресу: 119899, Москва, ГСП-3, В-234, Воробьевы Горы, МГУ, Химический факультет, ауд.344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан “22” мая 2001г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Решетова Л.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Работа направлена на создание газочувствительных материалов нового типа на основе полупроводниковых гетероструктур. Поиск новых материалов для газовых сенсоров особенно актуален для вопросов мониторинга окружающей среды, в медицине, автомобилестроении и т.д. Для решения широкого круга задач определения состава газовой фазы значительный интерес представляют полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа. Принцип действия таких сенсоров основан на эффекте изменения электропроводности полупроводникового материала в присутствии следов газов-окислителей или восстановителей. Полупроводниковые сенсоры обладают рядом преимуществ: высокой чувствительностью, компактностью, низкой стоимостью и возможностью интеграции в современные информационные системы.

В традиционных газовых сенсорах резистивного типа механизм газовой чувствительности включает в себя процессы хемосорбции на поверхности, сопровождающиеся изменением концентрации носителей в объеме полупроводника. Сенсорный отклик формируется как результат объемного изменения электропроводности поликристаллического полупроводникового материала. При этом состояние межзеренных контактов в поликристаллической системе вносит существенный вклад в величину электропроводности. Перспективным является создание локализованной границы раздела между материалами с различными электронными свойствами. В подобных системах процессы хемосорбции будут определять высоту энергетического барьера для носителей на гетерогранице, что приведет к возникновению газовой чувствительности. В литературе имеются данные о газочувствительных свойствах гетеропереходов (гетероструктур) металл-полупроводник, для которых механизм действия связан с изменением высоты барьера Шоттки на гетерогранице. Для подобных материалов получены высокие значения чувствительности к водороду. Однако для других газов имеются существенные ограничения, связанные с возможностью диффузии молекул к гетерогранице. Расширение диапазона детектируемых газов, а также улучшение сенсорных свойств (чувствительности и селективности) может быть реализовано с использованием гетеропереходов на основе пористых нанокристаллических слоев полупроводниковых оксидов. Использование монокристаллического кремния в качестве подложки дает возможность совмещения газочувствительных материалов со стандартными микроэлектронными технологиями. В литературе не найдены работы по синтезу и исследованию сенсорных свойств гетероструктур подобного рода.

Целью работы являлся синтез гетероструктур на основе нанокристаллических оксидов металлов и исследование их газовой чувствительности.

Основные задачи работы включали:

- синтез нанокристаллических тонких пленок SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и гетероструктур SnO_2/Si методом реактивного магнетронного распыления;
- исследование фазового состава, микроструктуры и электрофизических свойств синтезированных нанокристаллических пленок;
- исследование электрофизических свойств гетероструктур SnO_2/Si и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$;
- изучение процессов взаимодействия гетероструктур SnO_2/Si и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ с газовой фазой, содержащей различные молекулы (этанол, аммиак и диоксид азота);
- построение модели, описывающей механизм газовой чувствительности в гетероструктурах.

Научная новизна. Впервые синтезированы гетероструктуры на основе нанокристаллического SnO_2 и монокристаллического Si и исследованы их электрофизические свойства и процессы взаимодействия с газовой фазой. Предложена модель газовой чувствительности для гетероструктур SnO_2/Si , учитывающая изменение высоты барьера на гетерогранице и вклад поверхностных состояний. Установлена зависимость чувствительности от частоты переменного сигнала и амплитуды смещения, что дает возможность улучшения селективности материала. Впервые обнаружены эффекты долговременной задержки емкостного отклика в гетероструктурах $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (эффект “памяти”), а также полевого воздействия на процессы релаксации, позволяющие реализовать дозиметрический режим работы сенсора.

Практическая значимость. Исследованные гетероструктуры могут быть использованы для создания газовых сенсоров типа “электронного носа”, а также для создания дозиметрических газовых датчиков. Предложенные модели могут представлять интерес для более глубокого понимания процессов в полупроводниковых газовых сенсорах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на международных конференциях “*Eurosensor XI*”, (Варшава, Польша, 1997) и “*Eurosensor XIV*” (Копенгаген, Дания, 2000), на 5^{ой} международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам и разработке новых неорганических материалов MSU-HTSC V (Москва, 1998), на 25^{ой} международной конференции “*Physics of Semiconductors*” (Осака, Япония, 2000), на 1^{ой} Всероссийской конференции “*Химия поверхности и нанотехнология*” (Санкт-

Петербург-Хилово, 1999), на Всесоюзной конференции “Функциональные материалы и структуры для сенсорных устройств” (Москва, 1999), на международных конференциях молодых ученых “Ломоносов-98”, “Ломоносов-99” и “Ломоносов-2000” (Москва).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах, включающих 6 статей.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 115 страницах, содержит 61 рисунок и 6 таблиц. Список библиографии содержит 93 ссылки.

Настоящая работа является частью систематических исследований, проводимых в лаборатории диагностики неорганических материалов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ в рамках программ Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты N 01-03-32728 и 00-03-32083).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель и обозначены основные этапы исследования.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор состоит из двух глав и пяти подразделов и содержит сведения о механизмах газовой чувствительности полупроводниковых материалов. Рассмотрены процессы взаимодействия полупроводниковых поликристаллических систем с газовой фазой. Показана значительная роль межзеренных барьеров в формировании электрического отклика. Рассмотрены основные типы систем с гетеропереходами и возможности их использования как газовых сенсоров. Отмечено, что подавляющее число работ по гетеропереходам посвящено МДП-структурам на основе металлов, обладающих каталитическими свойствами. Для данных гетеропереходов исследована чувствительность к водороду. По системам на основе полупроводниковых оксидов имеется ограниченное число работ. Работы по синтезу и исследованию сенсорных свойств гетероструктур на основе нанокристаллических оксидных систем в литературе не найдены.

2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки SnO_2 , In_2O_3 и ZnO синтезированы методом магнетронного реактивного распыления металлов. Система магнетронного распыления смонтирована на базе установки вакуумного нанесения УВН-71-3П. Магнетронное распыление металлических мишеней осуществлялось в кислород-аргоновой плазме с различным содержанием кислорода. Общее давление в камере было фиксировано во всех экспериментах на уровне $6 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. Синтезы для каждого из оксидов проведены при 5 различных парциальных давлениях кислорода p_{O_2} (0.6, 1.8, 3, 6, 9) $\cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Длительность синтезов варьировалась в зависимости от скорости роста для достижения толщины пленки в диапазоне 0.06-1 мкм. В качестве подложек использовались пластины поликристаллического корунда и монокристаллического кремния. Осаждение велось на ненагреваемую подложку. Толщина пленок определена по величине ступени на профилометре Talystep.

Гетероструктуры SnO_2/Si синтезированы методом магнетронного распыления при давлении кислорода $9 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. на подложке из монокристаллического кремния p-типа проводимости с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$. Схематический вид гетероструктур показан на рис.1. Схема синтеза включала: нанесение алюминиевого контакта к подложке Si, отжиг для формирования омического контакта, очистку поверхности подложек травлением в H_2SiF_6 , нанесение слоя SnO_2 , отжиг при 400°C для кристаллизации слоя SnO_2 , нанесение золотого контакта к слою SnO_2 . Часть гетероструктур SnO_2/Si и $\text{SnO}_2(\text{Me})/\text{Si}$, где Me-Cu, Ni, Pd, и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ синтезированы методом пиролиза аэрозоля [1]. В качестве прекурсоров использовались дибутилдиацетат олова, ацетилацетонат палладия, трифторацетилацетонат меди и этилгексаноат никеля. Осаждение осуществлялось при 520°C . Слой SiO_2 толщиной 0.03-0.04 мкм наносился аэрозоль-гель методом, исходя из тетраэтилортосиликата [2].

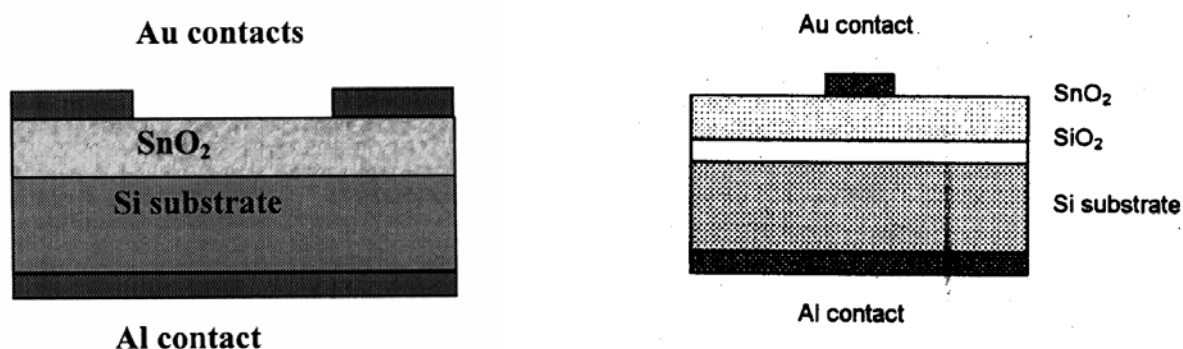


Рис.1. Схематический вид гетероструктур SnO_2/Si и $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Фазовый состав и микроструктура пленок и гетероструктур исследованы методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4М с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения. Средние размеры кристаллитов оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая-Шерера, а также исходя из данных сканирующей туннельной микроскопии. Элементный состав пленок исследован методом оже-электронной спектроскопии на приборе Jamp 10-CCS (Jeol). Концентрация легирующей примеси для слоев $\text{SnO}_2(\text{Me})$ определена методом локального рентгеноспектрального анализа на приборе Cameca-SX50.

Электрофизические свойства образцов измерены при комнатной температуре в специальной установке, позволяющей контролировать состав газовой атмосферы. Омичность контактов проверена специальными тестами. Вольт-амперные характеристики на постоянном токе сняты в режиме стабилизации напряжения для диапазона смещений (-3 - +3) В. Вольт-фарадные характеристики изучены на стандартном оборудовании для измерения импеданса. Емкость регистрировалась на переменном токе малой (0.01 В) амплитуды на частотах опорного сигнала 0.5-10 кГц в интервале смещений (-3 - +3) В. Электрофизические измерения проводились в непрерывном потоке газовой смеси заданного состава. В качестве источников газов использовались баллоны с осушенным азотом, кислородом и аттестованными газовыми смесями 0.1 об.% NO_2 , 1 об.% CO , 1 об.% H_2 в азоте. Для получения газовой смеси, содержащей 1 об.% паров этанола, осушенный азот барботировался через термостатированную ампулу с абсолютированным этанолом.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез тонких пленок и исследование состава и микроструктуры.

Скорость роста пленок в условиях реактивного магнетронного распыления исследована в зависимости от парциального давления кислорода при синтезе. При увеличении p_{O_2} наблюдается монотонное уменьшение скорости роста для всех исследованных систем. Такое поведение может быть связано с частичным окислением поверхности мишени. Коэффициент распыления оксида, как правило, меньше коэффициента распыления чистого металла, что приводит к уменьшению эффективности распыления.

Состав поверхности изучен методом оже-электронной спектроскопии для пленок SnO_2 . Пленки не содержат углерод и другие

неконтролируемые примеси. Отношение интенсивностей оже-сигналов $I_{\text{O}}/I_{\text{Sn}}$ для объема пленки составило 0.54 ± 0.02 . Для скола монокристалла SnO_2 это отношение составило 0.56 ± 0.01 .

Фазовый состав пленок изучен в зависимости от парциального давления кислорода p_{O_2} . Во всех случаях для пленок, выращенных в атмосфере чистого аргона, обнаружены фазы соответствующих металлов. При синтезе в кислород-аргоновой плазме происходил рост оксидных слоев, причем фазы металлов не обнаружены. Для системы Zn-O для всего исследованного диапазона p_{O_2} фазовый состав пленок соответствовал фазе ZnO. Наблюдалась преимущественная ориентация кристаллитов вдоль кристаллографического направления $\langle 001 \rangle$ (ось C). Для системы In-O образцы, выращенные при минимальном давлении кислорода $0.6 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., были рентгеноаморфными. При увеличении парциального давления кислорода наблюдается рост кубической модификации In_2O_3 . Обнаружена преимущественная ориентация кристаллитов In_2O_3 вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$. Для системы Sn-O во всем исследованном диапазоне давлений кислорода полученные слои были рентгеноаморфными. Для кристаллизации слоев проведен отжиг при 400°C в течение 2 часов в атмосфере сухого воздуха. Результаты рентгенофазового анализа суммированы в табл.1.

Изображение поверхности пленки оксида индия, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), приведено на рис.2. Пленка обладает пористой структурой и образована из нанокристаллитов размером около 20 нм, объединенных в агломераты размером 100-200 нм. Подобная микроструктура реализуется для всех исследованных в работе оксидов.

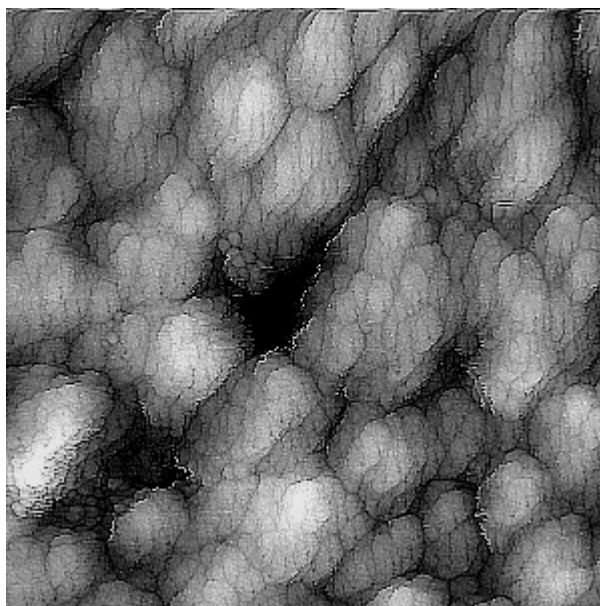


Рис.2 Изображение СТМ поверхности пленки In_2O_3 (850нм x 850нм)

Результаты оценки средних размеров кристаллитов по формуле Дебая-Шерера приведены в табл. 1. Для всех исследованных оксидов размер зерен лежит в нанометровом диапазоне. Для оксидов In_2O_3 и ZnO наблюдалось уменьшение размеров кристаллитов при увеличении $p\text{O}_2$. Размер кристаллитов на примере In_2O_3 был оценен также из данных СТМ для пленки, выращенной при $p\text{O}_2$ $3 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Средний размер кристаллитов для данного образца составил 20 ± 1 нм, что достаточно хорошо согласуется с данными, полученными по формуле Дебая-Шерера 24 ± 3 нм.

Таблица 1. Фазовый состав и размеры зерен

Система	$p\text{O}_2$, мм.рт.ст. $\cdot 10^{-3}$	Отжиг	Фаза	Размер кристалл итов, нм	Рефлекс
In-O	чистый Ag	-	метал. In	-	-
		0.6	-	аморф.	-
		1.8	-	кубич. In_2O_3	32 29 31
	3	-	кубич. In_2O_3	24	222
				19	332
				23	440
	6	-	кубич. In_2O_3	21	222
				19	332
				15	440
	9	-	кубич. In_2O_3	20	222
				16	332
				19	440
Zn-O	чистый Ag	-	метал. Zn	-	-
			ZnO	14	002
			ZnO	12	002
			ZnO	11	002
			ZnO	10	002
			ZnO	9	002
Sn-O	чистый Ag	-	метал. Sn	-	-
			аморф.	-	-
			аморф.	-	-
			аморф.	-	-
			аморф.	-	-
			аморф.	-	-
			аморф.	-	-
	9	400°C, 2 часа	SnO_2	4 4 5	110 101 211

Таким образом, в зависимости от pO_2 наблюдался рост оксидов либо в нанокристаллическом, либо аморфном состоянии. Особенно хорошо это видно на примере In_2O_3 . Рост аморфной фазы при минимальном заданном давлении кислорода, вероятно, связан с большим отклонением состава оксида индия (III) от стехиометрического, что затрудняет кристаллизацию. При увеличении парциального давления кислорода происходит рост нанокристаллической фазы.

Другим важным моментом является уменьшение размера кристаллитов в ряду $In_2O_3 - ZnO - SnO_2$. Для всего исследованного диапазона pO_2 размер кристаллитов In_2O_3 превосходил в среднем в два раза размер кристаллитов ZnO . Слои SnO_2 , полученные в идентичных условиях, были аморфными.

Сопrotивление пленок оксидов на изолирующей подложке было исследовано в зависимости от парциального давления кислорода при синтезе (табл.2). При увеличении pO_2 наблюдается значительное увеличение удельного сопротивления всех исследованных оксидов. При увеличении давления кислорода состав оксидов приближается к стехиометрическому и уменьшается концентрация вакансий кислорода, являющихся основным типом атомных дефектов для данных оксидов. Это приводит к уменьшению концентрации носителей заряда.

Таблица 2. Удельное сопротивление пленок оксидов

$pO_2 \cdot 10^{-3}$, мм.рт.ст	0.6	1.8	3	6	9	
$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$	SnO_2	95	$6.6 \cdot 10^2$	$9.3 \cdot 10^2$	$9.5 \cdot 10^3$	$8.5 \cdot 10^4$
	In_2O_3	0.1	0.9	1.2	$1.2 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^3$
	ZnO	8.9	$4.9 \cdot 10^2$	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$

3.2. Электрофизические свойства гетероструктур $SnO_{2(mag)}/Si$, $SnO_{2(pyrr)}/Si$ и $SnO_2(Me)_{(pyrr)}/Si$ в атмосфере осушенного азота

Электрофизические свойства исследованы для гетероструктур на основе нанокристаллического диоксида олова, синтезированного методами магнетронного распыления $SnO_{2(mag)}/Si$, а также для гетероструктур, синтезированных методом пиролиза аэрозоля $SnO_{2(pyrr)}/Si$ и $SnO_2(Me)_{(pyrr)}/Si$, где $Me = Cu, Ni$ и Pd .

Типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) для гетероструктуры $SnO_{2(pyrr)}/Si$, измеренная в атмосфере осушенного азота при комнатной температуре, представлена на рис.3 (кривая 2). ВАХ имеет диодный вид и характеризуется наличием выраженного участка насыщения плотности тока j_s в области обратных смещений. Это

указывает на то, что в области гетероперехода сформирован барьер Шоттки. Вид ВАХ для других гетероструктур аналогичен.

Для смещений $U < 1\text{В}$ ВАХ в первом приближении могут быть описаны уравнением Шоттки

$$j = j_s(\exp(eU/\beta kT) - 1) \quad (1)$$

где j_s - ток насыщения, β - коэффициент неидеальности. Расчитанные по формуле (1) значения β и j_s представлены в табл.3. В области слабых смещений $-0.3\text{В} < U < 0.3\text{В}$ наблюдается отклонение экспериментальных кривых от теоретических зависимостей. Анализ показывает, что в данном диапазоне смещений в проводимость структуры вносит вклад последовательно включенный с барьером Шоттки элемент с нелинейной ВАХ, который можно соотнести с наличием переходных слоев на границе раздела. Отклонение от соотношения (1) для смещений $U > 1\text{В}$ может быть связано с растеканием тока по слою SnO_2 . Для данного диапазона смещений величина тока через барьер Шоттки определяется распределением потенциала вдоль слоя SnO_2 .

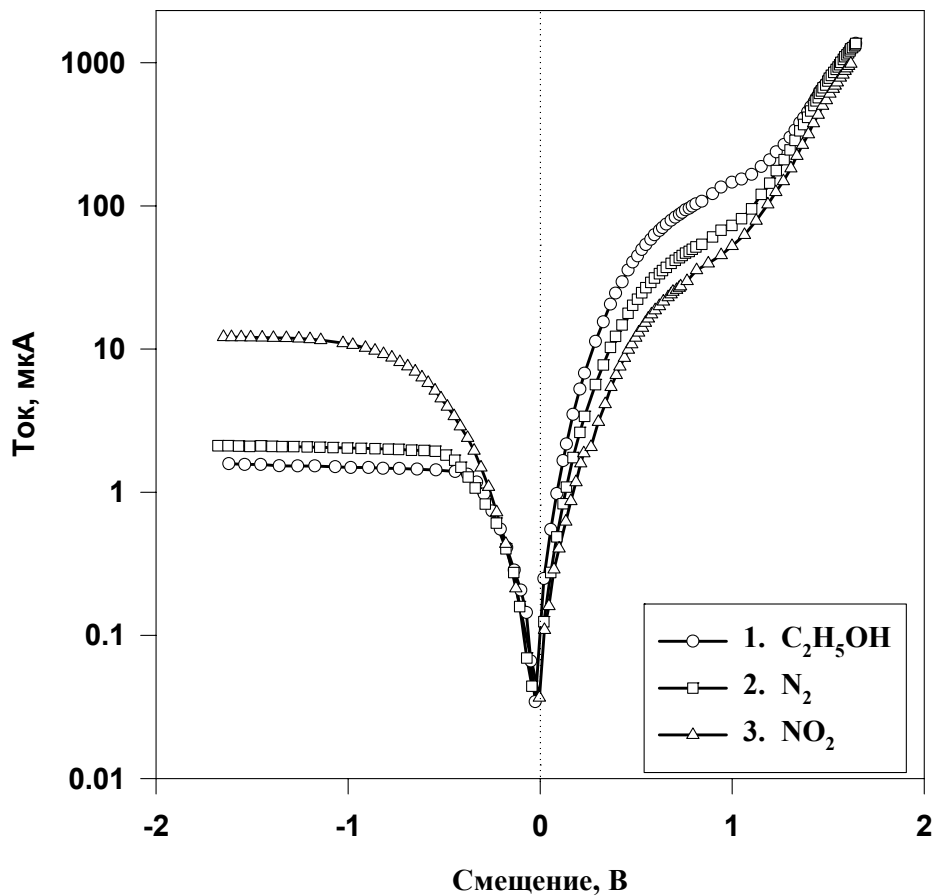


Рис.3 ВАХ гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{Si}$ в различных газовых атмосферах: 1 – 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$, 2 – N_2 , 3 – 0.1% $\text{NO}_2 + \text{N}_2$.

Таблица 3. Основные параметры ВАХ гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{Me})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$

Гетероструктура	Концентрация примеси в SnO_2 , ат. %	j_s , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	β	E_a , эВ
$\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{Si}$	-.-	7.3	8.5	0.39
$\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$	0.8	9	10.7	0.51
$\text{SnO}_2(\text{Pd})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$	1.4	75	18	0.24
$\text{SnO}_2(\text{Cu})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$	0.6	88	13.5	0.27

Для гетероструктур, полученных методом магнетронного распыления, описать экспериментальные данные в рамках диодной теории Шоттки не удастся, даже используя большие значения коэффициента неидеальности. По-видимому, в гетероструктурах, полученных методом магнетронного распыления, вклад переходных слоев на гетерогранице при формировании барьера Шоттки более существенен, чем в структурах, где слой диоксида олова нанесен методом пиролиза. Образование переходных слоев может быть связано с ионной бомбардировкой в процессе синтеза.

Исследование температурных зависимостей ВАХ показало, что обратный ток носит активационный характер для всех гетероструктур. Расчитанные значения энергии активации могут быть соотнесены с высотой барьера и приведены в табл.3 для гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{Me})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$. Значения E_a для структур $\text{SnO}_2(\text{mag})/\text{Si}$, имеющих различную толщину пленки SnO_2 , близки в пределах ошибки измерений и составляют (0.27 ± 0.03) эВ.

Исследование электрофизических свойств гетероструктур на переменном токе включало изучение вольтфарадных характеристик (ВФХ). На рис.4 приведена ВФХ для гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$, снятая в атмосфере азота (кривая 2). При отрицательных смещениях величина емкости определяется обедненным слоем на гетерогранице. Уменьшение емкости соответствует увеличению толщины обедненного слоя и согласуется с поведением барьера Шоттки. Особенностью является наличие максимума емкости при положительных смещениях. Такой характер поведения ВФХ может быть приписан вкладу в величину емкости дополнительной компоненты, отвечающей процессам перезарядки граничных состояний. Наблюдается уменьшение амплитуды максимума емкости при увеличении частоты переменного сигнала. При высокой частоте процессы перезарядки граничных

состояний не успевают происходить, если частота переменного сигнала больше $1/\tau$, где τ - характерное время перезарядки, и емкость уменьшается. Для других гетероструктур характер поведения ВФХ аналогичен.

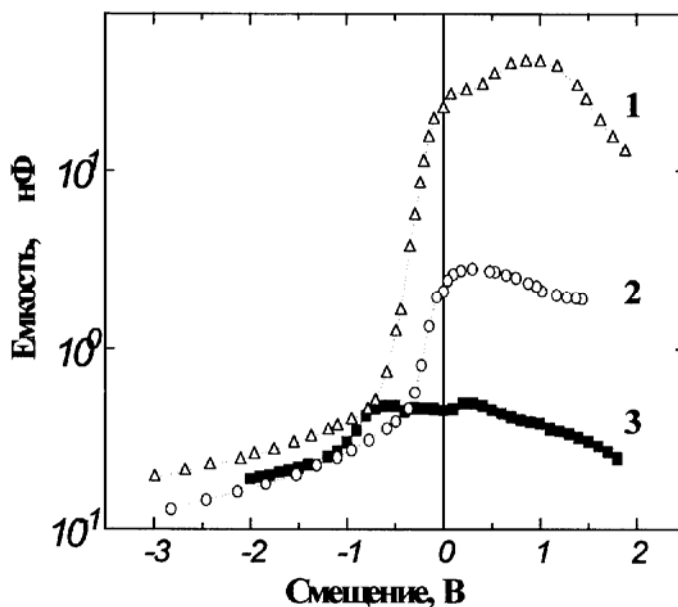


Рис.4 ВФХ гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ в различных газовых атмосферах: 1 – 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$, 2 – N_2 , 3 – 0.1% $\text{NO}_2 + \text{N}_2$

3.3. Электрофизические свойства гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{mag})/\text{Si}$, $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{Si}$ и $\text{SnO}_2(\text{Me})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ в условиях газовой адсорбции.

В данном разделе приведены результаты исследования влияния состава газовой фазы на электрофизические свойства структур. Все эксперименты, приведенные в данном разделе, выполнены при комнатной температуре.

Показано, что все исследованные гетероструктуры не изменяют электрофизических характеристик при циклировании состава газовой фазы азот-кислород. Также показано, что гетероструктуры при комнатной температуре нечувствительны к присутствию в газовой фазе 0.1% CO и 0.1% H_2 .

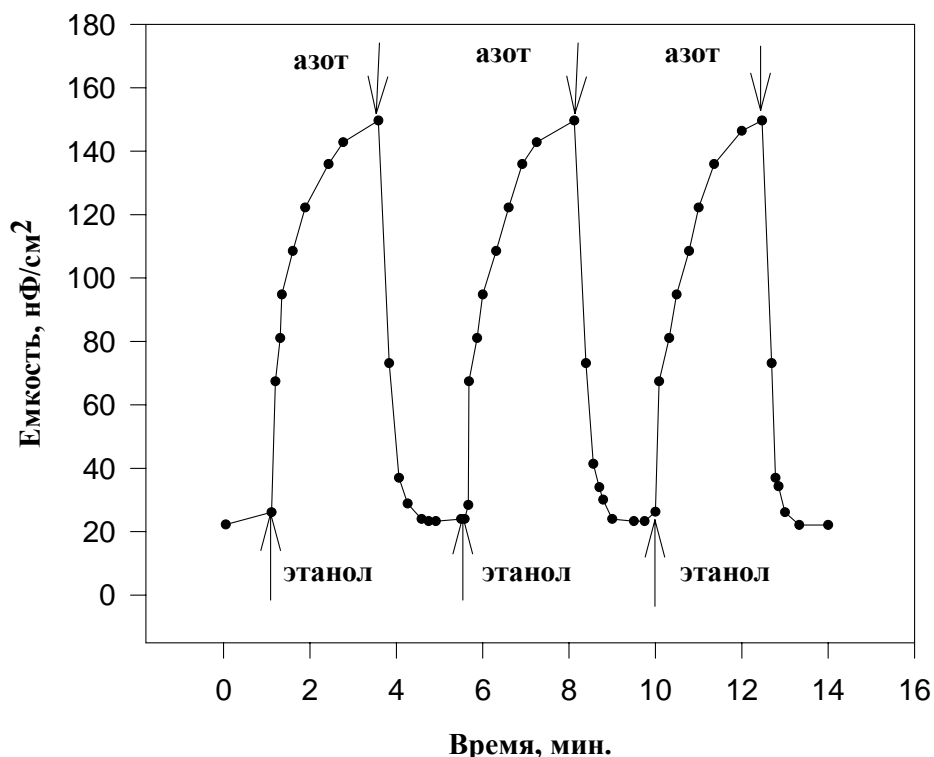


Рис. 5. Электрический отклик гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ при циклировании состава газовой фазы азот - 1% этанола+азот.

Адсорбция молекул NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ значительно влияет на электрофизические свойства гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{Me})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$. Воспроизводимое изменение емкости гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ при изменение состава газовой фазы $\text{N}_2 - 1\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$ показано на рис.5. Присутствие молекул этанола вызывает увеличение емкости. Величина чувствительности, рассчитанная как $S = C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/C_{\text{N}_2}$, составила порядка 10. Для других гетероструктур величины чувствительности были ниже (порядка 2-3). В присутствии молекул NO_2 наблюдается уменьшение величины емкости гетероструктур. Максимальной величиной чувствительности $S=C_{\text{N}_2}/C_{\text{NO}_2}$ (порядка 10) обладали гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$, для других гетероструктур чувствительность была меньше (на уровне 3).

Присутствие в газовой фазе молекул NO_2 или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ приводит также к изменению величины электропроводности структур на постоянном токе. Максимальной величиной чувствительности, как и в случае измерений на переменном токе, обладали гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$. В случае NO_2 изменение величины тока составляло около 2 порядков.

Адсорбция молекул NO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ влияет на вид ВАХ и ВФХ. ВАХ

гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{Me})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$ изменяются как в области прямых, так и в области обратных смещений. На рис.3 показана модификация ВАХ гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{Si}$ в газовых смесях $\text{N}_2+0.1\% \text{NO}_2$ и $\text{N}_2+1\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В присутствии молекул этанола в области прямых смещений ток существенно возрастает, а в области обратных смещений - убывает. NO_2 индуцирует противоположный процесс: в области прямых смещений ток убывает, а в области обратных - возрастает. Необходимо отметить следующие важные особенности. В условиях газовой адсорбции на обратной ветви ВАХ сохраняется четко выраженный ток насыщения. На прямой ветви имеется область $U>1\text{В}$, для которой величина тока не зависит от состава газовой фазы. Важно отметить то, что в условиях газовой адсорбции ВАХ структур невозможно описать соотношением (1). Наблюдается рассогласование между прямыми и обратными ветвями.

Измерения, выполненные на переменном токе, показали, что адсорбция молекул этанола приводит к увеличению емкости, причем эффект наблюдается в области положительных смещений. На рис.4 показана модификация ВФХ при газовой адсорбции для структуры $\text{SnO}_2(\text{Ni})_{(\text{pyr})}/\text{Si}$. Вид ВФХ в атмосфере, содержащей молекулы этанола, характеризуется выраженным пиком, причем положение максимума смещается относительно максимума емкости для кривой в атмосфере азота. В случае NO_2 наблюдается эффект уменьшения емкости, причем основное изменение происходит в области положительных смещений.

Поведение гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{mag})/\text{Si}$ в условиях газовой адсорбции существенно иное. В атмосфере NO_2 уменьшается как обратный, так и прямой ток. Такое поведение ВАХ можно объяснить, предполагая увеличение вклада пленки SnO_2 в проводимость структуры. В высокоомной пленке SnO_2 отсутствует растекание тока, что ограничивает эффективное сечение гетероконтакта площадью золотого контакта. Подтверждением этого предположения является высокая чувствительность к NO_2 (изменение сопротивления $R_{\text{NO}_2}/R_{\text{N}_2}\sim 4000$) пленки SnO_2 , полученной магнетронным распылением, на диэлектрической подложке.

В то же время гетероструктуры $\text{SnO}_2(\text{mag})/\text{Si}$ практически не чувствительны к адсорбции спирта. Чувствительность отсутствует и для соответствующих пленок на диэлектрической подложке.

3.4. Электрофизические свойства гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Электрофизические свойства гетероструктур $\text{SnO}_2(\text{pyr})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ значительно отличались от свойств других исследованных в работе объектов и обладали рядом интересных особенностей. На рис. 6 показаны ВФХ исследованных структур. Кривая 1 соответствует

основному состоянию структуры с низким значением емкости. В присутствии полярных газовых молекул, таких как H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или NH_3 наблюдается существенное увеличение емкости на прямой ветви ВФХ (кривые 2-5), причем на обратной ветви емкость практически не изменяется.

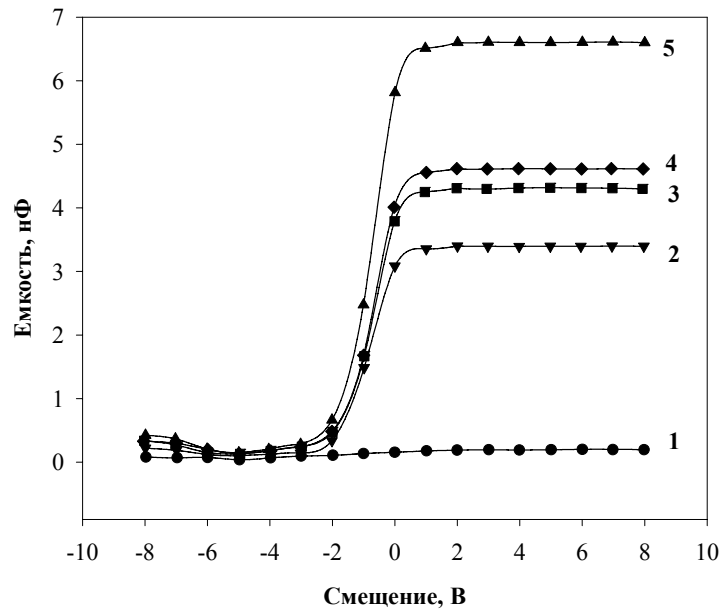


Рис. 6. Типичные ВФХ гетероструктуры $\text{SnO}_{2(\text{pyr})}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в азоте (1), после 10-минутной экспозиции в смеси азота и 1% этанола (2), 1% воды (3), 1% аммиака (4) и после 24 часовой экспозиции в смеси азота и 1% воды (5).

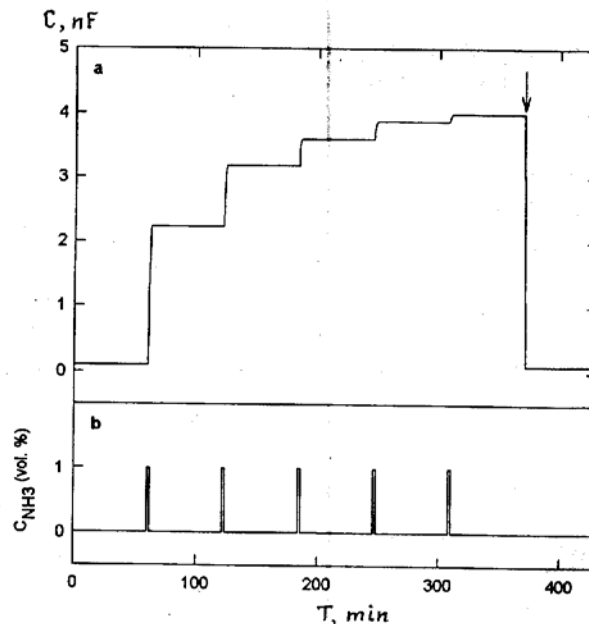


Рис. 7. Кинетика изменения емкости гетероструктуры при периодическом изменении состава газовой фазы. Стрелкой показан момент подачи электрического импульса $V = 10\text{В}$ (а). Изменение во времени концентрации NH_3 в азоте (б).

Кинетика изменения емкости в условиях периодического изменения состава газовой среды при нулевом смещении показана на рис. 7. Емкость увеличивается пропорционально времени выдержки в газовой смеси, содержащей NH_3 . Важной особенностью исследованных структур является способность сохранять достигнутое значение емкости $C(t)$ в течение длительного времени после удаления активного компонента из газовой смеси. Это свойство определяет "память" системы по отношению к внешнему воздействию и позволяет использовать рассматриваемые структуры как датчики, работающие в дозиметрическом режиме. Достигнутый в атмосфере NH_3 уровень емкости остается без изменений при выдержке на воздухе в течение более чем 50 часов.

Возврат к основному состоянию структуры с низким значением емкости может быть достигнут посредством подачи импульса электрического поля прямой полярности напряженностью 10-15 В. Многократное циклирование не влияет на сенсорные свойства структуры. Возможность управления релаксационными процессами электрическим полем можно считать одним из важных преимуществ рассматриваемых структур.

3.5. Модель взаимодействия исследованных гетероструктур с газовой фазой.

Характер изменения ВАХ и ВФХ гетероструктур при взаимодействии с газовой фазой позволяет предположить следующую модель газовой чувствительности. Изменение четко выраженного тока насыщения I_s свидетельствует об изменении высоты барьера V_s на гетерогранице согласно выражению

$$I_s \sim \exp(-eV_s/kT) \quad (2)$$

Можно предположить, что при взаимодействии с газовой фазой изменяются электрофизические характеристики нанокристаллического слоя SnO_2 , являющегося пористым и обладающего развитой поверхностью. Согласно литературным данным молекулы этанола при адсорбции на поверхности SnO_2 проявляют донорные свойства [3]. Молекулы NO_2 являются акцепторами, формируя поверхностный уровень в запрещенной зоне, лежащий по энергии ниже акцепторного уровня хемосорбированного кислорода [4]. Таким образом, адсорбция молекул NO_2 приводит к понижению уровня Ферми в слое SnO_2 и уменьшению высоты барьера, а этанола - к повышению уровня Ферми и, соответственно, увеличению высоты барьера, что согласуется с экспериментально наблюдаемым поведением обратного тока. В области

прямых смещений изменение тока через структуру в существенной степени определяется характером растекания тока по слою SnO_2 . Уменьшение сопротивления SnO_2 при адсорбции этанола приводит к увеличению эффективной площади растекания, рост сопротивления при адсорбции диоксида азота приводит к противоположному эффекту.

Кроме изменения высоты барьера на процессы газовой чувствительности оказывает влияние образование поверхностных (граничных) состояний. Увеличение емкости при адсорбции этанола может быть связано с увеличением плотности электрически активных поверхностных состояний, уменьшение емкости при адсорбции NO_2 – с уменьшением плотности поверхностных состояний. На вклад поверхностных состояний в величину емкости указывает зависимость чувствительности структур к этанолу от частоты переменного сигнала. Увеличение частоты приводит к уменьшению величины чувствительности, что связано с уменьшением вклада процессов перезарядки поверхностных состояний в величину емкости.

Для гетероструктур $\text{SnO}_{2(\text{pyr})}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ можно предложить следующую модель взаимодействия с газовой фазой. Анализ вольтфарадных характеристик показывает, что в целом они соответствуют поведению ВФХ для МДП-структур. Плато на прямой ветви, таким образом, может быть соотнесено с емкостью слоя диэлектрика - SiO_2 . Увеличение емкости при адсорбции газовых молекул отвечает увеличению диэлектрической проницаемости SiO_2 . Необходимо отметить особую роль SiO_2 , выращенного аэрозоль-гель методом и содержащего протоны H^+ , причем для гетероструктур с термически выращенным SiO_2 эффект не наблюдался. Механизм газовой чувствительности может вовлекать процессы изменения концентрации протонов в слое SiO_2 , приводящие к увеличению диэлектрической проницаемости. Все исследованные в качестве адсорбируемых веществ молекулы (вода, спирт или NH_3) могут в той или иной степени участвовать в процессах протонирования SiO_2 .

Процесс гашения емкости, заключающийся в значительном ускорении процессов релаксации под действием импульсов электрического поля, может быть связан с миграцией протонов и их перераспределением в слое SiO_2 . При этом величина емкости структуры возвращается к исходному значению.

Сенсоры на основе гетероструктур $\text{SnO}_{2(\text{pyr})}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ могут представлять интерес как датчики дозиметрического типа. Огромным преимуществом является возможность управления режимом работы сенсора при помощи электрического поля.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод реактивного магнетронного распыления для синтеза тонких пленок нанокристаллических оксидов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и гетероструктур SnO_2/Si . Синтезированные слои оксидов характеризовались пористой микроструктурой с размером кристаллитов 5-30 нм, объединенных в агломераты размером 0.1-0.2 мкм. Показано, что основное влияние на микроструктуру и удельное сопротивление слоев оказывает парциальное давление кислорода при синтезе.
2. Показано, что на гетерогранице SnO_2 - Si формируется барьер Шоттки. Высота барьера Шоттки зависит от электрофизических свойств слоя SnO_2 и варьируется в диапазоне 0.2-0.5 эВ.
3. Изучена газовая чувствительность гетероструктур SnO_2/Si и $\text{SnO}_2(\text{Me})/\text{Si}$, где Me - Cu, Ni, Pd, при комнатной температуре; показано, что наибольшая чувствительность ($S \sim 100$ для NO_2 , $S \sim 10$ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) достигается в случае легирования слоя диоксида олова никелем.
4. Установлена зависимость чувствительности гетероструктур к этанолу от частоты переменного сигнала и амплитуды смещения, что дает возможность улучшения селективности материала.
5. Механизм газовой чувствительности гетероструктур SnO_2/Si и $\text{SnO}_2(\text{Me})/\text{Si}$ связан с изменением высоты барьера на гетерогранице SnO_2 - Si и модификацией плотности поверхностных состояний.
6. Для гетероструктур $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ впервые обнаружены эффекты долговременной задержки емкостного отклика (эффект “памяти”), а также полевого воздействия на процессы релаксации, позволяющие работать в дозиметрическом режиме.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, L.I.Ryabova, J.P.Senator, B.Chenevier, M.Labeau, Pyrosol spraying deposition of copper- and nickel-doped tin oxide films, Mater.Sci.Eng. B, vol. 41, 1996, p. 333-338.
2. M.Burgos, M.Langlet, C.Vautey, Aerosol-gel deposition and low temperature heat-treatment of SiO_2 layers, Thin Solid Films, vol.347, N 1-2 1999, p.184-194.
3. J.A.Agapito, J.P.Santos, The interaction of low NO_2 concentration in air with degenerate nanocrystalline tin dioxide thin films, Sens.Actuat. B, vol. 31, 1996, p. 93-98.
4. V.E.Henrich, P.A.Cox, The surface science of metal oxides, Cambridge: Cambridge University Press, 1996, p.316.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи в научных журналах

1. R.V.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, N.V.Yakovlev, A.M.Gaskov. CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S // *Sensors and Actuators B(Chemical)*, 1998, vol. 50/3, pp. 187-194.
2. R.V.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, S.E.Podguzova, A.S.Ryzhikov, L.I.Ryabova and A.M.Gaskov. Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructures // *Materials Science and Engineering B*, 1999, vol. 57, pp.241-246.
3. Р.Б. Васильев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М.Лабо, М. Лангле. Эффект памяти, управляемой электрическим полем, в гетероструктурах для газовых сенсоров // *Письма в Журнал Технической Физики*, 1999, том 25, вып. 12, с. 22-29.
4. R.V.Vasiliev, M.N.Rumyantseva, L.I.Ryabova, B.A.Akimov, M.Labeau, M.Langlet, A.M.Gaskov. Memory effect and its switching by electric field in solid state gas sensors // *Materials Science and Engineering B* 2000, vol 77, pp.106-109.
5. Р.Б.Васильев, А.М.Гаськов, М.Н.Румянцева, А.С.Рыжиков, Л.И.Рябова, Б.А.Акимов. Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического n-SnO₂ на p-Si в условиях газовой адсорбции // *Физика и Техника Полупроводников*, 2000, том 34, вып.8, стр 993-997.
6. Р.Б.Васильев, А.М.Гаськов, М.Н.Румянцева, Л.И.Рябова, Б.А.Акимов. Состояния на границе раздела и вольт-фарадные характеристики гетероструктур n-SnO₂(Ni)/p-Si в условиях газовой адсорбции // *Физика и техника полупроводников*, 35(4), 2001, с.436-438.

Труды научных конференций

1. Rumyantseva M.N., Vasiliev R.V., Kutsenok I.B., Labeau M., Gaskov A.M. Thermodynamic approach to the development of H₂S selective SnO₂ based gas sensors. *Proceedings of the 11th European Conference on Solid-State Transducers "Euroensors XI", Warsaw, 21-24 Sept. 1997, v.1, p. 503-506.*
2. R.V.Vasiliev, A.M.Gaskov, M.N.Rumyantseva, S.E.Podguzova and L.I.Ryabova. CuO-SnO₂ structures as a material for solid state gas sensors. *Proceedings of the 5-th International Workshop MSU-HTSC-V, Moscow, Russia, March 24-29, 1998, p.S-84.*
3. R.V.Vasiliev, L.I.Ryabova, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov. Electrophysical properties of diod -like SnO₂ (Me)/Si gas sensor. *Eurosensor 2000, 27-30.08.2000, Copenhagen, Denmark. Book of abstracts, p.205-206.*
4. R.V.Vasiliev, A.M.Gaskov, M.N.Rumyantseva, L.I.Ryabova. Effect of gas

- absorbtion on the interfacial states at n-SnO₂/p-Si heterojunction. 25th International Conference on the Physics of Semiconductors. September 17-22, 2000, Osaka, Japan. Abstracts Part III, p.750.
5. Р.Б.Васильев, А.С.Рыжиков. Сенсорные свойства диодов Шоттки n-SnO₂(Me)/p-Si на основе нанокристаллического диоксида олова. Труды 1 Всероссийской конференции "Химия поверхности и нанотехнология" Санкт-Петербург-Хилово 27.09 - 01.10. 1999. с71.
 6. Р.Б.Васильев, А.С.Рыжиков. Тонкопленочные гетеропереходы n-SnO₂(Me)/p-Si как газовые сенсоры. Труды Всесоюзной конференции "Функциональные материалы и структуры для сенсорных устройств" Москва, 17 - 19 ноября 1999 г., с. 63-65.