

Тонкие пленки TiO_2 , полученные методом атомно-слоевого осаждения, с высокой чувствительностью и селективностью к O_2

Д.А. Алмаев¹, А.В. Алмаев¹, Н.Н. Яковлев¹, М.Г. Верхолетов^{1,2}, Г.А. Рудаков², К.И. Литвинова²

¹Томский государственный университет

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН

Аннотация: Исследована газовая чувствительность тонких пленок TiO_2 в широком интервале температур от 30 °С до 750 °С, полученных методом атомно-слоевого осаждения, к O_2 . Наибольший отклик на 10 об. % и 40 об. % O_2 наблюдался при температуре 500 °С и составил 41.5 отн.ед и 88.6 отн.ед, соответственно. Пленки TiO_2 демонстрируют высокие отклики на относительно низкие концентрации H_2 и NO_2 , сохраняя при этом селективность к O_2 . Полученные результаты сопоставлены в другими работами по детектированию O_2 тонкими пленками TiO_2 . Предложен механизм чувствительности тонких пленок TiO_2 к O_2 .

Ключевые слова: тонкие пленки TiO_2 , газовая чувствительность, отклик, селективность

1. Введение

Кислород является наиболее важным газом в жизнедеятельности человека, следовательно, существует повсеместный спрос на датчики для обнаружения кислорода и измерения его концентрации [1]. Обнаружение концентрации кислорода с высокой точностью необходимо в здравоохранении, мониторинге окружающей среды, автомобильных двигателях и в промышленности [2, 3].

Перспективными материалами для газовых сенсоров являются металлооксидные полупроводники [4-7], среди которых для обнаружения кислорода наиболее привлекателен TiO_2 , что связано с его низкой стоимостью и высокой химической стабильностью [1-3, 8-12]. На данный момент коммерческие датчики кислорода на основе TiO_2 выполнены в виде объемных и толстопленочных структур [3]. В связи с этим интерес вызывает исследование тонких пленок TiO_2 , так как известным методом оптимизации газочувствительных характеристик является использование тонкопленочных и наноразмерных структур [7]. Кроме этого, известно, что толщина пленки (d) играет ключевую роль в газовой чувствительности, при этом есть информация об оптимальной толщине пленок TiO_2 , сопоставимой с дебаевской длиной экранирования $L_D = 10\text{-}50$ нм (концентрация электронов $n = 10^{16}\text{-}10^{18}$ см⁻³, статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s = 18.9$). Перспективным для выращивания тонких пленок TiO_2 является метод атомно-слоевого осаждения (ALD), который позволяет с высокой точностью контролировать d , но информации о подобных структурах недостаточно [12].

В связи с этим данная работа посвящена исследованию газовой чувствительности тонких пленок TiO_2 , полученных методом ALD, к кислороду.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Тонкие пленки TiO_2 толщиной 30 нм были сформированы методом ALD при помощи установки FlexAL ALD System (Oxford Instruments, UK). В качестве прекурсоров и газа-носителя были использованы O_2 (99.999 %), $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ (99.999 %) (Sigma-Aldrich, USA) и Ar (99.999 %), соответственно. Рост проходил на

окисленной пластине Si марки КЭФ-4,5 с ориентацией (100) при температуре $T = 300$ °С в течение одного часа. Специальное легирование пленок в процессе роста не проводилось. Для измерения газочувствительных свойств на поверхности пленок TiO_2 при помощи вакуумного напыления через маску были сформированы Pt контакты с межэлектродным расстоянием 1 мм. Перед нанесением контактов пленки TiO_2 были подвергнуты отжигу при $T = 800$ °С в атмосфере Ar в течение 30 мин. Полученные пластины с пленкой и контактами, были разделены при помощи скрайбирования на отдельные образцы, которые представляли собой планарные металл-полупроводник-металл структуры площадью 2×1 мм² на подложках SiO_2/Si .

Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенодифракционного анализа (XRD), с использованием источника CuK_α излучения ($\lambda = 1.5406$ Å) в режиме θ - 2θ сканирования. Элементный состав определен в режиме светлопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (BF-TEM) с использованием энергодисперсионного (EDX) анализатора JEOL EX-24261M1G5T при токе пучка 1 нА. Измерения газочувствительных характеристик образцов были проведены в широком интервале T от 30 °С до 750 °С при постоянном смещении $U = 3$ В, с использованием источника-измерителя Keithley 2636А и герметичной установки микрозондового контроля MPS-СНН фирмы Nextron с точностью задания температуры нагрева образцов ± 0.1 °С. Измерения проводили в темновых условиях, в потоке чистого сухого N_2 или в газовой смеси $\text{N}_2 + \text{O}_2$. При этом величина потока газовой смеси через измерительную камеру поддерживалась на постоянном уровне и составляла 500 см³/мин. При исследовании селективности плёнок через камеру с образцами пропускались чистый сухой воздух или газовая смесь чистый сухой воздух + целевой газ. В качестве целевых газов в этом случае были выбраны H_2 , CO , CO_2 , NO_2 , NO и CH_4 . Источником чистого сухого воздуха являлся генератор ГЧВ-1.2-3.5 фирмы НПП Химэлектроника. Концентрации O_2 или целевых газов в смесях задавалась при помощи генератора газовых смесей Микрогаз Ф-06 фирмы Интера с регуляторами массового расхода газа Bronkhorst El-Flow F – 201CV и подобных этой модели. Относительная погрешность задания расхода газа не превышала 1.5 %.

На XRD спектрах тонких пленок (рисунок 1(a)) присутствуют пики при $2\theta = 25.35^\circ$, 36.99° , 37.83° , 38.58° , 48.09° , 53.88° , 55.14° , 61.38° , 62.70° , 68.79° и 70.41° соответствующие отражениям от кристаллографических плоскостей (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116) и (220) тетрагональной фазы анатаза TiO_2 . Параметры кристаллической решетки составили $a = 3.78 \pm 0.01$ Å, $c = 9.50 \pm 0.01$ Å. По результатам EDX (рисунок 1(b)) содержание Ti и O в плёнках составило 27 ат. % и 73 ат. %, соответственно. На EDX спектрах присутствуют пики углерода и азота, вероятно, вызванные наличием адсорбированных на поверхности молекул углеводородов и азота в процессе технологических операций.

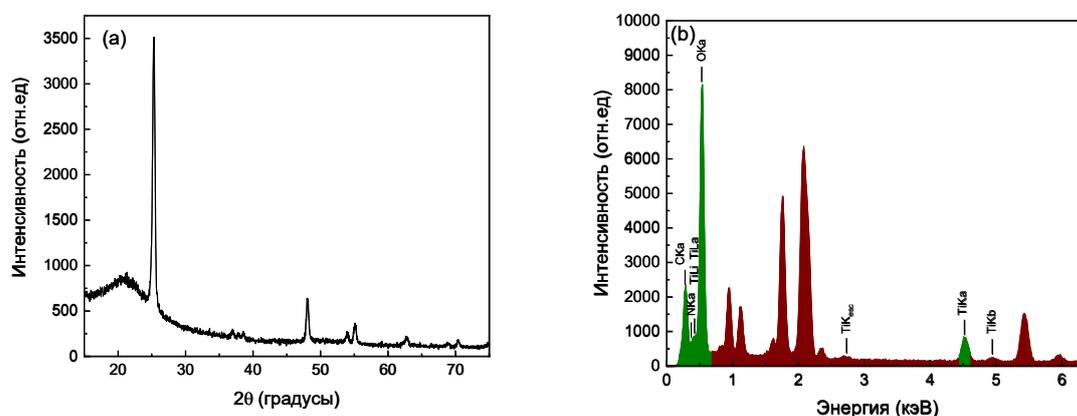


Рисунок 1. XRD (a) и EDX (b) спектры тонких пленок TiO_2 .

Пленки TiO_2 демонстрируют чисто резистивное поведение, воздействие O_2 приводило к обратимому возрастанию сопротивления (R). В таком случае, для определения значений отклика (S) было выбрано следующее отношение: $S=R_0/R_N$, где R_0 и R_N – квазистационарные значения сопротивлений образцов в газовой смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2$ и в атмосфере N_2 , соответственно. Пленки TiO_2 проявляли высокую чувствительность к O_2 в интервале $T = 450\text{--}700$ °C (рисунок 2(a)). При повышении концентрации O_2 (n_{O}) с 10 об. % до 40 об. % значения S растут, а кривые остаются симбатными. На зависимостях $S(T)$ наблюдается два максимума при $T = 500$ °C и 600 °C, наибольшие значения S соответствуют первому, поэтому дальнейшие измерения газочувствительных характеристик будут проведены при $T_{\text{max}} = 500$ °C. Концентрационная зависимость отклика при T_{max} (рисунок 2(b)) аппроксимируется двумя степенными функциями с разными показателями степени, в диапазоне n_{O} от 6 об. % до 20 об. % $S \sim n_{\text{O}}^{0.78 \pm 0.06}$, а в диапазоне n_{O} от 40 об. % до 100 об. % $S \sim n_{\text{O}}^{0.17 \pm 0.03}$, что свидетельствует о выходе на насыщение отклика при $n_{\text{O}} > 40$ об. %.

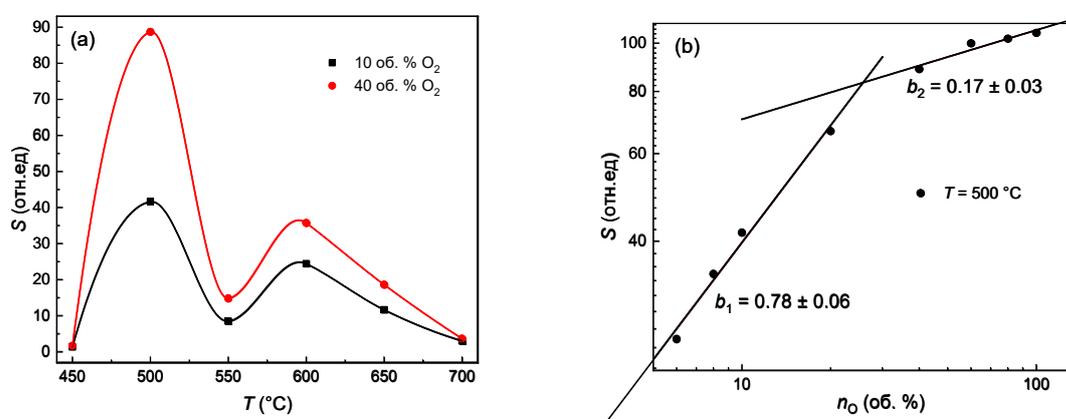


Рисунок 2. Температурные (a) и концентрационные (b) зависимости отклика пленок TiO_2 при воздействии O_2 .

При пятикратном воздействии 10 об. % O_2 на пленки TiO_2 в течение одного эксперимента (рисунок 3) наблюдаются снижения R_0 на 4 %, а R_N на 36 %, в результате чего S возрастает на 50 %. С другой стороны, отклик плёнок на O_2 от эксперимента к эксперименту с промежутками, в течение которых образцы хранятся в герметичном пакете при комнатной температуре, снижается более чем в 2-3 раза преимущественно за счет значительного возрастания R_N . Мы полагаем, что одной из причин возрастания R_N при высоких температурах может быть диффузия примесей из Si подложки через слой SiO_2 в пленки TiO_2 [13].

Помимо O_2 сенсоры проявляли высокий отклик на воздействие H_2 , NO и NO_2 (рисунок 4). Отклик на относительно высокие концентрации CO , CH_4 и CO_2 был незначительным или отсутствовал. Стоит отметить, что значения откликов на 0.2 об. % H_2 и всего 7×10^{-4} об. % NO_2 практически совпадают. Это свидетельствует о высокой чувствительности плёнок к низким концентрациям NO_2 .

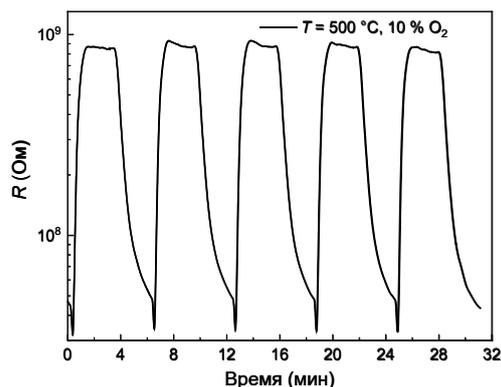


Рисунок 3. Временная зависимость сопротивления тонких плёнок TiO_2 при циклическом воздействии 10 об. % O_2 .

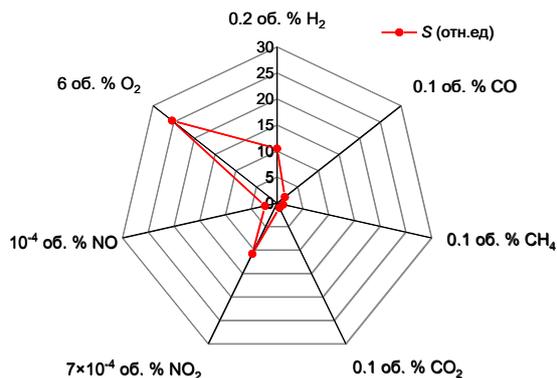


Рисунок 4. Отклики тонких плёнок TiO_2 на фиксированные концентрации различных газов при T_{max} .

Основные газочувствительные характеристики пленок TiO_2 , полученных методом ALD, представлены и сопоставлены с другими работами [1-3, 8-10, 14] в таблице, где RFMS – ВЧ магнетронное распыление; IBSD – осаждение при ионно-лучевом распылении. Чувствительность к наименьшим концентрациям кислорода была представлена в работах [3, 8, 9], но значения S при сопоставимых T_{max} оказались значительно меньше. Обнаружить кислород при комнатной температуре удалось в двух работах [1, 2], при этом значения S в последней [2] почти в два раза превышают представленные в этой работе. Подобных результатов можно достичь воздействием на образцы ультрафиолетового излучения слабой интенсивности. Относительно низкая чувствительность [1, 3, 8-10, 14] в большинстве случаев объясняется отсутствием примесей и модификаций поверхности, которые способны оказать существенное влияние не только на значения отклика, но и привести к снижению рабочих температур и времени восстановления, что является основной проблемой сенсоров кислорода на основе TiO_2 . В нашем случае высокий отклик можно объяснить механизмом чувствительности пленок TiO_2 к O_2 . Качественно данный механизм согласно работам [12, 15] может быть описан следующим образом. В атмосфере воздуха кислород хемосорбируется на поверхности пленок TiO_2 , захватывая электроны из зоны проводимости, что приводит к образованию приповерхностного слоя, обедненного электронами и увеличению изгиба энергетических зон вверх. При выполнении условия $d \sim L_D$ весь чувствительный слой становится обедненным электронами, обеспечивая наибольшее изменение электропроводности, что отражается в высокой чувствительности к O_2 .

Таблица. Газочувствительные характеристик сенсоров O_2 на основе тонких пленок TiO_2

Метод роста	d , нм	n_0 , об. %	T_{max} , °C	S , отн.ед	Ссылка
ALD	30	10	500	41.5	Эта работа
		40		88.6	
RFMS	30	10	25	5.5	[1]
RFMS	60	10	25	76	[2]
Золь-гель	-	2	700	6.6	[3]
Золь-гель	-	1	400	4.4	[8]
RFMS	50	0.6	500	1.14	[9]
Золь-гель	110	20	240	1.27	[10]
IBSD	130	40	750	7.6	[14]

3. Заключение

Исследованы газочувствительные характеристики тонких пленок TiO_2 толщиной 30 нм, полученных методом атомно-слоевого осаждения, при воздействии O_2 в широком интервале температур от 30 °С до 750 °С и концентраций O_2 от 6 об. % до 100 об. %. Чувствительность к 10 об. % и 40 об. % O_2 начинает проявляться при температуре 450 °С, а максимальные значения отклика получены при температуре 500 °С, которые составили 41.5 отн.ед и 88.6 отн.ед, соответственно. Показано, что концентрационная зависимость отклика пленок TiO_2 является степенной, а при концентрации O_2 более 40 об. % значения отклика стремятся к насыщению. При неоднократном проведении измерений был обнаружен заметный рост сопротивления пленок в атмосфере N_2 , вызванный влиянием подложки SiO_2/Si . Пленки TiO_2 показали высокую селективность к O_2 , но при этом была обнаружена перспектива использования данного материала для обнаружения низких концентраций NO_2 . Полученные результаты сопоставлены с известными данными о чувствительности тонких пленок TiO_2 к O_2 .

Исследования выполнены при поддержке гранта по Постановлению Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение № 075-15-2022-1132 от 01.07.2022 г.).

Список литературы

1. Jyothilal H. et al. UV assisted room temperature oxygen sensors using titanium dioxide nanostructures // *Materials Research Bulletin*. – 2021. – Т. 140. – С. 111324.
2. Wang Y. et al. UV-induced desorption of oxygen at the TiO_2 surface for highly sensitive room temperature O_2 sensing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Т. 793. - №. 15. – С. 583-589.
3. Gan L. et al. Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO_2 thin film with porous structure // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Т. 585. - №. 5. – С. 729-733.
4. Zappa D. et al. Metal oxide -based heterostructures for gas sensors // *Analytica Chimica Acta*. – 2018. – Т. 1039. – №. 18. – С. 1-23.
5. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.
6. Yakovlev N.N. et al. Low-resistivity gas sensors based on the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mixed compounds films // *Materials Today Communications*. – 2023. – Т. 34. – С. 105241.
7. Zhu J. et al. Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review // *Materials*. – 2022. – Т. 15. - №. 20. – С. 7339.
8. Mokrushin A.S. et al. Gas-sensing properties of nanostructured $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$ thin films obtained by the sol-gel method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – Т. 92. – С. 415-426.
9. Lu C. et al. A Macroporous TiO_2 Oxygen Sensor Fabricated Using Anodic Aluminium Oxide as an Etching Mask // *Sensors*. – 2010. – Т. 10. - №. 1. – С. 670-683.
10. Wang H. et al. A Micro Oxygen Sensor Based on a Nano Sol-Gel TiO_2 Thin Film // *Sensors*. – 2014. – Т. 14. - №. 9. – С. 16423-16433.
11. Wang H. et al. A micro sensor based on TiO_2 nanorod arrays for the detection of oxygen at room temperature // *Ceramics International*. – 2016. – Т. 42. - №. 7. – С. 8565-8571.
12. Wilson R. et al. The Effect of Film Thickness on the Gas Sensing Properties of Ultra-Thin TiO_2 Films Deposited by Atomic Layer Deposition // *Sensors*. – 2018. – Т. 18. - №. 3. – С. 735.
13. Korotcenkov G. et al. Engineering approaches to improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 2: Decrease of dissipated (consumable) power and improvement stability and reliability // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – Т. 198. – С. 316-341.
14. Almaev A. et al. Gas Sensitivity of IBSD Deposited TiO_2 Thin Films // *Coatings*. – 2022. – Т. 12. - №. 10. – С. 1565.
15. Choe Y. New gas sensing mechanism for SnO_2 thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – Т. 77. - №. 15. – С. 200-208.