

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК SnO₂

Ю. Б. Борис¹, д. ф.-м. н. Г. С. Коротченков², PhD Б. К. Чо², PhD В. И. Брынзарь¹

¹Государственный университет Молдовы,
г. Кишинев, Молдова;

²Институт Науки и Технологии,
г. Гвангжу, Южная Корея
borisiulia@yahoo.com

Представлены результаты структурного анализа пленок SnO₂, легированных Fe, Cu, Co и Ni. Для структурного анализа были использованы рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия и атомная силовая микроскопия. Было показано, что легирование приводит к изменению морфологии пленки и уменьшению размера зерна. Увеличение содержания мелкодисперсной фазы в пленках является важным следствием легирования.

Ключевые слова: SnO₂, легирование, морфология.

Оксиды металлов, таких как, например, SnO₂, широко используются в твердотельных газовых сенсорах [1]. Исследования последних лет в этой области проводились с целью улучшить свойства этого материала. Легирование относится к наиболее эффективным методам по оптимизации газочувствительных свойств твердотельных газовых сенсоров [2]. Однако легированные оксиды металлов, особенно в виде тонких пленок, изучены недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок на морфологию пленок SnO₂ осажденных методом спрэй-пиролиза.

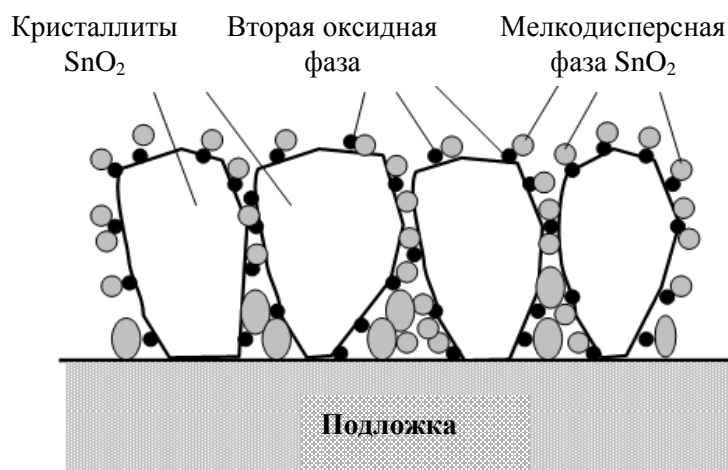
Пленки SnO₂ были осаждены методом спрэй пиролиза на окисленную подложку кремния при $T_{\text{пир}}=350\text{--}370^\circ\text{C}$ или $450\text{--}475^\circ\text{C}$. Толщина пленки варьировалась от 40 до 400 нм.

В качестве легирующих добавок были выбраны Fe, Cu, Co и Ni. Добавки были введены в раствор хлоридов, приготовленный для распыления. Концентрация легирующих элементов в растворе варьировалась в пределах 0–16 ат. %.

Для структурного анализа осажденных пленок были использованы рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия и атомная силовая микроскопия.

Вопреки нашим ожиданиям, на дифракционной картине исследуемых пленок SnO₂ в пределах экспериментальной погрешности не наблюдалось добавочных пиков, соответствующих другим оксидам даже при концентрации легирующей добавки превышающей 16 ат. %. Между тем, данные рентгеновского микроанализа свидетельствуют, что введенные примеси, действительно, присутствуют в оксидной матрице в количестве, близком к введенному в исходный раствор. Например, если концентрация легирующих элементов в распыляемом растворе составляла 16 ат. %, концентрация Co, Cu и Fe в пленках SnO₂, оцененная методом рентгеновского микроанализа, составляла 10–15, 10–12 и 10–13 ат. %, соответственно. Исследуемые пленки были осаждены при $T_{\text{пир}}=450^\circ\text{C}$. Отсутствие характерных дифракционных пиков, обусловленных присутствием второй оксидной фазы, позволяет сделать вывод, что эти оксиды находятся в очень мелкодисперсном состоянии.

Во время исследований было установлено, что легирование диоксида олова во время осаждения способствует изменению морфологии пленки. Данные рентгеновской дифракции показывают, что средние размеры зерна были изменены незначительно. Изменение среднего размера зерна не превышает 40 % во всем диапазоне легирования. Это изменение сильно зависело от $T_{\text{пир}}$ и толщины пленки. Значительное уменьшение размера зерна наблюдалось только для достаточно тонких пленок.



Схематическая диаграмма структуры пленок легированного SnO₂.

Полученные результаты, а именно значительное уменьшение в интенсивности пиков рентгеновской дифракции на фоне незначительного изменения среднего размера кристаллитов, позволяет сделать следующий вывод: наблюдаемый эффект — это следствие увеличения в осажденных легированных пленках SnO₂ содержания мелкодисперсной фазы непосредственно SnO₂, который так же как и мелкодисперсная фаза второго оксида не влияет на положение пиков рентгеновской дифракции. Наличие в пленках диоксида олова кристаллитов и мелкодисперсной аморфноподобной фазы бы-

ло экспериментально подтверждено в [3]. Схематическая диаграмма структуры пленок легированного SnO₂ представлена на рисунке. На наш взгляд, такие добавки, как медь и железо, обеспечивают максимальное увеличение содержания мелкодисперсной фазы SnO₂.

Таким образом, исследования показали, что легирование тонких пленок SnO₂ добавками Fe, Cu, Co и Ni при осаждении методом спрей-пиролиза приводит к изменению морфологии пленки и незначительному уменьшению размера зерна. Было показано, что добавки меди и железа, обеспечивают максимальное увеличение содержания мелкодисперсной фазы SnO₂. Влияние легирования сильнее проявляется для пленок с маленькой толщиной и осажденных при низких температурах ($T \approx 350^\circ\text{C}$).

Авторы благодарны Prof. J. Schwank (University of Michigan) за помощь в изучении исследуемых образцов с использованием рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках исследовательского проекта 11.817.05.10F (Республика Молдова).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Gopel W., Schierbaum K. D. SnO₂ sensors: current status and future prospects // *Sensors and Actuators B*.— 1995.— 26-27.— P. 1—12.
2. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. Effects of additives on semiconductor gas sensors // *Sensors and Actuators*.— 1983.— 4.— P. 283—289.
3. Jimenez V. M., Espinos J. P., Caballero A., Contreras L., Fernandez A., Justo A., Gonzalez-Elope A. R. SnO₂ thin films prepared by ion beam induced CVD: preparation and characterization by X-ray absorption spectroscopy // *Thin Solid Films*.— 1999.— 353.— P. 113—123.

Iu. B. Boris, G. S. Korotcenkov, B. K. Cho, V. I. Brinzari
The doping influence on the morphology of SnO₂ films.

The results of structural characterization of SnO₂ films doped by such impurities as Fe, Cu, Co and Ni are presented. Structural analysis was performed using the X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy techniques. It was shown that the doping causes the change of the film morphology and the decrease of the SnO₂ grain size. The increase in the content of the fine dispersion phase in deposited films is an important consequence of the SnO₂ doping.

Keywords: SnO₂, doping, morphology.