

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$

Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Комарова А.С.
Воронежский государственный технический университет
Россия, г. Воронеж, Московский пр., 14

Влияние адсорбированных молекул на электрические свойства полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 , а также сложных соединений, например $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, FeNbO_4 , активно изучается в связи с поиском материалов для твердотельных газовых сенсоров [1, 2]. Нанокристаллический диоксид олова среди изученных веществ нашел наиболее широкое применение, так как он является широкозонным полупроводником n-типа, вследствие чего электропроводность SnO_2 оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 300 – 500 °С, для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции.

В тоже время существенным недостатком химических сенсоров на основе SnO_2 является их низкая селективность. Одним из путей повышения селективности является введение в высокодисперсную оксидную матрицу легирующих добавок, как правило, переходных металлов или их оксидов, которые могут влиять на электронные и каталитические свойства поверхности. В качестве легирующих примесей в диоксиде олова опробовано большое количество металлов и их оксидов. Эти примеси обычно подразделяют на две группы: каталитические (Pt, Pd, Ru, Rh) и электроактивные (In, Sb, Cu, Ni, Mn) [3, 4]. Наиболее активно изучаются каталитические примеси.

Целью работы является исследование электрофизических свойств пленок-композитов $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$, для использования их в качестве чувствительных элементов датчиков газов.

Для получения композиционных наноструктур на основе диоксида олова был применен метод реактивного ионно-лучевого распыления составной мишени из металлического олова и полосок марганца в атмосфере аргона - кислорода. Напылительная установка была изготовлена на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М [5]. Параметры напыленных пленок контролировались общепринятыми методами [6].

Толщина пленок определялась на интерференционном микроскопе МИИ-4. Электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом (ЦИУС-4). Концентрацию и подвижность носителей заряда определяли с помощью эффекта Холла по методу Ван дер Пау. Газовая чувствительность пленок измерялась как отношение сопротивления пленки на воздухе (R_B) к сопротивлению пленки при напуске в кювету известной концентрации исследуемого газа (R_T): $S_g = R_B/R_T$.

В результате выполненных исследований установлено, что пленки после изготовления имеют преимущественно аморфную структуру. При высокотемпературном отжиге происходит их кристаллизация и стабилизация электрических параметров. Для стабилизации структуры и электрических параметров пленок применялся трехступенчатый изотермический отжиг при температурах 300 °С, 400 °С и 500 °С в течение 10 часов. После длительного изотермического отжига структура пленок становится мелкокристаллической, что подтверждается оценками полуширины линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера и прямыми наблюдениями морфологии поверхности с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) Femtoscan – 01. По данным рентгеновского микроанализа (JXA-840) концентрация примесных атомов марганца в SnO_2 составляла от 0,4 до 5 % ат.

В результате исследований установлено, что с ростом процентного содержания марганца в пленках толщина пленок увеличивается от 1,5 мкм до 2 мкм возможно из-за более высокого коэффициента распыления марганца по сравнению с оловом.

Результаты измерения подвижности и концентрации свободных носителей заряда в пленках нанокompозитов в зависимости от содержания марганца в пленках $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ приведены на рис. 1. При измерении подвижности и концентрации носителей заряда в пленках нанокompозитов с помощью эффекта Холла по методу Ван дер Пау установлено, что с увеличением процентного содержания марганца от 0,4 до 1,7 % ат. концентрация носителей зарядов в пленках уменьшается от $7,61 \cdot 10^{18}$ до $1,24 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а затем в интервале от 1,7 % ат. до 5 % ат. незначительно увеличивается до $1,75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, аналогично ведет себя и подвижность носителей заряда.

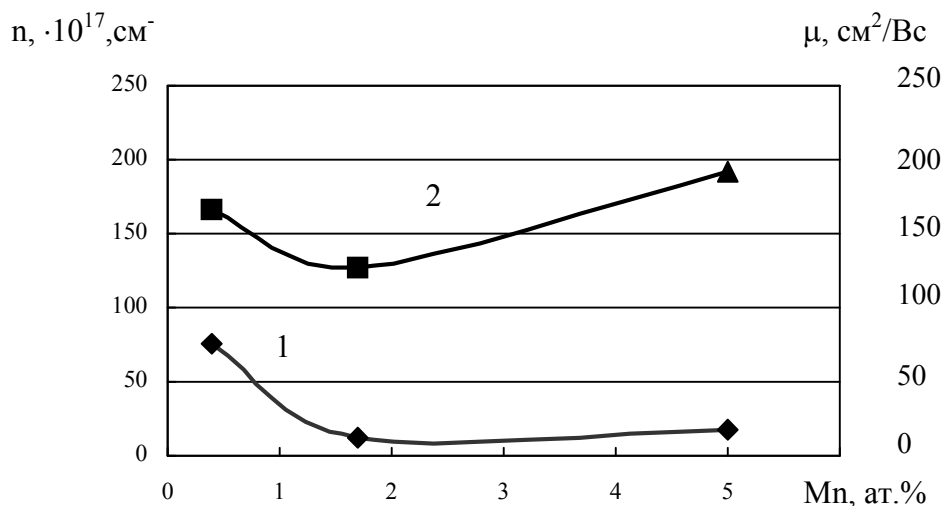


Рис 1. Зависимость концентрации (1) и подвижности (2) носителей заряда от процентного содержания марганца в пленках $\text{SnO}_2:\text{Mn}$.

Отожженные пленки-композиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ имеют поверхностное сопротивление 1,7 – 3,3 МОм, тогда, как пленки на основе чистого диоксида олова, полученные при аналогичных режимах, имеют сопротивление лишь десятки килоом. Введение электроактивных примесей приводит к увеличению сопротивления материала. Предполагается, что легирующие металлы распределены в объеме зерен SnO_2 и занимают позиции олова в кристаллической структуре. Это и приводит к увеличению сопротивления материала вследствие эффекта компенсации собственных донорных дефектов акцепторными примесными центрами. Проведены исследования температурной зависимости поверхностного сопротивления пленок-композитов. Установлено, что с ростом температуры поверхностное сопротивление пленок уменьшается.

Исследовалась газовая чувствительность пленок на основе SnO_2 к парам этанола, пропанола, ацетона, аммиака и формальдегида в воздухе. Обнаружено, что пленки SnO_2 обладают максимальной чувствительностью к парам этанола при температуре 330 °С, а пленки-композиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ обнаруживают пары этанола при более низких температурах, чем пленки диоксида олова. Например, пленки-композиты $\text{SnO}_x:\text{MnO}_y$ с процентным содержанием Mn 0,4 % ат. обладают максимальной чувствительностью к парам этанола при температуре 220 °С. Пленки SnO_2 : (1,7 % ат.) Mn имеют максимальную чувствительность к парам этанола при 180 °С, а пленки SnO_2 : (5 % ат.) Mn - при 200 °С (рис. 2).

Было установлено, что характер изменения зависимости газовой чувствительности от температуры в пленках $\text{SnO}_2:\text{MnO}_y$ для различных газов не одинаков. То есть легирование диоксида олова марганцем улучшает селективность газовой чувствительности пленок к

исследуемым газовым смесям. Обнаружено, что пленки SnO_2 обладают температурой максимальной газовой чувствительности к парам ацетона – 360°C , к парам пропанола – 400°C , а пленки композиты SnO_2 : (0,4 % ат.)Mn обладают температурой максимальной чувствительности к парам пропанола – 290°C , к парам ацетона – 160°C . При этом температура максимальной газовой чувствительности у пленок диоксида олова, легированных марганцем, к парам пропанола снижается на 110°C , а к парам ацетона - на 200°C .

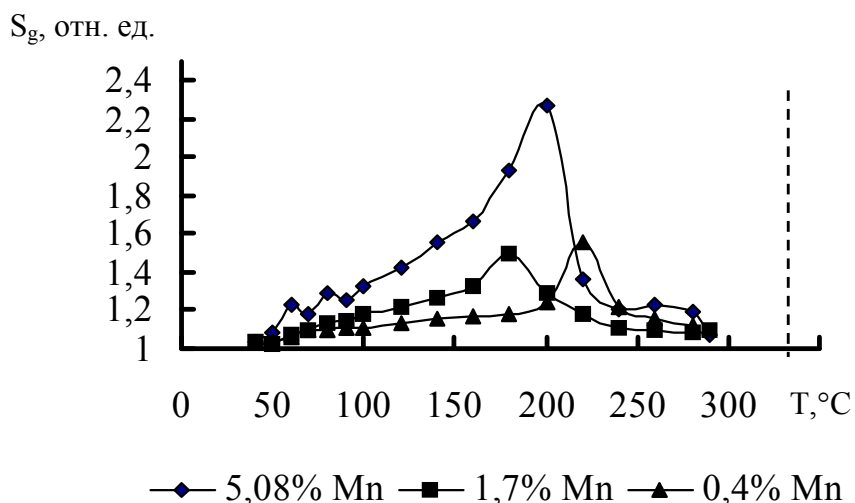


Рис. 2. Температурные зависимости газовой чувствительности пленок SnO_2 , легированных Mn, к парам этанола (7000 ppm) в воздухе. Штриховой линией обозначена температура максимальной газовой чувствительности нелегированной пленки SnO_2

Таким образом, установлено, что увеличение количества марганца в составе пленок до 3 % ат., приводит к снижению температуры максимальной газовой чувствительности пленок к этанолу, аммиаку, ацетону, пропанолу, формальдегиду. Причем этот эффект для каждого газа проявляется по-разному. Этот результат показывает, что исследованные пленки при их применении в датчиках газов позволят улучшить селективность датчиков к различным газам, а снижение рабочей температуры датчика позволяет уменьшить величину потребляемой мощности прибора при контроле примесей исследованных газов в воздухе. Следовательно, пленки $\text{SnO}_x\text{:MnO}_y$ являются перспективным материалом для чувствительных элементов датчиков газов, так как обладают хорошей чувствительностью и селективностью к разным газам и позволяют контролировать газы при более низких температурах по сравнению с нелегированными пленками SnO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 03-02-96453.

Список литературы

1. W. Gopel. Sens. Actuators **В 56**, 83 (1996).
2. D.E. Williams. Sens. Actuators **В 57**, 1, (1999).
3. D. Kohl. Sens. Actuators **В 1**, 158, (1990).
4. N. Ymaszoe. Sens. Actuators **В 6**, 9, (1992).
5. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. Новые направления физического материаловедения. ВГУ, Воронеж. (2000). 360 с.
6. С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, О.И. Борсякова. ФТП **35**, 7, 796 (2001).