

06

Фазовый состав тонких пленок оксида олова, газочувствительных при температуре, близкой к комнатной

© О.С. Махди^{1,2}, И.В. Маляр¹, А.М. Захаревич¹, А.В. Смирнов¹,
И.В. Синёв¹, С.Б. Вениг¹

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

² Al-Muthanna University, Samawah, Iraq
E-mail: imalyar@yandex.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2016 г.

Исследован фазовый состав тонких поликристаллических пленок оксида олова на кремниевых подложках, полученных методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления и обладающих чувствительностью к парам этанола при 38°C. Было установлено, что они состоят из кристаллов SnO₂ со средним размером порядка 7 нм, покрытых нанометровым слоем аморфной фазы SnO. Также было установлено, что объемное содержание первой фазы составляет порядка 95%, а второй фазы — 5%. Проведенный расчет текстуры показал, что имеется преимущественный рост кристаллов SnO₂ вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$ перпендикулярно подложке.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44822.16630

Пленки оксида олова широко применяются для создания сенсоров газа, проявляющих чувствительность как к газам-окислителям, так и к газам-восстановителям [1–3]. Их чувствительность обусловлена захватом либо выбросом электронов с локальных энергетических уровней, индуцированных адсорбированными на поверхности частицами. Это приводит к изменению сопротивления пленки либо в результате образования обедненного слоя на границе зерен, либо в результате изменения концентрации свободных носителей заряда в объеме зерна. Таким образом, такие пленки одновременно реализуют функции рецептора и трансдюсера.

В последнее время появились работы по созданию датчиков газа, работающих при комнатной температуре или близкой к ней [4–6]. Такие

сенсоры не требуют нагревателя, что позволяет существенно снизить их энергопотребление. Как правило, снижение рабочей температуры сенсора наблюдается для пленок с малым размером зерна [7,8]. Однако до настоящего времени остаются неясными механизмы газочувствительности при низких температурах.

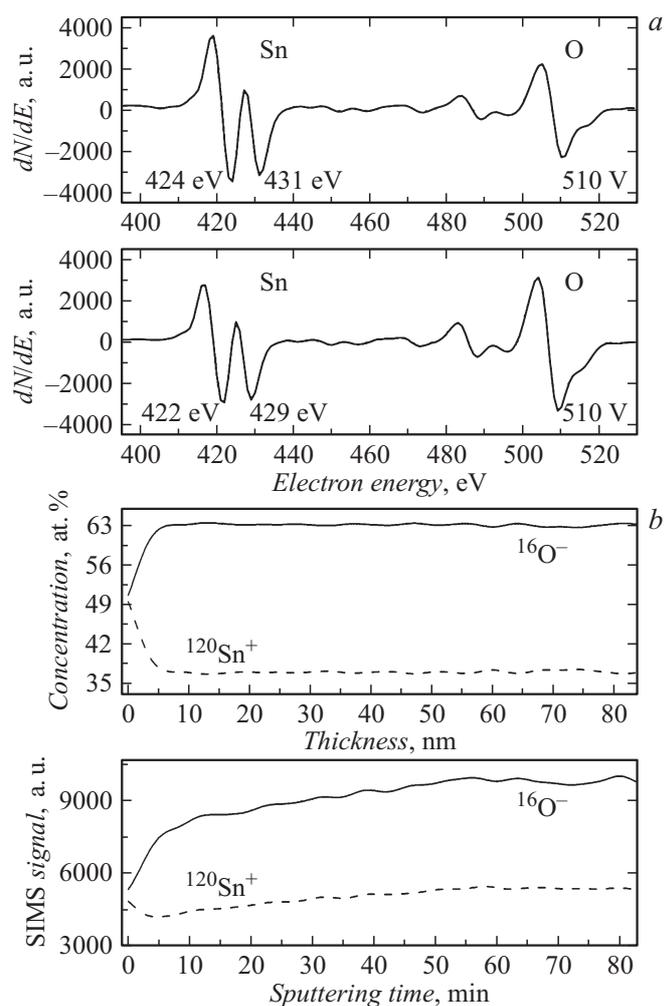
Целью данной работы является определение фазового состава пленок оксида олова, в которых газочувствительность наблюдается при температуре, близкой к комнатной.

Были исследованы поликристаллические пленки оксида олова на монокристаллических кремниевых подложках, полученные методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления мишени из SnO_2 , на которых ранее наблюдалась чувствительность к парам этанола при 38° [9].

Для измерения состава образцов использовалась приставка X-Stream (Oxford Instruments, Англия) для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) к сканирующему электронному микроскопу Mira // LMU (Tescan, Чехия) и оже-спектрометр PHI 4300 (Perkin-Elmer, США), оснащенный аргоновой ионной пушкой с дифференциальной откачкой и квадрупольным масс-анализатором для измерения масс-спектров вторичных ионов. Для измерения кристаллической структуры был использован дифрактометр Xcalibur Gemini (Oxford Diffraction, Англия).

На рисунке, *a* показаны результаты измерений состава образцов методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) с использованием ионной пушки. Если на поверхности оже-пики олова для переходов $M_5N_{45}N_{45}$ и $M_4N_{45}N_{45}$ соответствуют 424 ± 0.5 и 431 ± 0.5 eV, то в объеме — 422 ± 0.5 и 429 ± 0.5 eV соответственно. Согласно [10], положения оже-пиков олова на поверхности соответствуют связи олова в SnO , а сдвиг влево свидетельствует о наличии фазы SnO_2 . При этом можно полагать, что в объеме присутствуют оба оксида. Количественная оценка состава образца с помощью коэффициентов чувствительности также демонстрирует его изменение по толщине. Если на поверхности он приблизительно соответствует монооксиду олова SnO ($\text{Sn}:\text{O} = 49.4:50.6$ at.%), то в объеме — диоксиду олова SnO_2 ($\text{Sn}:\text{O} = 35.1:64.9$ at.%).

Измерения состава методом ЭДС показали, что молярное соотношение олова к кислороду в образцах равно 33.9 к 66.1, что приблизительно соответствует SnO_2 . Следует отметить, что метод ЭОС чувствителен к составу приповерхностного слоя толщиной 2 nm, а ЭДС в зависимости от ускоряющего напряжения определяет состав слоя толщиной



a — оже-спектры для поверхности образцов (верх) и в объеме (низ) после ионного распыления; *b* — измеренный ВИМС концентрационный профиль (низ) и обработанный концентрационный профиль (верх); *c* — дифрактограмма; *d* — обратная полюсная фигура для нормалей к поверхности образцов.

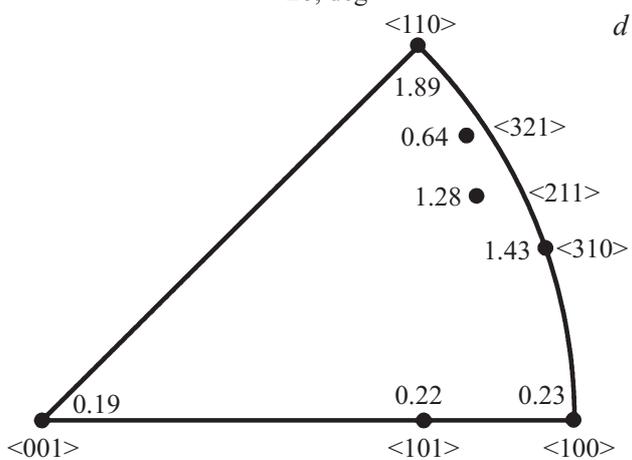
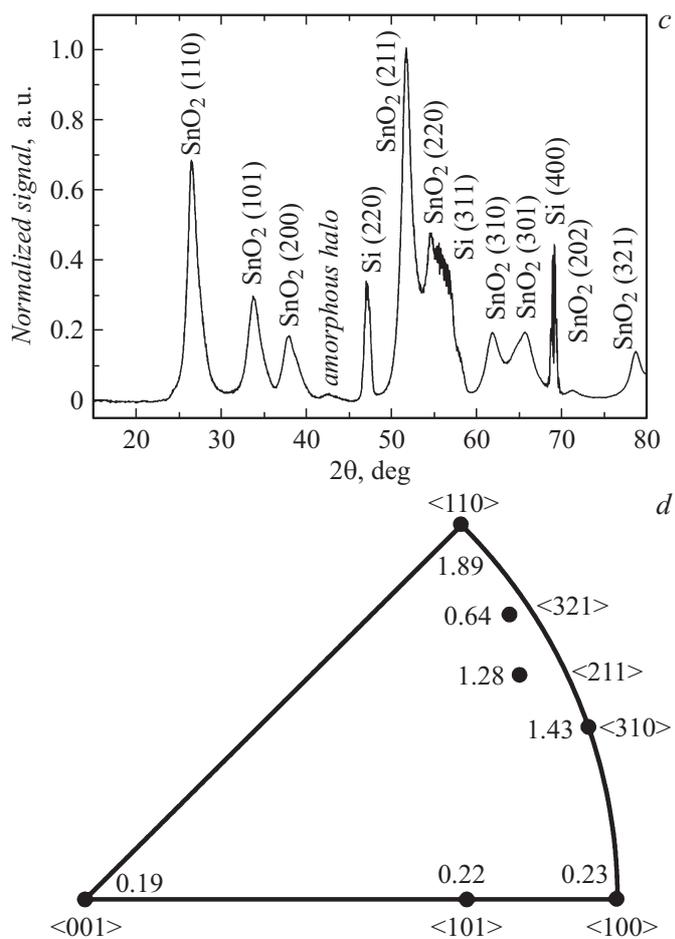


Рисунок (продолжение).

порядка микрона, т.е. в нашем случае давала состав, усредненный по толщине всей пленки. Поэтому на основании результатов ЭДС можно оценить объемные доли SnO и SnO_2 , которые составляют 5 и 95% соответственно.

Кроме того, методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) была проведена запись концентрационных профилей ^{120}Sn и ^{16}O (см. рисунок, *b*), которая также показала, что состав образцов изменяется с толщиной. При расчете концентрационных профилей считалось, что скорость распыления постоянна. С использованием данных ЭОС о составе поверхности на основании концентрационных профилей были рассчитаны изменения атомных концентраций олова и кислорода. ВИМС показала, что состав в глубине пленки соответствует $\text{Sn}:\text{O} = 35.8:64.2 \text{ at.}\%$, что коррелирует с другими данными. Также ВИМС демонстрирует, что толщина слоя монооксида олова на поверхности образцов не превышает 8 nm.

Согласно данным ВИМС и ЭОС, состав в объеме пленки отличается от стехиометрического состава диоксида олова, т.е. там присутствует фаза монооксида, что может косвенно подтверждать наличие открытых пор, поскольку наличие SnO характерно именно для поверхности.

Измерение кристаллической структуры (см. рисунок, *c*) показало, что она соответствует диоксиду олова с решеткой типа рутил, также на дифрактограмме присутствуют пики подложки — кремния. Кроме того, на спектре присутствует пик 42.75° , соответствующий рассеянию рентгеновского излучения аморфной фазой — аморфное гало. Его малая высота по сравнению с пиками кристаллической фазы свидетельствует об объемном содержании данной фазы не более 6%. Данный пик можно связать с наличием восстановленной поверхности зерен с составом SnO , что согласуется с данными ЭДС по содержанию фаз SnO и SnO_2 .

Наличие пиков монокристаллической подложки позволило оценить средний размер зерен SnO_2 по уширению их линий на дифрактограмме с учетом уширения линий за счет немонохроматичности рентгеновского источника. Усредненный размер составил около 7 nm, что коррелирует со средними значениями диаметров зерен, рассчитанными из изображений, полученных с помощью СЭМ в [9].

Проведенный анализ текстуры (см. рисунок, *d*) показал, что зерна SnO_2 в направлении нормали к поверхности обладают несколькими преимущественными кристаллографическими ориентациями: $\langle 110 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$. Согласно [1], естественными плоскостями роста кристаллов SnO_2 являются $\{110\}$, $\{101\}$ и $\{100\}$, следовательно, рассчитанная текстура указывает на неравновесные условия процесса роста пленок. Также мы предполагаем, что часть боковых граней кристаллов отличны от хорошо изученных $\{110\}$, $\{101\}$ и $\{100\}$, поскольку углы между

ними и преимущественными плоскостями роста менее 60° , в то время как зерна растут практически по нормали к поверхности. Мы предполагаем, что часть боковых граней зерен параллельны плоскости $(\bar{1}11)$, которая перпендикулярна $\{110\}$ и $\{211\}$ и характеризуется плотным расположением атомов олова.

Таким образом, было установлено, что поликристаллические пленки оксида олова, полученные магнетронным распылением и обладающие газочувствительностью к парам этанола при 38°C , состоят из нанометровых зерен. Согласно рентгеноструктурному анализу, их средний размер составляет 7 нм. Измерения состава методами ЭОС, ЭДС и ВИМС показали, что зерна состоят из диоксида олова, однако их поверхность покрыта нанометровым слоем монооксида олова. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие только одной кристаллической фазы — SnO_2 , причем образцы текстурированы — плоскости $\{220\}$, $\{211\}$ и $\{310\}$ параллельны поверхности образцов. Полагаем, что часть боковых граней зерен параллельны плоскости $(\bar{1}11)$. Таким образом, высокая чувствительность к парам этанола при низкой температуре может быть обусловлена как малым размером зерен, так и плотным расположением атомов олова на боковых гранях. Последнее также приводит к заниженному содержанию кислорода на поверхности по сравнению с объемом. Адсорбируемый на поверхности кислород не встраивается в кристалл SnO_2 , образуя аморфную фазу. Оценка содержания аморфной фазы на основании дифрактограмм показала, что она составляет не более 6%, что коррелирует с данными ЭДС по содержанию SnO . Таким образом, можно представлять, что зерна диоксида олова покрыты аморфной фазой его монооксида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-38-00633 мол_а, № 16-07-00821 и при поддержке Совета по грантам Президента РФ (СП-677.2015.4).

Список литературы

- [1] Das S., Jayaraman V. // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 66. P. 112–255.
- [2] Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X.P. // Sens. Actuators. B. 2000. V. 66. P. 225–227.
- [3] Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. // ФТП. 2001. Т. 35. С. 796–800.
- [4] Lin Q., Li Y., Yang M. // Sens. Actuators B: Chemical. 2012. Т. 173. С. 139–147.

- [5] *Manjula P., Arunkumar S., Manorama S.V.* // Sens. Actuators. B: Chem. 2011. V. 152. P. 168–175.
- [6] *Wang K., Zhao T., Lian G.* et al. // Sens. Actuators. B: Chem. 2013. V. 184. P. 33–39.
- [7] *Korotcenkov G.* Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications. V. 2: New Trends and Technologies. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] *Song K.H., Park S.J.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 1993. V. 4. N 4. P. 249–253.
- [9] *Вениг С.Б., Махди О.С., Маляр И.В.* и др. // Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Сер. Физика. 2015. Т. 15. № 4. С. 17–21.
- [10] *Sen S.K., Sen S., Bauer C.L.* // Thin Solid Films. 1981. V. 82. N 2. P. 157–164.