

07.2

Синтез и газовая чувствительность тонких пленок оксида хрома

© А.В. Алмаев, Б.О. Кушнарев[†], Е.В. Черников, В.А. Новиков

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

[†] E-mail: Kuschnaryow@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 6 июля 2020 г.

Принято к публикации 20 июля 2020 г.

Методом высокочастотного магнетронного распыления с последующим отжигом при $T = 673$ К в атмосфере воздуха синтезированы тонкие поликристаллические пленки Cr_2O_3 . Диаметр зерен в тонкой пленке Cr_2O_3 составляет $40\text{--}70$ нм, ширина запрещенной зоны 3.3 ± 0.2 эВ. Пленки Cr_2O_3 в области температур $303\text{--}473$ К демонстрируют высокие отклики на NO_2 , H_2 , пары ацетона и толуола, слабо реагируют на воздействие CH_4 и CO и характеризуются относительно слабой зависимостью сопротивления от влажности. Предложена качественная модель влияния газов на электрические свойства тонких пленок Cr_2O_3 .

Ключевые слова: оксид хрома, тонкие пленки, магнетронное распыление, газовые сенсоры.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50154.18342

Интерес к разработке газовых сенсоров на основе металлооксидных полупроводников p -типа проводимости, к которым относится Cr_2O_3 , обусловлен их низкими рабочими температурами и слабой зависимостью газочувствительных свойств от влажности [1–5]. В области низких рабочих температур $T = 423\text{--}573$ К толстые поликристаллические пленки и массивы наноструктур Cr_2O_3 характеризуются высокой чувствительностью к парам углеводородов [6,7]. Наиболее привлекательными с точки зрения быстродействия, стоимости и совмещения с микроэлектронной технологией являются сенсоры на основе тонких пленок Cr_2O_3 , полученные магнетронным распылением [8]. Разработка сенсоров на основе тонких поликристаллических пленок Cr_2O_3 с малым размером зерен r_g ограничивается отсутствием моделей сенсорного эффекта. Для решения этой проблемы в первую очередь необходимо исследовать чувствительность Cr_2O_3 к модельным газам с низкой молекулярной массой. Поэтому представленные в настоящей работе результаты посвящены синтезу тонких пленок Cr_2O_3 и исследованию их чувствительности к газам.

Тонкие пленки Cr_2O_3 были получены методом высокочастотного магнетронного распыления мишени хрома (99.97%) в кислородно-аргоновой плазме. В качестве подложки использовалась сапфировая пластина толщиной 330 мкм и диаметром 50 мм. При напылении пленок температура подложки поддерживалась на уровне комнатной. Рабочее давление и мощность установки составляли $7 \cdot 10^{-3}$ мбар и 70 Вт соответственно. Концентрация кислорода в смеси $\text{O}_2 + \text{Ar}$ была равна 56.1 ± 0.5 vol.%. Расстояние между подложкой и мишенью 70 мм. Время напыления пленки составляло 45 мин. После напыления пленка подвергалась отжигу в атмосфере воздуха при температуре 673 К в течение 3 ч. Толщина полученной пленки составляла 200 нм. На поверхности пленок Cr_2O_3 формировались платиновые контакты на расстоянии 1.8 мм.

Для исследования газочувствительных свойств пленок использовалась камера объемом 950 см³, через которую прокачивалась смесь чистого сухого воздуха и целевого газа. Концентрация целевого газа в смеси задавалась при помощи генератора газовых смесей. Чистый сухой воздух генерировался при помощи специальной установки. Суммарный поток газовой смеси через камеру составлял 1000 см³/мин. Концентрации паров ацетона, толуола и высокая влажность задавались барботированием. Измерение временных зависимостей сопротивления и вольт-амперных характеристик (ВАХ) при различных условиях осуществлялось источником-измерителем Keithley 2636A. Нагрев образцов проводился при помощи нагревательного столика, встроенного в камеру. Смещение, подаваемое на структуры при измерении временных зависимостей сопротивления, составляло 5 В.

Пленка Cr_2O_3 без отжига имела зеленоватый оттенок. После отжига пленка становилась прозрачной. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что поверхность пленок представлена зернами сферической формы с размером $40\text{--}70$ нм. Рентгенодифракционный анализ (РДА) пленок без отжига показал наличие рефлексов, соответствующих кристаллографическим плоскостям Cr_2O_3 (113), (202), (312), (226) и (416). Для отожженных образцов на РДА-спектрах дополнительные пики не появляются, но обнаруживается незначительное повышение интенсивности наблюдаемых пиков. С помощью оптических измерений оценена ширина запрещенной зоны пленок Cr_2O_3 $E_g = 3.3 \pm 0.2$ эВ, что совпадает с опубликованными результатами [9].

Удельное электрическое сопротивление ρ пленок при $T = 303$ К в атмосфере сухого чистого воздуха составляет $(4.7\text{--}7.7) \cdot 10^4$ Ом·см. Полученное значение соответствует литературным данным [10]. Анализ зависимостей $\ln \rho$ от $10^3/T$ в области температур от 303 до 473 К позволил определить энергию активации $\Delta E \approx 1$ эВ, которая, вероятно, обусловлена наличием

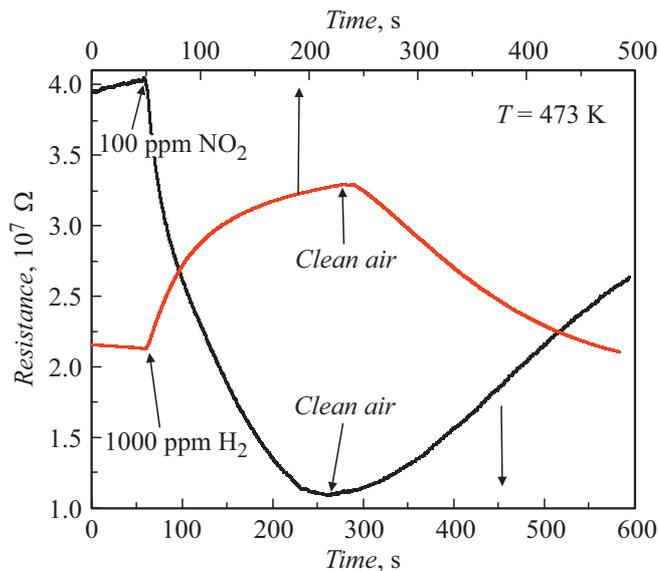


Рис. 1. Временные зависимости сопротивления тонких пленок Cr_2O_3 при воздействии H_2 и NO_2 .

акцепторного уровня вакансий Cr в запрещенной зоне Cr_2O_3 [11]. Воздействие CO , CH_4 и H_2 , а также паров углеводородов приводит к возрастанию сопротивления пленок (рис. 1). После воздействия CO , CH_4 и H_2 в области температур 303–473 К сопротивление сенсоров восстанавливается до начального уровня в атмосфере сухого чистого воздуха (R_0). При воздействии NO_2 , который является окислительным газом, сопротивление пленок обратимо уменьшается (рис. 1). Такое поведение сопротивления при воздействии газов характерно для металлооксидов p -типа. После воздействия NO_2 и паров углеводородов сопротивление Cr_2O_3 не восстанавливается до начального уровня. Хемосорбированные молекулы NO_2 и продукты диссоциативной адсорбции паров углеводородов характеризуются высокой энергией связи с поверхностью полупроводника, и для их десорбции необходимы высокие температуры. Кривые на рис. 1 получены для образцов из одной пластины, различия R_0 обусловлены несовершенством технологии.

Температурные зависимости отклика пленок Cr_2O_3 на различные газы представлены на рис. 2. Откликом на восстановительные газы считали отношение

$$[(R_{r.g.} - R_0)/R_0] \cdot 100\%,$$

где $R_{r.g.}$ — стационарное сопротивление пленки Cr_2O_3 при воздействии восстановительного газа ($r.g.$), а откликом на NO_2 — отношение

$$[(R_0 - R_{\text{NO}_2})/R_0] \cdot 100\%,$$

где R_{NO_2} — стационарное сопротивление пленки Cr_2O_3 при воздействии двуоксида азота. Образцы демонстрируют высокие отклики на воздействие 1000 ppm H_2 и 100 ppm NO_2 уже при $T = 303$ К. С повышением T

отклик на эти газы возрастает. При воздействии CH_4 и CO отклики значительно ниже в выбранной области рабочих температур и характеризуются максимумом при $T = 423$ К. Значительное возрастание сопротивления Cr_2O_3 при воздействии паров ацетона и толуола проявляется начиная с $T = 373$ К. С повышением T от 373 до 473 К отклик на воздух с $RH = 85\%$ (RH — относительная влажность), определенный так же, как при воздействии восстановительных газов, увеличивается с 7 до 35%. $RH = 85\%$ соответствует концентрации молекул H_2O , равной 24 900 ppm.

ВАХ тонких пленок Cr_2O_3 линейна в широком диапазоне напряжений от 0 до 200 В. При воздействии газов изменяется наклон ВАХ за счет изменения сопротивления пленок без проявления каких-либо особенностей. С использованием значения относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = 11.9$ –13.3 и концентрации дырок в Cr_2O_3 $p = 10^{17}$ – 10^{18} cm^{-3} [12] была проведена оценка дебаевской длины L_D . Полученное значение $L_D \approx 6$ –20 nm сравнимо с r_g . Следовательно, модель сенсорного эффекта в металлооксиде p -типа [12], основанная на модуляции изгиба энергетических зон на границе зерен при воздействии газов, не подходит для описания результатов. Модель сенсорного эффекта для пленок SnO_2 , полупроводника n -типа, при $r_g < L_D$ развита в работах [13–15]. Показано, что проводимость в пленках имеет полупроводниковый характер, а отклик равен отношению концентраций основных носителей заряда при воздействии газа и в чистом воздухе.

По аналогии с работой [12] предполагается, что в бескислородной среде пленки Cr_2O_3 характеризуются высоким сопротивлением. При помещении пленки в атмосферу воздуха молекулы кислорода хемосорбируются на ее поверхности, локализуются на адсорбционных центрах и ведут себя как ловушки электронов. Хемосорбция кислорода приводит к формированию энергетического

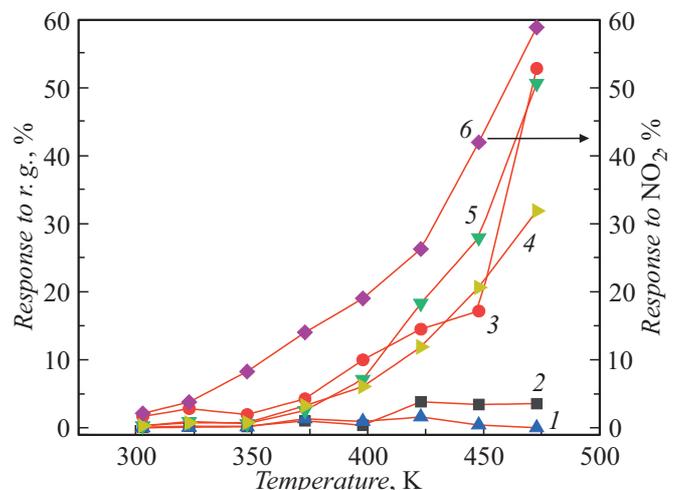


Рис. 2. Температурные зависимости отклика тонких пленок Cr_2O_3 на воздействие 100 ppm CO (1), 1000 ppm CH_4 (2), 1000 ppm H_2 (3), 954 ppm паров толуола (4), 1640 ppm паров ацетона (5) и 100 ppm NO_2 (6).

уровня E_{iO_2} в запрещенной зоне Cr_2O_3 . При захвате электрона на этот уровень в валентной зоне полупроводника появляется свободная дырка, в результате чего падает сопротивление пленки.

При появлении восстановительных газов происходит взаимодействие их молекул с хемосорбированным кислородом, в результате чего захваченные кислородом электроны возвращаются в полупроводник, где происходит рекомбинация носителей заряда, и сопротивление образцов возрастает. Cr_2O_3 обладает высокой каталитической активностью по отношению к углеводородам [16], что способствует их диссоциации на поверхности пленки. Образовавшиеся осколки молекул ацетона и толуола взаимодействуют с хемосорбированным кислородом, что приводит к возрастанию сопротивления.

Взаимодействие NO_2 с поверхностью полупроводника может проходить как с участием ранее хемосорбированного кислорода (реакция замещения хемосорбированного кислорода нитрит-ионами NO_2^-), так и непосредственно на свободных центрах адсорбции [17]. Хемосорбированные молекулы двуокиси азота, так же как и кислорода, формируют уровень ловушек для электронов в запрещенной зоне Cr_2O_3 (E_{iNO_2}). Следует отметить, что для эффективного изменения сопротивления при адсорбции NO_2 должно выполняться условие $E_{iO_2} - E_v > E_{iNO_2} - E_v$, где E_v — потолок валентной зоны Cr_2O_3 .

Для разработки количественной модели сенсорного эффекта тонких пленок Cr_2O_3 с $r_g < L_D$ необходимо проведение дальнейших исследований. Из проведенных исследований следует перспективность использования тонких пленок Cr_2O_3 для разработки газовых сенсоров NO_2 , H_2 и паров углеводородов, отличающихся низкими рабочими температурами и слабой зависимостью свойств от влажности окружающей среды.

Таким образом, методом высокочастотного магнетронного распыления мишени Cr в кислородно-аргоновой плазме с последующим отжигом в атмосфере воздуха при $T = 673$ К в течение 3 h были сформированы тонкие поликристаллические пленки Cr_2O_3 толщиной 200 nm. Поликристаллическая структура и соответствие пленок Cr_2O_3 подтверждаются данными РДА. Диаметр зерен в пленке Cr_2O_3 составляет 40–70 nm, $E_g = 3.3 \pm 0.2$ eV, удельное сопротивление при $T = 303$ К в атмосфере сухого чистого воздуха равно $(4.7-7.7) \cdot 10^4 \Omega \cdot cm$. Пленки Cr_2O_3 в области рабочих температур 303–473 К демонстрируют высокие отклики на NO_2 , H_2 , пары ацетона и толуола, характеризуются относительно слабой зависимостью сопротивления от влажности, слабо реагируют на воздействие CH_4 и CO. ВАХ структур является линейной, и при воздействии газов изменяется только ее наклон. Проводимость в полученных пленках имеет полупроводниковый характер. Предложена качественная модель влияния газов на электрические свойства тонких пленок Cr_2O_3 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kamble V.B., Umarji A.M. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 8167–8176. DOI: 10.1039/C3TC31830C
- [2] Kim H., Lee J. // Sensors Actuators B. 2014. V. 192. P. 607–627. DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005
- [3] Абдуллин Х.А., Жумагулов С.К., Исмаилова Г.А., Калкозова Ж.К., Кудряшов В.В., Серикканов А.С. // ЖТФ. 2020. Т. 90. В. 7. С. 1184–1188.
- [4] Kim T.-H., Yoon J.-W., Kang Y.-C., Abdel-Hady F., Wazzan A.A., Lee J.-H. // Sensors Actuators B. 2017. V. 240. P. 1049–1057. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.098>
- [5] Suhail M.H., Adehmesh I.K., Kareem S.M.A., Tahir D.A., Abdullah O.Gh. // Trans. Electr. Electron. Mater. 2020. V. 21. P. 355–365. <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00182-3>
- [6] Kohli N., Singh O., Singh R.C. // Sensors Actuators B. 2011. V. 158. P. 259–264. DOI: 10.1039/C3TC31830C
- [7] Liu H., Du X., Xing X., Wang G., Qiao Z. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 865–867. DOI: 10.1039/C1CC16341H
- [8] Oros C., Wisitsoraat A., Limsuwan P., Horpathum M., Pathanasattakul V. // Adv. Mater. Res. 2008. V. 55–57. P. 285–288. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.55-57.285
- [9] Abdullah M.M., Rajab F.M., Al-Abbas S.M. // AIP Adv. 2014. V. 4. P. 027121. DOI: 10.1063/1.4867012
- [10] Mahmood A., Street M., Echtenkamp W., Kwan C.P., Bird J.P., Binek C. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 044401. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.044401
- [11] Lebreau F., Islam M.M., Diawara B., Marcus J.P. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 18133–18145. DOI: 10.1021/jp5039943
- [12] Barsan N., Simion C., Heine T., Pokhrel S., Weimar U. // J. Electroceram. 2010. V. 25. P. 11–19. DOI: 10.1007/s10832-009-9583-x
- [13] Кожушнер М.А., Боднева В.Л., Трахтенберг Л.И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 8. С. 1397–1404.
- [14] Кожушнер М.А., Боднева В.Л., Бельшева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Paltiel Y., Спиридонова Е.Ю., Трахтенберг Л.И. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 3. С. 533–538.
- [15] Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 75–80.
- [16] Yim S.D., Chang K.-H., Nam I.-S. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 139. P. 173–180. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80195-6
- [17] Бадалян С.М., Алиханян А.С., Румянцева М.Н., Николаев С.А., Марикуца А.В., Смирнов В.В., Гасксов А.М. // Неорган. материалы. 2010. В. 46. № 3. С. 278–283.