

УДК 621.382

И.Е.Грачева (5 курс, каф. МЭ СПбГЭТУ), О.Ф.Луцкая, к.ф.-м.н., доц. СПбГЭТУ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА И ОКСИДА ИНДИЯ

В микроэлектронике и твердотельной электронике в последние годы проявляется интерес в изучении процессов формирования газочувствительных слоев, т.к. адсорбционные полупроводниковые датчики на их основе широко используются в системах экологического мониторинга. Традиционным материалом для микроэлектронных газовых сенсоров является диоксид олова, отличающийся уникальным сочетанием свойств: высокой адсорбционной способностью, высокой чувствительностью проводимости к состоянию поверхности, большой шириной запрещенной зоны и высокой механической и химической стойкостью. Введение в этот материал различных каталитических добавок повышает чувствительность датчиков к определенным газам: добавление оксида индия увеличивает чувствительность к этанолу, метану, угарному газу, аммиаку, водороду. При эксплуатации сенсорных устройств в области повышенных температур проявляются процессы сегрегации и рекристаллизации нанокompозитов, поэтому целесообразно нанокompозиты ввести в прочную рентгеноаморфную матрицу диоксида кремния для стабилизации структуры. Наиболее удобным и дешёвым методом получения такого материала является золь-гель технология.

В золь-гель технологии исходные компоненты находятся в жидком состоянии, их смешение происходит на молекулярном уровне, благодаря чему достигается высокое качество синтезируемых материалов по чистоте, составу и однородности структуры, и возможность получения материалов заданного состава и структуры. Растворы-золи были приготовлены двумя способами: первый – в качестве прекурсоров использовались тетраэтоксисилан, олово двухлоритое, 2-водное и азотнокислый индий; второй – в качестве прекурсоров были взяты тетраэтоксисилан, олово двухлоритое, 2-водное и сернокислый индий. В среде изопропилового (или бутилового) спирта возможно получать гомогенные, без расслоений, золи (спирт играет роль растворителя). Хлористоводородная кислота использовалась в качестве катализатора золь-гель процесса. Алкоксиды металлов подвергались частичному или полному гидролизу.

Приготовленный раствор-золь разливался на поверхность подложки, предварительно обработанной в спирте, и распределялся с помощью центрифуги (2000 об/мин). В процессе нанесения на поверхности подложки в тонком слое золя происходит более полный гидролиз алкоксидов с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. Свежеполученные гели представляют собой студнеобразные продукты, неорганическая сетчатая структура которых удерживает воду, органические растворители, не вступившие в реакцию вещества. При термической обработке гелей происходит: образование оксидов металлов из неорганических солей; интенсивное выделение летучих компонентов, сопровождающееся значительной потерей веса, уплотнение плёнок; улучшение сцепления плёнок с поверхностью подложки и увеличение их механической и химической прочности; переход геля в ксерогель (тонкий стекловидный слой, толщиной 0.1 мкм). Наноструктурированный композит представляет собой рентгеноаморфную матрицу диоксида кремния с распределенными в ней кристаллитами диоксида олова и оксида индия.

Экспериментальные результаты показали, что при использовании первого способа приготовления растворов-золей оксид индия проявлял себя в качестве катализатора, вследствие этого чувствительность полупроводниковых оксидных слоёв к этиловому спирту

увеличилась в 4–30 раз. При использовании же второго способа за изменение сопротивления в присутствии и отсутствии газа-реагента (этанола) отвечало две конкурирующие фазы:

- наличие диоксида олова приводило к классической модели изменения проводимости сенсорного слоя (в присутствии газа-реагента сопротивление образца уменьшается, после окончания импульса газа сопротивление полупроводниковой пленки начинает возрастать). первым этапом процесса детектирования газа-реагента является адсорбция кислорода на поверхности полупроводниковой плёнки, искривление энергетических зон на дебаевскую длину экранирования происходит за счет того, что электроны будут переходить из объёма полупроводника к адсорбированному на поверхности пленки кислороду, таким образом, молекулы кислорода зарядятся отрицательно. Восстанавливающий газ взаимодействует с отрицательно заряженными молекулами кислорода на поверхности полупроводниковой плёнки, и образовавшиеся электроны уходят в объём полупроводника, следовательно, уменьшается дебаевская длина экранирования, увеличиваются перешейки между зёрнами, проводимость слоя на основе наноструктурированного композита увеличивается;

- наличие фазы оксида индия приводит к аномальной зависимости (в присутствии газа-реагента сопротивление образца увеличивается, после окончания импульса газа сопротивление уменьшается): во время подачи импульса газа свободные электроны, имеющиеся в объёме полупроводника, будут переходить к адсорбированному на поверхности этанолу, в результате молекулы этилового спирта зарядятся отрицательно. Увеличивается искривление энергетических зон, т.е. увеличивается длина экранирования Дебая, поэтому уменьшаются «перешейки» между зёрнами, по которым передвигаются электроны проводимости, следовательно, проводимость полупроводниковой металлооксидной плёнки уменьшается. Вследствие того, что уровень ферми расположен выше уровней отрицательно заряженного кислорода и газа, отрицательно заряженный кислород и отрицательно заряженный газ не будут взаимодействовать. После окончания импульса газа, при продуве образца происходит взаимодействие кислорода и отрицательно заряженного спирта, спирт десорбируется в нейтральном виде, а образовавшиеся электроны уходят в объём, уменьшается искривление энергетических зон полупроводника, т.е. увеличиваются каналы для передвижения электронов проводимости, и сопротивление полупроводникового слоя на основе наноструктурированного композита уменьшается. данную зависимость можно использовать в качестве увеличения селективности к этанолу.