

УДК 621.389

Островковые тонкие пленки олова для газовых сенсоров

Вануденов Димитри Николая

dimitrivanou2004@gmail.com

Наумова Анастасия Михайловна

anastasianaumova2003@mail.ru

SPIN-code: 1610-0730

Кириянов Сергей Владимирович

makdrin@mail.ru

Сидорова Светлана Владимировна

sidorova@bmstu.ru

SPIN-код: 5780-4905

МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. В работе обоснована актуальность создания газовых сенсоров на основе островковых тонких пленок олова, сформированных с использованием метода термического испарения. Особое внимание уделено островковым тонким пленкам олова, которые формируются на диэлектрической подложке. Приведено описание экспериментального стенда контроля начальных стадий роста островковых тонких пленок. Отработаны режимы формирования островковых тонких пленок олова. Показаны экспериментальные зависимости туннельного тока от времени формирования островковых тонких пленок олова. Представлена обработка результатов экспериментальных исследований связи технологических режимов и геометрических параметров тонкопленочных покрытий олова.

Ключевые слова: островковые тонкие пленки, олово, термическое испарение, полный факторный эксперимент, газовые сенсоры

Tin Island Thin Films for Gas Sensors

Vanoudenhove Dimitri Nicolas

dimitrivanou2004@gmail.com

Naumova Anastasia Mikhailovna

anastasianaumova2003@mail.ru

SPIN-code: 1610-0730

Kirianov Sergei Vladimirovitch

makdrin@mail.ru

Sidorova Svetlana Vladimirovna

sidorova@bmstu.ru

SPIN-code: 5780-4905

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. This paper substantiates the relevance of developing gas sensors based on tin island thin films formed using the thermal evaporation method. Particular attention is paid to tin island thin films formed on a dielectric substrate. A description of the experimental setup for monitoring the initial stages of island thin film growth is provided. The regimes for the formation of tin island thin films have been developed. Experimental dependencies of the tunneling current on the formation time of tin island thin films are presented. The processing of the results of experimental studies of the relationship between technological modes and geometric parameters of tin thin-film coatings is presented.

Keywords: island thin films, tin, thermal evaporation, full factorial experiment, gas sensors

Введение. Островковые тонкие пленки (ОТП) представляют интерес для современных технологий благодаря своим уникальным свойствам, связанным с размерными эффектами [1]. Интерес представляет исследование возможности внедрения ОТП Sn в качестве чувствительного слоя газового сенсора [2], тем самым уменьшив его габариты и повысив чувствительность. Чувствительным слоем в сенсорах выступает не чистое олово, а его оксид (SnO_2), так как именно он обладает требуемой полупроводниковой природой и химической активностью по отношению к целевым газам.

Островковая тонкая пленка оксида олова (SnO_2) в газовом сенсоре нужна для увеличения площади поверхности и повышения чувствительности. Принцип работы основан на изменении электрического сопротивления пленки при контакте с газами. Адсорбируясь на поверхности, молекулы газа изменяют ее проводимость. SnO_2 проявляет чувствительность в основном к восстанавливающим, горючим и токсичным газам, таким как: угарный газ (CO), водород (H_2), аммиак (NH_3), сероводород (H_2S), метан (CH_4), пары спиртов (этанол).

Целью данной работы является проведение экспериментальных исследований для определения режима, подходящего для формирования островковых тонких пленок олова, и исследование влияния режимов нанесения тонкой пленки олова на подложку методом термического испарения.

Материалы и методы. Для нанесения чувствительного слоя на подложку газового сенсора применяется малогабаритная вакуумная технологическая установка МВТУ-11-1МС, расположенная на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Установка позволяет использовать несколько методов нанесения функциональных слоев, одним из которых является термическое испарение [3, 5]. Для контроля начальных стадий нанесения пленки олова был использован пикоамперметр Keithley 6485 (интервал измерения 0,1 с), который предназначен для измерения малых токов (от 20 фА) [1, 3].

В результате отработки режимов формирования ОТП олова были получены зависимости туннельного тока от времени начальных стадий формирования покрытия.

Для получения ОТП с заданной структурой необходимо обеспечить точный контроль над параметрами технологии нанесения. Метод термического испарения позволяет формировать пленки с варьируемой толщиной и структурой за счет изменения таких параметров, как сила тока на испарителе, время осаждения и скорость охлаждения подложки. Это делает данный метод особенно привлекательным для лабораторных исследований и настройки свойств покрытия под конкретную задачу.

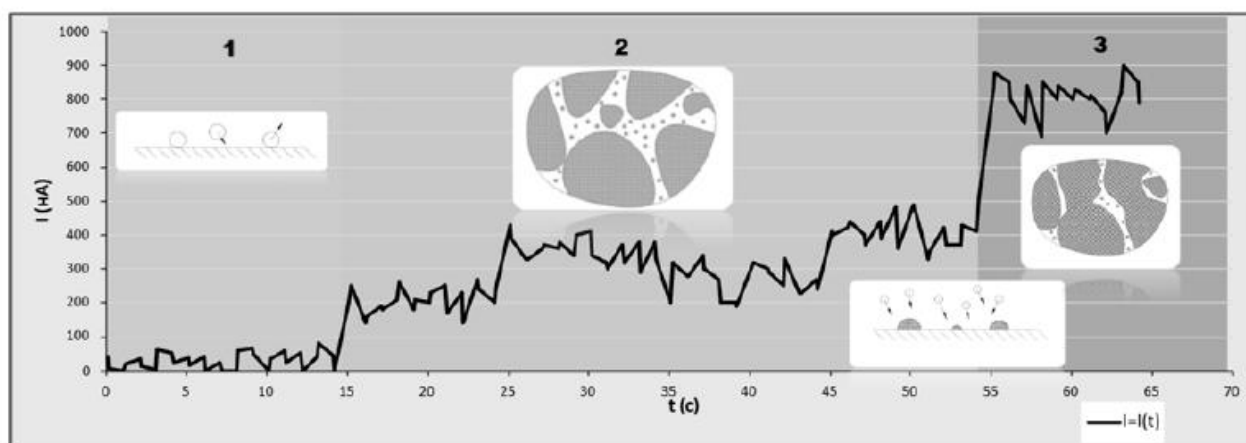
Таким образом, понимание взаимосвязи между технологическими режимами осаждения, морфологией пленки и ее функциональными свойствами имеет решающее значение при создании высокоэффективных газовых сенсоров на основе ОТП. Дальнейшее исследование этих взаимосвязей позволяет оптимизировать чувствительные элементы и повысить надежность сенсорных систем.

Формирование оловянной пленки на четырех образцах проводили в разном вакуумном цикле, при одинаковых режимах нанесения (давление в камере — 10^{-3} Па). Осаждение пленки происходит термическим испарением, расстояние от испарителя до подложки составляет 70 мм. В качестве источника питания испарителя используется блок питания с мощностью разряда 60 Вт. Предварительная ионная обработка происходит в течение 1 минуты при токе разряда 30 мА, ускоряющем напряжении порядка 530 В.

Получение изображений для последующей обработки проводится на МИИ-4 (погрешность: пределы допускаемой относительной погрешности измерений линейных размеров в плоскости XY $\pm 1\%$; пределы допускаемой относительной погрешности измерений линейных размеров по оси Z $\pm 5\%$). Измерение толщины пленок осуществляется с помощью специализированного программного обеспечения. Для того, чтобы измерить толщину пленки на одной подложке случайным образом выбирались три точки. Для каждого опыта используется одна подложка, на которых проводится по 3 измерения.

В качестве метода исследования процесса выбран полный факторный эксперимент (ПФЭ). В этом случае учитывается влияние на функцию отклика исследуемого процесса не только каждого рассматриваемого в эксперименте фактора в отдельности, но и их взаимодействий.

Результаты. Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность чувствительного слоя, является размер и морфология островков. Чем меньше размеры островков и выше степень их дисперсности, тем больше площадь поверхности, доступной для адсорбции газовых молекул, а значит — выше чувствительность сенсора. Поэтому размер островков должен быть тщательно подобран в зависимости от целевого газа и условий эксплуатации. Именно размер островка и расстояния между соседними островками можно контролировать с помощью кривых туннельного тока (см. рисунок).



Экспериментальная зависимость туннельного тока от времени формирования ОТП олова

Для исследования влияния времени нанесения (X_1) и тока испарителя (X_2) на толщину пленки (Y) использован полный факторный эксперимент

(см. таблицу) типа 2^2 . Модель принята в виде линейного полинома с взаимодействием.

Матрица планирования

№	X_1 , мин	X_2 , А	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	Y_1 , нм	Y_2 , нм	Y_3 , нм	Y_{cp}	S^2_i
1	7	5	+1	-1	+1	+1	289	301	299	296,33	41,33
2	7	3,5	+1	-1	-1	-1	252	247	243	247,33	20,33
3	8	5	+1	+1	+1	-1	398	411	423	410,67	156,33
4	8	3,5	+1	+1	-1	+1	334	335	351	340	91

Воспроизводимость эксперимента подтверждена по критерию Кохрена. Проверка значимости коэффициентов проведена по критерию Стьюдента. В результате проведенной проверки получено уравнение регрессии, описывающее зависимость толщины тонкой пленки олова от времени процесса испарения и тока на испарителе:

$$Y = 323,6 + 51,8 \cdot X_1 + 30,0 \cdot X_2.$$

Адекватность модели проверена по критерию Фишера.

Обсуждение. Анализируя зависимость туннельного тока от времени формирования тонкой пленки олова на поверхности диэлектрической подложки, можно заметить три области при разных временных значениях.

Первая область при времени от 0 до 14,2 с иллюстрирует миграцию или реиспарение частиц олова, поэтому значение тока низкое — до 20 нА.

Вторая область при времени от 14,2 до 54,2 с показывает, что на данном промежутке имеются флуктуации, соответствующие слиянию зародышей и образованию островков, происходит множественная коалесценция островков. Скачкообразное изменение силы тока, которое мы наблюдаем, показывает, что постепенно увеличивается и размер островков, и их количество. При коалесценции островков расстояния между новыми островками увеличиваются и наблюдается снижение значений туннельного тока. Значение тока — около 300 нА.

Третья область при времени больше 54,2 с демонстрирует результат активной коалесценции островков, так как сами островки растут в размере, а расстояние между ними заполняется новыми адатомами и происходит образование лабиринтной пленки. Значение тока — до 800 нА.

Обработку результатов экспериментов проводили методом полного факторного эксперимента, в результате чего получено уравнение регрессии, описывающее зависимость толщины (Y , нм) тонкопленочного слоя олова от времени процесса (X_1 , б/р) и тока на испарителе (X_2 , б/р):

$$Y = 324 + 52 \cdot X_1 + 30 \cdot X_2.$$

После расчетов было выявлено, что X_1 и X_2 являются влияющими факторами, однако их взаимное влияние (X_1X_2) не является существенным. Это может быть объяснено малым диапазоном варьирования факторов: разница во времени нанесения (1 минута) недостаточна для проявления нелинейных эффектов, диапазон тока на испарителе малый (3,5 ... 5 А). Можно отметить, что незначимость взаимодействия факторов подтверждает гипотезу о линейной зависимости толщины покрытия олова от времени процесса и тока на испарителе.

На толщину пленки оказывают прямое влияние два основных параметра: продолжительность процесса и сила тока на испарителе прямо пропорциональны толщине слоя.

Заключение. Для формирования ОТП олова в качестве чувствительного слоя газового сенсора выбрана вторая область, так как в данный момент времени 14,2...54,2 с на подложке образуются островковые пленки предположительно более равномерные по размерам островков.

Получено адекватное уравнение, связывающее толщину пленки с факторами. Время нанесения и ток на испарителе оказывают значимое линейное влияние на толщину пленки, в то время как их взаимодействие в данном диапазоне факторов статистически незначимо.

В дальнейшей работе планируется исследование влияния режимов формирования на геометрические параметры ОТП олова и отработка режимов формирования островковой тонкой пленки олова с контролем проводимости в процессе осаждения.

Список источников

- [1] Сидорова С.В. *Расчет технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких пленок в вакууме*. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2016, 16 с.
- [2] Мокрушин А.С., Симоненко Е.П. *Полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры*. URL: <https://bigenc.ru/c/poluprovodnikovye-metallooksidnye-gazovye-sensory-3390e2> (дата обращения 18.03.2025).
- [3] Наумова А.М., Кирьянов С.В. Газовый сенсор с островковыми наноструктурами. *Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии. Всерос. науч.-техн. конф.: матер.* Москва, ООО «КванторФорм», 2024. URL: studvesna.ru/go=articles&id=3984 (дата обращения 18.03.2025).
- [4] Вануденов Д.Н., Наумова А.М., Кирьянов С.В. Островковые пленки для газовых сенсоров. *Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии. Всерос. науч.-техн. конф.: матер.* Москва, ООО «КванторФорм», 2025. URL: studvesna.ru/go=articles&id=4288 (дата обращения 07.09.2025).
- [5] Панфилов Ю.В. *Формирование функциональных слоев*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020.