

07;12

Эллипсометрия как экспресс-метод установления корреляции между пористостью и газочувствительностью слоев диоксида олова

© Д.Ц. Димитров, В.В. Лучинин, В.А. Мошников, М.В. Панов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 19 мая 1998 г.)

Впервые показана эффективность применения метода отражательной эллипсометрии для установления корреляции между основными параметрами газочувствительных слоев и оптическими характеристиками, доступными для экспресс-контроля. Это позволяет выйти на новый уровень прогнозирования свойств материала в связи с условиями получения, а следовательно, уменьшить экономические затраты на постановку технологии и сократить временной цикл оптимизационных процедур.

В последнее время объектом изучения все чаще становится микро- и нанопористость материалов, оказывающая существенное влияние на их свойства как газочувствительных датчиков. Для прогнозирования газочувствительных свойств материалов, используемых в адсорбционных датчиках, актуальной является задача разработки экспресс-методов, позволяющих контролировать пористость газочувствительных слоев с целью предсказания их чувствительности и селективности.

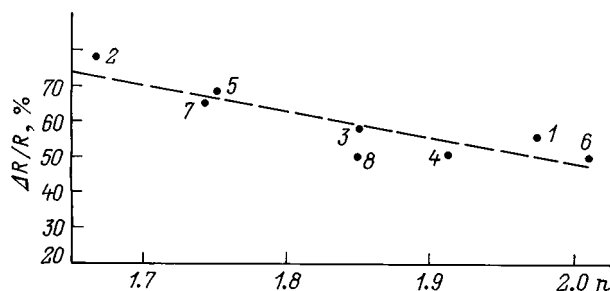
Объектами исследования в настоящей работе являются образцы на основе традиционного для газочувствительных сенсоров материала — SnO_{2-x} [1], легированного легколетучими примесями (теллуrom и иодом), создающими в слоях в процессе обработки вакансионные дефекты и поры. Цель работы — показать, что эффективным экспресс-методом контроля параметров слоев при установлении корреляции между их пористостью, газочувствительностью и оптическими параметрами является отражательная эллипсометрия [2].

Определенным недостатком сенсоров на основе SnO_{2-x} является относительно слабая селективность к конкретным газам, что затрудняет детектирование при наличии смеси, содержащей несколько восстанавливающих газов. Известно, что обеспечение избирательной способности достигается интеграцией нескольких датчиков, отличающихся относительной чувствительностью [3]. Изменение пористости материала также является эффективным способом управления чувствительностью к различным газам [4]. В настоящей работе формирование пересыщения вакансиями и образование пор в газочувствительных слоях диоксида олова проводилось путем легирования исходной загрузки олова легколетучей примесью — иодом, а также иодом и теллуrom. Слои олова, легированные примесями, получали на подложках из керамики 22ХС, ситалла, поликора и оптического кварца (коэффициенты преломления подложек определены в настоящей работе эллипсометрически в рамках модели чистой поверхности) методом взрывного испарения. Температура испарения составляла 1150°C . Далее слои окислялись в контролируемой атмосфере инертного газа (аргона) с заданным значением парциального давления кислорода 0.25 и 0.35 ат. Процесс

окисления состоял из двух этапов: низкотемпературного отжига при $T = 225^\circ\text{C}$ продолжительностью 6 h и последующего высокотемпературного — при $T = 525^\circ\text{C}$ продолжительностью 30 h. Подробно технологические аспекты изложены в [5]. Как было показано в работе [4], иод из образцов может удаляться в виде J_2 , SnJ_2 или SnJ_4 , формируя пористую структуру. В процессе обработки концентрация пор зависит от исходного уровня легирования. В табл. 1 приведены значения относительной газочувствительности слоев диоксида олова по отношению к толуолу с концентрацией 60 mg/m^3 .

При установлении корреляции между технологическими параметрами синтеза слоев и их газочувствительностью в настоящей работе было предложено использовать оптическую экспресс-диагностику, в основе которой лежит эллипсометрическое измерение эффективного значения коэффициента преломления.

Эллипсометрические углы Ψ и Δ для исследованных слоев определены на модернизированном варианте прибора ЛЭФ-2, а коэффициент преломления и толщина прозрачных слоев диоксида олова рассчитаны по методу Холмса [6]. Достаточная адекватность модели изотропная подложка–изотропный слой подтверждается удовлетворительным согласием результатов для слоев, полученных на кварцевых, поликоровых и керамических подложках, а также в различных точках одного и того же образца.



Зависимость газочувствительности слоев SnO_{2-x} по отношению к толуолу ($C_{\text{tol}} = 60\text{ mg/m}^3$) от эффективного значения коэффициента преломления.

Таблица 1. Характеристика технологических условий получения слоев диоксида олова

№ образца	Количество и состав легирующей добавки к исходной шихте	Давление кислорода во время синтеза, ат	Чувствительность к толуолу, %	Коэффициент преломления, n
1	Нелегированный SnO ₂	0.25	56	1.97
2	SnTe < I > — 5.7 mol%	0.25	78	1.66
3	SnTe < I > — 22.4 mol%	0.25	59	1.85
4	SnTe < I > — 26.6 mol%	0.25	51	1.91
5	SnTe < I > — 14.1 mol%	0.25	68	1.75
6	Нелегированный SnO ₂	0.35	50	2.11
7	SnTe < I > — 26.6 mol%	0.35	65	1.74
8	I — 5 at%	0.35	70	1.85

С целью установления корреляции между пористостью, газочувствительностью и коэффициентом преломления данные слои ранее изучались методом атомно-силовой микроскопии [7]. Исследование топологии поверхности показало, что газочувствительные слои с большим содержанием примеси имеют существенно более развитый рельеф поверхности. Например, характерный размер неровности поверхности у ее основания может отличаться на порядок при характерных размерах 0.1–1 μm .

Разница в значениях эллипсометрически определенных коэффициентов преломления слоев не может быть объяснена влиянием только шероховатости их поверхности. Различие эллипсометрических углов, соответствующих слоям одного материала с гладкой и шероховатой поверхностями на подложках с одинаковой структурой поверхности, по имеющимся оценкам [8], не должно превышать 2–3°, что существенно меньше полученного в настоящем исследовании (табл. 2).

Таблица 2. Эллипсометрические углы для слоев 6 и 7 на кварцевой подложке при угле падения 55°

№	Ψ , deg	Δ , deg
6	18.95	164.64
7	9.52	206.50

Установленная связь между газочувствительностью датчиков и величиной коэффициента преломления сенсорной пленки позволяет сделать предположение о том, что различие в значениях величины коэффициента преломления слоев диоксида олова отражает различную степень пористости.

Несмотря на то, что пористый материал представляет собой оптически рассеивающую среду, поглощение в слоях при эллипсометрических исследованиях не обнаружено ($k = 0$). Таким образом, пористость материала с размером зерна порядка длины волны излучения проявляется в виде уменьшения величины коэффициента преломления, усредненного по объему.

Как видно из табл. 1 и рисунка, между газочувствительностью (характеризуется относительным изменением сопротивления датчика $\Delta R/R$) и эффективным

коэффициентом преломления существует хорошо прослеживаемая корреляция и влияние пористости пленки на ее газочувствительность является преобладающим по сравнению с влиянием значения такого известного технологического параметра, как парциальное давление кислорода. На рисунке также приведены данные по исследованию нелегированных образцов диоксида олова. Связь между газочувствительностью этих слоев и их показателем преломления удовлетворительно описывается зависимостью, аппроксимация которой представлена на рисунке: чем больше пористость, тем меньше величина показателя преломления слоя SnO_{2-x}. Таким образом, показано, что лазерная эллипсометрия может рассматриваться как эффективный метод экспресс-контроля пористости слоев с целью прогнозирования их газочувствительности.

Авторы выражают благодарность А.Ю. Ильину за предоставление материалов, связанных с исследованием микрорельефа слоев методом атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования РФ № ЦМИД-37.

Список литературы

- [1] Morrison S.R. // Sensors and Actuators. 1987. N 12. P. 425–440.
- [2] Аззам Р.М., Башира Н.М. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
- [3] Oyabu T., Ohta Y., Kurobe T. // Sensors and Actuators. 1986. N 9. P. 301–312.
- [4] Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 296. P. 168–171.
- [5] Долотов К.И., Зильберман А.Б., Ильин Ю.Л. и др. // Неорган. материалы. 1994. № 1. С. 83–86.
- [6] Пишеницын В.И., Абаев М.И., Лызов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л.: Химия, 1986.
- [7] Бестаев М.В., Димитров Д.Ц., Ильин А.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 3. С. 549–551.
- [8] Рожнов Г.В., Бухтиярова Н.В., Кемарский В.А. и др. // Эллипсометрия: теория, методы, приложения. Новосибирск: Наука, 1991. С. 34–44.