

УДК 533.9.02/.924 : 539.23

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ВОДОРОДУ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОВЕРХНОСТНО ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМОЙ ПЛАТИНЫ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ И ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА

А.Н. Шатохин, Ф.Н. Путилин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов

(кафедра лазерной химии, кафедра неорганической химии; e-mail: *shatokhin@laser.chem.msu.ru, roumiantseva@inorg.chem.msu.ru)

Исследовано влияние структуры и зарядового состава лазерной плазмы Pt при поверхностном легировании тонких пленок SnO₂ на их резистивную газочувствительность к водороду. Структура и зарядовый состав плазмы изменялись в зависимости от величины и полярности потенциала (U_D) неоднородного электростатического поля, создаваемого между мишенью и пластинами диафрагмы, расположенной в вакуумной камере вне зоны разлета плазмы при воздействии излучения Kr-F-лазера на платиновую мишень. Легирование при $U_D > 0$ вызывает увеличение газочувствительности пленок SnO₂ в несколько раз большее, чем легирование квазинейтральной плазмой ($U_D = 0$). Пленки, легированные при $U_D < 0$ с оптимальными по максимуму газочувствительности поверхностными концентрациями Pt, оказываются нечувствительными к изменению состава газовой фазы в температурном диапазоне 50–600°C.

Ключевые слова: резистивная газочувствительность, тонкие пленки, диоксид олова, платина, лазерная плазма, электрическое поле.

Импульсный лазерный синтез давно используют для создания тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников, термоэлектрических и полупроводниковых материалов, сравнимых по характеристикам с образцами, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии [1–3]. Этот метод имеет ряд важных преимуществ: возможность получения пленок веществ с небольшими значениями давления паров насыщения, увеличение импульсной скорости осаждения материалов при низкой температуре подложки, препятствующей увеличению размеров кристаллитов, возможность точного управления концентрацией осаждаемых материалов. Целенаправленное использование лазерной плазмы для синтеза пленок с заданными функциональными свойствами требует проведения исследований зарядового состава и энергетических характеристик частиц плазмы, образующихся при воздействии на вещество лазерного излучения, и их влияния на структуру и свойства синтезируемых пленок [4, 5, 7].

Полупроводниковые оксиды металлов (SnO₂, ZnO, In₂O₃, WO₃) наряду со многими уникальными оптоэлектронными свойствами обладают высокой реакционной способностью поверхности, каталитической активностью и высокой чувствительностью электрофи-

зических свойств к составу газовой фазы. С этим связано их использование в качестве активных элементов химических газовых сенсоров, систем оповещения и других устройств газового контроля [6–8]. Чувствительность оксидных пленок к природе и концентрации адсорбированных молекул во многом зависит от их микроструктуры и морфологии. Значительная величина удельной поверхности нанокристаллических материалов в условиях изменения внешних параметров может вызывать процессы рекристаллизации, влияющей на изменение электрофизических и сенсорных свойств. Один из методов стабилизации микроструктуры заключается в усложнении материала, т.е. переходе от простых нанокристаллических оксидов металлов к сложным гетерогенным материалам. Выбор материалов и условий синтеза таких структур предусматривает отсутствие химического взаимодействия компонентов, приводящего к образованию твердых растворов или химических соединений в интервале рабочих температур. Этого можно добиться путем модификации поверхности оксидов, например, поверхностным легированием металлами платиновой группы, которые могут влиять также на электронные и каталитические свойства оксидов. Физические методы легирования тонких пленок: маг-

нетронное распыление, ионная и лазеро-плазменная имплантация и осаждение [2], приводят к неоднородному распределению легирующей примеси преимущественно на поверхности материала. При этом величину концентрации добавок контролировать сложно вследствие увеличения влияния поверхностных эффектов на процессы агломерации и диффузии самих добавок.

Цель работы – исследование влияния структуры и зарядового состава лазерной плазмы Pt при поверхностном легировании тонких пленок диоксида олова на их электрофизические характеристики, определяющие газочувствительность к водороду.

Экспериментальная часть

Схема экспериментального комплекса и основные устройства (ксимерный импульсный Kr–F-лазер, вакуумная камера и оптическая система, фокусирующая излучение лазера на мишенях) подробно описаны в работах [8–10], приборы и методика зондовых измерений энергетических характеристик заряженных частиц плазмы в [7, 10]. В качестве мишеней использовались пластины из олова диаметром 10 мм и толщиной 3 мм и платины (10×10×1 мм). Степень чистоты металлов составляла 99,9999%. Давление в вакуумной камере во время проведения экспериментов поддерживали на уровне $p = 10^{-3}$ Па. Диэлектрические подложки для нанесения на них металлов из лазерной плазмы располагались параллельно мишени на расстоянии ~40 мм.

Синтез пленок SnO₂(Pt) проводили в три стадии. На первой стадии металлические пленки олова толщиной $d = 80 \pm 5$ нм осаждали через маску 4×8 мм на подложки методом лазерной абляции в вакууме из квазинейтральной плазмы. На второй стадии полученные пленки окислялись в синтетическом воздухе в температурно-временном цикле: 160°C (6 ч), 300°C (6 ч), 500°C (17 ч). На третьей стадии пленки SnO₂ поверхностно легировали платиной методом лазерной абляции плазмой различной структуры и зарядового состава.

Для управления структурой и зарядовым составом лазерной плазмы платины между мишенью и подложкой с пленкой SnO₂ помещались перпендикулярно друг другу и направлению распространения плазмы (вне зоны ее разлета) пластины электростатической диафрагмы. На пластины от источника стабилизированного напряжения подавали положительный или отрицательный потенциал относительно заземленной мишени. Величину потенциалов (U_D) выбирали из эк-

спериментально определенных значений ниже порога электрического пробоя плазмы (–70 В; +70 В). На рис. 1 приведены регистрируемые нейтральным сеточным зондом [7] значения напряжения, создаваемые потоками заряженных частиц плазмы. Зонд помещали в том же месте, где были расположены подложки. Положительным потенциалом электроны режектировались из плазменного факела, увеличивая нескомпенсированный электронами ионный ток (рис. 1, кривая 1), при отрицательном – внедрялись в ее внутренние области из внешних (рис. 1, кривая 3), изменяя первоначальную структуру квазинейтральной лазерной плазмы (рис. 1, кривая 2) [7, 10].

Было проведено легирование нескольких серий пленок SnO₂. В сериях 1(Pt) и 2(Pt) при фиксированной плотности энергии лазерного импульса на мишени $J = 25$ Дж/см²: 1(Pt) – квазинейтральной плазмой ($U_D(0)$), 2(Pt) – при положительном потенциале на диафрагме ($U_D(+)$). Для определения по максимуму газочувствительности оптимальных поверхностных концентраций количество плазменных импульсов варьировалось от 40 до 1250, что соответствовало изменению поверхностных концентраций от $\sim 6 \cdot 10^{14}$ ат/см² до $\sim 2,5 \cdot 10^{16}$ ат/см² [8–11]. В серии 3(Pt) для найденных в предыдущих сериях оптимальных концентраций легирование проводилось при отрицательном потенциале на диафрагме ($U_D(-)$).

Пленки сканировались атомно-силовым микроскопом “MDT Solver” после проведения нескольких циклов исследований газочувствительности с изменением температуры от 50 до 400°C. Полученные пленки характеризуются двумерной пористой струк-

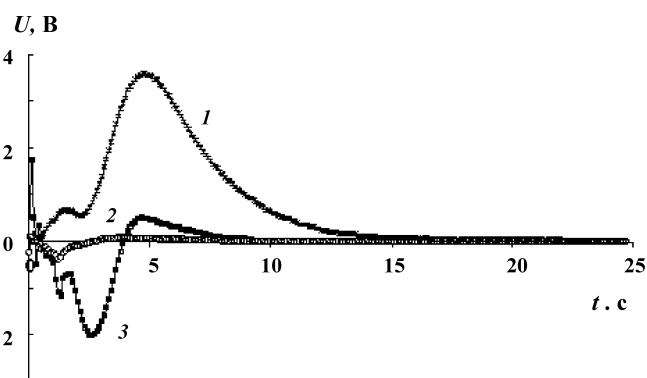


Рис. 1. Сигналы с нейтрального зонда в лазерной плазме платины для потенциалов различной полярностей и величины на пластинах управляющей диафрагмы: 1 – $U_D = +70$ В ($U_D(+)$); 2 – $U_D = 0$ В ($U_D(0)$, квазинейтральная плазма); 3 – $U_D = -70$ В ($U_D(-)$); плотность потока энергии излучения на платиновой мишени $J = 25$ Дж/см²

турой, образованной из агломератов с размерами ~60–100 нм [8–10].

Фазовый состав пленок изучен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре “ДРОН-4”. Средние размеры кристаллитов, оцененные из уширения рефлексов по формуле Дебая–Шерера, составили от ~17 нм для направления <110> до ~26 нм – для направления <101> [10].

Сенсорные свойства пленок SnO₂, SnO₂(Pt) по отношению к водороду определяли по результатам измерения электропроводности в автоматизированной ячейке объемом 2 л, позволяющей контролировать состав газовой среды и температуру подложек. Электропроводность пленок измеряли двухконтактным методом в режиме стабилизированного напряжения $U = 1$ В в газовых потоках с расходом 4 л/ч. Использовали платиновые контакты, прижимаемые на расстоянии 5 мм к поверхности пленок. В качестве источников газа использованы баллоны с сухим воздухом и аттестованной газовой смесью 2000 ppm H₂ в воздухе. Газочувствительность рассчитывали как отношение электропроводностей пленок в смеси водорода с воздухом (G_H) и в воздухе (G_O): $S = G_H/G_O$ [8–10].

Обсуждение результатов

Зависимость электропроводности пленок SnO₂, SnO₂(Pt) из серий 1(Pt) и 2(Pt) во временных циклах с изменением состава газовой фазы (60 мин – (2000 ppm H₂ + воздух) – 60 мин – воздух) при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ приведены на рис. 2. Из представленных на рис. 2, а данных следует, что для пленки SnO₂(Pt), легированной квазинейтральной лазерной плазмой, изменения электропроводности намного меньше, чем для пленки, легированной ионизированной плазмой (рис. 2, б), при тех же количествах плазменных импульсов (поверхностных концентрациях). На рис. 3 по данным рис. 2 построены зависимости газочувствительности (S) пленок SnO₂(Pt) от количества плазменных импульсов (N) при легировании пленок SnO₂ лазерной плазмой платины при $U_D(0)$ и $U_D(+)$. Легирование лазерной плазмой при положительном потенциале на диафрагме вызывает большее увеличение газочувствительности пленок SnO₂ к водороду, чем легирование квазинейтральной плазмой с теми же поверхностными концентрациями (при 200 имп. ~ в 5 раз, с ~500 до ~2400), а легирование 1250 имп. квазинейтральной плазмы ($U_D(0)$) даже уменьшает газочувствительность исходных пленок SnO₂, тогда как легирование лазерной плазмой при $U_D(+)$

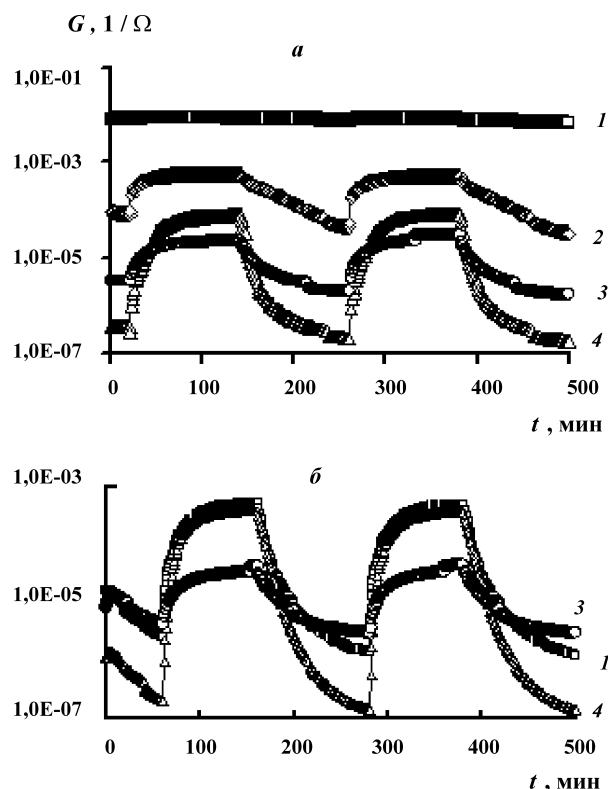


Рис. 2. Электропроводность пленок SnO₂ и SnO₂(Pt), легированных лазерной плазмой Pt с разной поверхностной концентрацией ($N = 200$ –1250 имп, $J = 25$ Дж/см²), при циклических изменениях состава газовой фазы (воздух 2000 ppm H₂ + воздух, $T = 300^\circ\text{C}$): а – $U_D(0)$, б – $U_D(+)$ (1 – Pt1250, 2 – Pt750, 3 – SnO₂, 4 – Pt200)

увеличивает ее в ~30 раз (с ~15 до ~450). Кроме того, из рис. 3 следует, что максимальная газочувствительность к 2000 ppm H₂ в воздухе достигается для пленок, легированных 200 имп как при положительном потенциале диафрагмы, так и квазинейтральной плазмой платины, что соответствует поверхностной концентрации платины $N_s \approx 3,4 \cdot 10^{15}$ ат/см² [8–11].

Пленки из серии 3(Pt) при оптимальных для максимальной газочувствительности условиях (плотность потока энергии на мишени $J = 25$ Дж/см², количество плазменных импульсов $N = 200$), но легированные плазмой платины при отрицательном потенциале диафрагмы оказываются практически нечувствительными к изменению состава газовой фазы в температурном диапазоне 50–600°C. Причем, в отличие от нечувствительных пленок из серии 1(Pt), легированных $N = 1250$ имп квазинейтральной плазмы, электропроводность которых при $T=300^\circ\text{C}$ увеличивается почти на три порядка в сравнении с нелегированными пленками SnO₂ (до $G \approx 10^{-2}$ 1/Ом, рис. 2, а), в данном случае электропроводность уменьшается более чем на три порядка (до $G 10^{-8}$ 1/Ом).

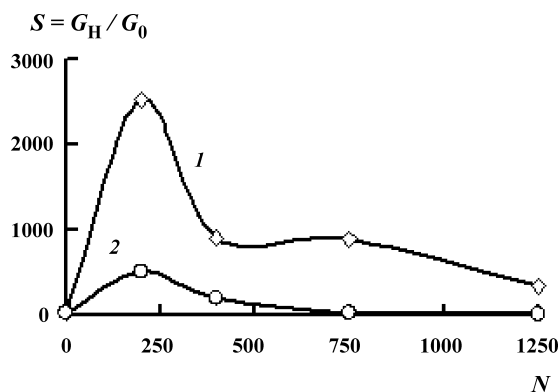


Рис. 3. Зависимость газочувствительности пленок $\text{SnO}_2(\text{Pt})$ при $T = 300^\circ\text{C}$ к 2000 ppm H_2 в воздухе от поверхностной концентрации Pt (количества плазменных импульсов $N(p)$) при легировании пленок SnO_2 : 1 – Pt(+) положительный потенциал диафрагмы ($U_D(+)$), 2 – Pt(0) квазинейтральная плазма ($U_D(0)$). Плотность потока энергии излучения на платиновой мишени $J = 25 \text{ Дж/см}^2$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hinnemann B., Hinrichsen H., Wolf D.E. // Phys. Rev. E **67**. 011602. 2003.
2. Жигалов В.С. Лазерные технологии. Красноярск, 1998.
3. Venkatesan T., Green S.M. // The Industrial Physicist (AIP). 1996. P. 22.
4. Mayr S.G., Moske M., Samwer K., Taylor M.E., Atwater H.A. // Appl. Phys Lett. 1999. **75**. P. 4091.
5. Metev S., Ozegowski M., Sepold G., Burmester S. // Appl. Surf. Sci. 1996. **96**. P. 122.
6. Comini E. // Analytica Chimica Acta. 2006. **568**. P. 28.
7. Шатохин А.Н., Демидов А.В., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2001. **42**. С. 167.
8. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Сенсор. 2003. **3-4**. С. 38.
9. Ryzikov A.S., Shatokhin A.N., Putilin F.N., Rumyantseva M.N., Gas'kov A.M. // Sens. & Actuators B: Chem. 2005. **107**. P. 387.
10. Шатохин А.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
11. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2007. **48**. С. 271

Поступила в редакцию 22.04.09

HYDROGEN GAS-SENSITIVITY THIN FILMS OF TIN OXIDE SURFACE DOPED PLATINUM LASER PLASMA WITH DIFFERENT STRUCTURE AND CHARGE COMPOSITION

A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Roumiantseva, A.M. Gas'kov

(Division of Laser Chemistry, Division of Inorganic Chemistry)

Influence of structure and charge composition of laser plasma Pt is investigated at the surface doping thin films SnO_2 on their resistive sensitivity to hydrogen. The structure and charge composition of plasma changed as a function of magnitudes and polarities of a potential (U_D) the inhomogeneous electrostatic field created between a target and plates of a diaphragm, located in vacuum chamber outside of a zone of a dispersion of plasma at radiation Kr-F-laser on a platinum target. Doping at $U_D > 0$ calls increase sensitivity films SnO_2 in some times greater, than doping by quasineutral plasma ($U_D = 0$). A films, doped at $U_D < 0$ with optimal on a maxima sensitivity surface concentration Pt appear tolerant to change of a gas-phase composition in a temperature range $50\text{--}600^\circ\text{C}$.

Key words: resistive gas sensitivity, thin films, tin oxide, platinum, laser plasma, electric field.

Сведения об авторах: Шатохин Анатолий Николаевич – ст. науч. сотр. кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (shatokhin@laser.chem.msu.ru); Путилин Феликс Никифорович – доцент, зав. лаб. лазерного синтеза кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Румянцева Марина Николаевна – доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Гаськов Александр Михайлович – профессор, глав. науч. сотр., зав. лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук.