

7. Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Сучкова Н. Ю. Структура комплексов, ответственных за радиационно-стимулированное разупрочнение монокристаллов кремния // Физика твердого тела 2006. Т. 48. № 2. С. 262–265.

8. Sumino K. Interaction of dislocation with impurities and influence on the mechanical properties of silicon crystals // Defects Semiconductors. Symp. Boston. Mass. Nov. 1982. N.Y. 1983. P. 307–321.

9. Вигдорович В. Н., Крюков В. Л., Фурманов Г. П. Взаимосвязь диффузии золота и преципитации кислорода в кремнии // Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 359–363.

10. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Петров В. В. Влияние примесей III и IV групп периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 4. С. 297–300.

11. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Просолович В. С. Микротвердость слоев кремния, выращенных методом жидкофазной эпитаксии // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1159–1163.

12. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Просолович В. С. Механизм влияния Nd на прочностные характеристики монокристаллов кремния // Перспективные материалы. 2007. № 7. С. 31–34.

## СТРУКТУРА И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ SnO<sub>2</sub>, СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

С. Л. Прокопьев, А. И. Кожевко, С. А. Барташевич, П. И. Гайдук

*Белорусский государственный университет,  
st-prokopyev@yandex.ru, gaiduk@bsu.by*

### ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры на основе слоев SnO<sub>2</sub> широко используются для детектирования широкого круга примесей, присутствующих в воздухе, в том числе представляющих опасность для здоровья. В частности, такими примесями являются ацетон (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), метан (CH<sub>4</sub>), монооксиды азота (NO), углерода (CO – угарный газ) и ряд других [1–4].

Повышение чувствительности сенсорных слоев к детектируемым газам является актуальной задачей при разработке газовых сенсоров. В свою очередь, чувствительность напрямую связана с проводимостью сенсорного слоя, изменение которой в присутствии детектируемого газа обусловлено реакциями адсорбции и десорбции молекул газа, протекающими в основном в приповерхностной области сенсорного слоя [1, 5]. Очевидно, в этом случае на большей глубине проявляется эффект шунтирования полезного сигнала, что вызывает уменьшение чувствительности. Сенсорные слои, сформированные в виде толстых (~1 мкм) пленок, обладают заметным шунтирующим свойством, затрудняющим их применение по мере уменьшения концентрации детектируемых примесей в атмосфере. В качестве одного из вариантов подавления шунтирования полезного сигнала является уменьшение толщины сенсорных слоев. Так, в работах [6, 7] проводились исследования тонких сенсорных слоев (до 150–250 нм). В этом случае повышение чувствительности происходит за счет увеличения полезной площади поверхности сенсорного слоя по отношению к его объему. Однако уменьшение толщины сенсорного слоя приводит к снижению его механической прочности и сокращению срока службы газового сенсора в целом [6, 8, 9]. При этом высокие рабочие температуры газовых сенсоров (около 400 °С) и продолжи-

тельная работа в режиме термоциклирования существенно ускоряют растрескивание сенсорного слоя и ухудшение сенсорных свойств (т. е. уменьшение полезного сигнала). В данном случае альтернативным решением представляется формирование сенсорных слоев переменного по толщине состава. Мы полагаем, что слои переменного состава обладают большей устойчивостью к термоциклированию и при этом могут эффективно применяться в качестве сенсорных слоев. В настоящей работе исследуется структура и сенсорные свойства слоев переменного состава ( $\text{SiO}_2+\text{SnO}_2$ ) в сравнении со слоями постоянного состава ( $\text{SnO}_2$ ) той же толщины непосредственно после проведения магнетронного распыления и после стабилизирующей термической обработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных использовались подложки термически окисленного (001)-Si. Толщина термического  $\text{SiO}_2$  составляла 500 нм. Далее на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  методом реактивного магнетронного распыления осаждался слой  $\text{SnO}_2$  толщиной ~ 100 нм при температуре подложки 200 °С (структура «С1»). Для сравнения свойств сенсорных слоев постоянного и переменного состава формировался ряд структур путем последовательного осаждения 3 слоев ( $\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$ ) на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Соотношение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  различалось от слоя к слою. Так, концентрация  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  в 1 слое (в последовательности осаждения) составляла 60 % и 40 %, во 2 слое – 30 % и 70 %, в 3 слое – 10 % и 90 % соответственно. Толщина каждого слоя составляла 30 нм. На последнем этапе осаждался тонкий слой чистого  $\text{SnO}_2$  толщиной 3–8 нм. Для изучения влияния температуры подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при магнетронном распылении на сенсорные свойства создаваемых структур осаждение указанных слоев ( $\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$ ) проводилось при различных температурах подложки: при нагреве до 200 °С (структура «С2») и без нагрева (структура «С3»).

Для проведения измерений чувствительности на поверхность всех структур («С1» – «С3») наносились Pt контакты. Выбор Pt обусловлен ее высокой стабильностью при температурах до 900 °С. Для улучшения чувствительности структур к исследуемым газам, т. е. для увеличения полезного сигнала от сенсорных слоев, контакты Pt создавались в виде встречно-штыревой структуры с толщиной электродов ~ 0.3 мкм.

Для стабилизации чувствительности сенсорных слоев структуры «С1» – «С3» подвергались термической обработке на воздухе при температуре 550 °С в течение 1 часа.

Структура пленок после выращивания и после термообработки исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) с использованием микроскопа ЭМ-125, работающего при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для ПЭМ и ПЭД исследований препарировались в виде тонких пленок в поперечной геометрии с использованием ионного травления.

В качестве исследуемых газов для изучения сенсорных свойств структур «С1» – «С3» выбирались метан ( $\text{CH}_4$ ) и изобутан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) концентрацией 10 000 ppm. Сенсорные свойства структур «С1» – «С3» к указанным газам исследовались в измерительной ячейке при температуре  $(400 \pm 3)$  °С. Устройство измерительной ячейки и способ получения газов необходимой концентрации подробно описаны в [10]. Для повышения точности измерения чувствительности сенсорных слоев проводился трехкратный попеременный напуск исследуемого газа известной концентрации и

осушенного воздуха для очистки сенсорного слоя от молекул газа, адсорбированных на его поверхности. Интервал между моментами напуска газа составлял 10 мин. Определение чувствительности структур к метану и изобутану проводилось по изменению сопротивления сенсорного слоя. Сопротивление регистрировалось вольтметром В7-34А. По результатам измерений сопротивления чувствительность  $S_R$  сенсорных слоев к метану и изобутану определялась по формуле  $S_R = R_a/R_g$ , где  $R_a$  – сопротивление сенсорного слоя на воздухе, а  $R_g$  – сопротивление сенсорного слоя в присутствии исследуемого газа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены светлопольные ПЭМ микрофотографии поперечного сечения структур «С1» (рис. 1, а) и «С2» (рис. 1, б). Из рисунков видно, что выращенные слои  $\text{SnO}_2$  и  $(\text{SiO}_2+\text{SnO}_2)$  – хорошего структурного качества.

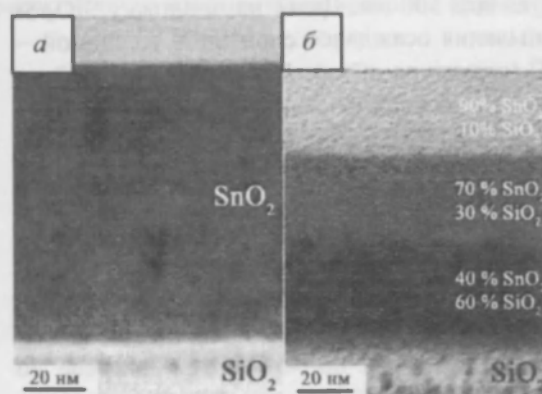


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения структур, сформированных реактивным магнетронным распылением при температуре 200 °С: а – структура «С1»; б – структура «С2»

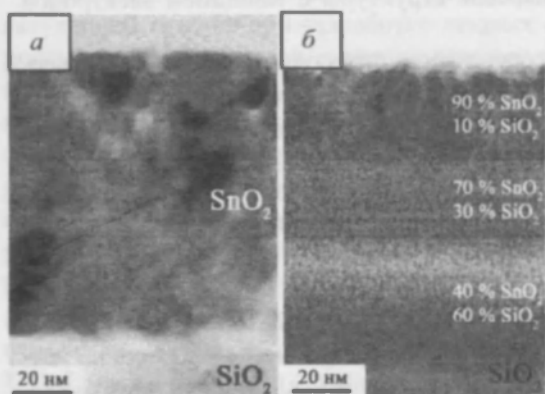


Рис. 2. Микрофотографии поперечного сечения структур, подверженных термообработке при температуре 550 °С в течение 60 мин на воздухе: а – структура «С1», б – структура «С2»

Рельеф поверхности достаточно однороден по высоте. Картины ПЭД (не показано) от обеих структур имеют вид диффузных концентрических колец, что свидетельствует о том, что слои  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2+\text{SnO}_2$ , сформированные магнетронным распылением при температуре подложки 200 °С, являются аморфными.

На рисунке 2 представлены светлопольные ПЭМ микрофотографии поперечного сечения структур «С1» и «С2», подверженных термообработке на воздухе при 550 °С в течение 1 часа. Как видно из рис. 2, после термообработки в слоях  $\text{SnO}_2$  и  $(\text{SiO}_2+\text{SnO}_2)$  происходит формирование поликристаллической фазы по всей глубине слоя  $\text{SnO}_2$  (рис. 2, а).

В свою очередь, термообработка структуры «С2» при тех же условиях приводит к наиболее интенсивному формированию поликристаллической фазы на глубине до ~30 нм (рис. 2, б). Картины ПЭД от обеих структур имеют вид концентрических колец, что также однозначно свидетельствует о существовании поликристаллической фазы  $\text{SnO}_2$  в приповерхностном слое. По-видимому, интенсивное формирование поликристаллической фазы в структурах «С1» и «С2» может

быть вызвано объединением (коалесценцией) малых зерен в слоях  $\text{SnO}_2$  и  $90\% \text{SnO}_2 + 10\% \text{SiO}_2$ .

На рисунке 3 представлены ПЭМ микрофотографии в поперечном сечении, полученные от структуры «С3», сформированной магнетронным распылением без нагрева (рис. 3, а) и впоследствии отожженной при температуре  $550^\circ\text{C}$  на воздухе (рис. 3, б).

Картины ПЭД от структуры «С3» после магнетронного распыления и после термообработки подобны соответствующим картинам ПЭД от структуры «С2». Термообработка структуры «С3» при тех же условиях, что и структуры «С2», приводит к наиболее интенсивному формированию поликристаллической фазы в верхних слоях  $\text{SnO}_2$  и  $10\% \text{SiO}_2 + 90\% \text{SnO}_2$  на глубине до  $\sim 30$  нм (рис. 3, б). Вместе с тем следует отметить, что при термообработке структуры «С3» формируется более развитый рельеф поверхности (рис. 3, б), чем в случае структуры «С2» (рис. 2, б). Это, по-видимому, является следствием различия рельефа поверхности структур «С2» и «С3», выращенных при различных температурах (рис. 1, б и 3, а).

На рисунке 4 представлены графики зависимости коэффициента чувствительности  $S_R$  для структур «С1» – «С3» к метану (рис. 4, а) и изобутану (рис. 4, б) от коли-

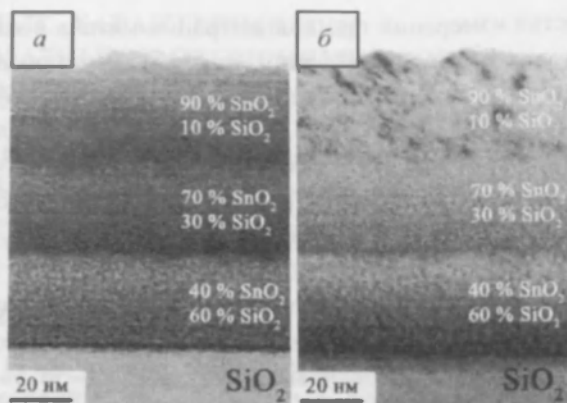


Рис. 3. Микрофотографии поперечного сечения структуры «С3»: а – сформированной реактивным магнетронным распылением без нагрева подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ; б – подверженной термообработке при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 60 мин на воздухе

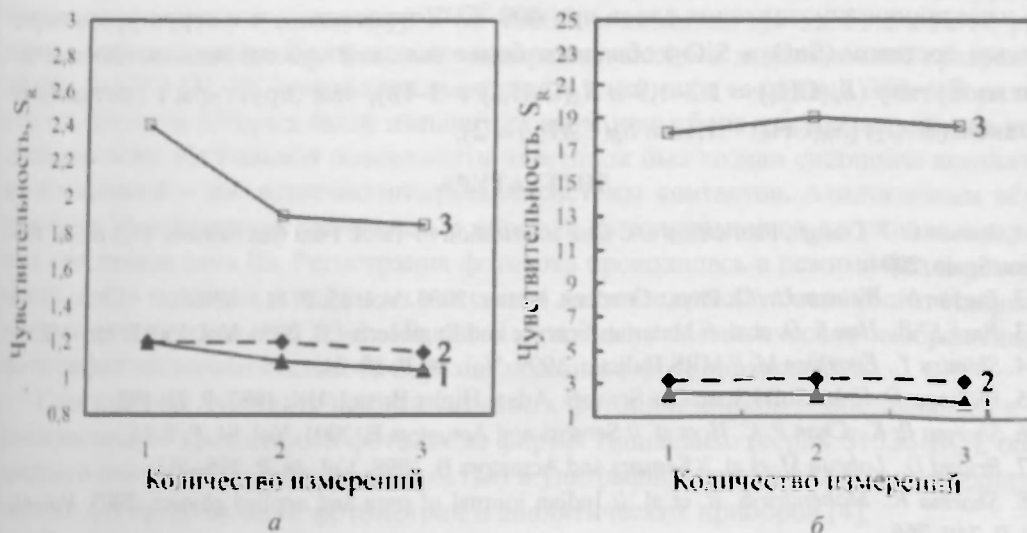


Рис. 4. Зависимость чувствительности  $S_R$  к метану (а) и изобутану (б) для структур «С1», «С2» и «С3» от количества измерений

чества измерений при концентрации метана и изобутана, равной 10000 ppm. Под количеством измерений понимается количество последовательных циклов напуска газа и воздуха в измерительную ячейку и определение  $\bar{S}_R$  для каждого из циклов. Количество измерений, равное 1, 2, 3, соответствует длительности эксперимента 10, 20, 30 мин, соответственно. Наиболее стабильное значение чувствительности  $S_R$  рассчитывалось по данным последнего (третьего) напуска газа (воздуха). Из рис. 4 видно, что чувствительность к метану и изобутану у структуры «С1» составляет  $S_{R1}(\text{CH}_4) = 1,13$  и  $S_{R1}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 2$ . Для структуры «С2» –  $\bar{S}_{R2}(\text{CH}_4) = 1,2$  и  $S_{R2}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 3$ . В свою очередь, для структуры «С3» соответствующие значения чувствительности равны  $S_{R3}(\text{CH}_4) = 1,9$  и  $S_{R3}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 18$ . Сравнительный анализ  $S_R$  позволяет отметить, что чувствительность всех исследованных структур «С1» – «С3» к изобутану выше соответствующей чувствительности к метану. Также чувствительность структур «С2» и «С3» превышает аналогичное значение чувствительности для структуры «С1», что, вероятно, связано с присутствием в структурах «2» и «3» слоев переменного состава  $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ , способствующих, благодаря  $\text{SiO}_2$ , подавлению шумирования полезного сигнала на глубине. Вместе с тем структура «С3», сформированная магнетронным распылением на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  без нагрева, обладает наибольшей чувствительностью к метану и изобутану, что, вероятно, связано с наибольшей неоднородностью рельефа поверхности у этой структуры по сравнению с другими (рис. 1, а, б и 3, а).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено магнетронное осаждение тонких пленок сенсорных структур на основе оксида олова постоянного ( $\text{SnO}_2$ ) и переменного ( $\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$ ) состава на подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при 200 °С и без нагрева. Структура слоев исследована с помощью ПЭМ и ПЭД.

Исследование чувствительности слоев  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$  к метану и изобутану, содержащимся в атмосферном воздухе в концентрации 10 000 ppm, проводилось путем измерения сопротивления слоев при 400 °С. Установлено, что структуры с переменным составом ( $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) обладают более высокой чувствительностью к метану и изобутану ( $S_R(\text{CH}_4) = 1,2-1,9$  и  $S_R(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 3-18$ ), чем структуры с постоянным составом ( $\text{SnO}_2$ ) ( $S_R(\text{CH}_4) = 1,13$  и  $S_R(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 2$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ivanov P. T.* Design, Fabrication and Characterization of Thick Film Gas Sensors. PhD thesis. Taragona, Spain. 2004.
2. *Barsan N., Weimar U.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 813–839.
3. *Park K. B., Han S. D.* et al. // Materials Science and Engineering B. 2006. Vol. 130. P. 158–162.
4. *Shimizu Y., Egashira M.* // MRS Bulletin. 1999. Vol. 24. P. 18–24.
5. *Williams D. E.* In: Solid State Gas Sensors. Adam Higler Bristol. UK. 1987. P. 71–123.
6. *Sharma R. K., Chan P. C. H.* et al. // Sensors and Actuators B. 2001. Vol. 81. P. 9–16.
7. *Briand D., Labeau M.* et al. // Sensors and Actuators B. 1998. Vol. 48. P. 395–402.
8. *Sharma R., Mahendra S. R.* et al. // Indian journal of pure and applied physics. 2003. Vol. 41. № 10. P. 749–766.
9. *Nelli P., Faglia G.* et al. // Thin Solid Films. 2000. Vol. 371. № 1–2. P. 249–253.
10. *Гайдук П. И., Кожевко А. Н.* и др. // Электроника-инфо. 2008. № 2. С. 54–57.