

УДК 681.586.712:546.214

МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С.В. ДЕНИСЮК, О.Н. КУДАНОВИЧ, Э.Э. КОЛЕСНИК

*Институт физики НАН Беларуси
Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь*

Поступила в редакцию 5 октября 2015

Представлены результаты исследования морфологии поверхности фазового состава тонких пленок оксидов молибдена и железа, сформированных на подложках из анодного оксида алюминия. Установлено образование поликристаллической пленки MoO_3 с орторомбической кристаллической решеткой и размерами зерен от 100 до 500 нм при термическом окислении пленки металла в интервале температур 400–450 °С. При окислении пленки железа при температурах от 550 до 750 °С образуется поликристаллическая пленка α -фазы Fe_2O_3 (гематит) с ромбоэдрической кристаллической решеткой.

Ключевые слова: оксиды молибдена и железа, подложка, тонкие пленки, окисление.

Введение

Для решения ряда задач по обеспечению безопасности жизни людей в промышленных и жилых зонах, связанных с детектированием токсичных и взрывоопасных газов, а также для мониторинга окружающей среды представляет интерес использование компактных и простых в эксплуатации приборов-газоанализаторов (газовых сенсоров). Газовые сенсоры адсорбционно-резистивного типа на основе тонких пленок оксидов металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами, выгодно отличаются от других типов сенсоров простотой конструкции, технологичностью, низкими себестоимостью и энергопотреблением, улучшенными метрологическими характеристиками [1].

Основным недостатком адсорбционно-резистивных сенсоров, ограничивающим их применение, является низкая селективность по определяемому компоненту. Проблема селективности обусловлена тем фактом, что молекулы различных газов, адсорбированные на поверхности чувствительного элемента, вызывают однотипные изменения электрофизических свойств полупроводника. В ряде работ рассмотрены основные подходы к решению проблемы низкой селективности [2–4]: исследование новых и модификация уже используемых газочувствительных слоев с целью повышения избирательной чувствительности к детектируемому газу, а также выбор интервалов оптимальных рабочих температур чувствительного элемента, обеспечивающих наиболее адекватное определение детектируемого газа. Другое решение проблемы низкой селективности лежит в области создания многоэлементных матриц сенсоров с последующей обработкой суммарного сигнала (образа).

При разработке сенсоров наиболее сложной задачей является выбор материала чувствительного элемента и разработка технологии его получения. Помимо традиционных газочувствительных оксидов (SnO_2 , In_2O_3 , WO_3) ведется поиск новых материалов [5]. Технология формирования чувствительного элемента оказывает существенное влияние на его электрофизические и сенсорные свойства. Выбор технологии получения газочувствительного металлоксидного полупроводника определяет кристаллическую структуру образца, микроструктуру поверхности и дефектность, распределение примесей и другие параметры.

В работе представлены результаты исследования методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ) морфологии поверхности образцов тонких пленок железа, молибдена и их оксидов, сформированных на поверхности диэлектрических подложек из анодного оксида алюминия (АОА). Оксиды Мо и Fe относятся к полупроводникам *n*-типа с широкой запрещенной зоной. Благодаря этому представляет интерес исследование свойств данных материалов с целью применения их в качестве газочувствительных элементов химических сенсоров. Наиболее перспективным представляется использование чувствительных элементов в виде тонких пленок, что обеспечивает высокое значение отношения поверхности образца его объему, высокую чувствительность и малое время отклика и восстановления.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования представляли собой диэлектрическую подложки размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ с тонкопленочными оксидными слоями. Получение тонких пленок оксидов Мо и Fe осуществлялось в две стадии. На первой стадии были сформированы ионно-плазменным напылением тонкие пленки самих металлов с удовлетворительной адгезией к подложке. Далее, на второй стадии, проводилось сквозное окисление полученных металлических пленок при различных температурах. В качестве диэлектрических подложек были использованы пластины $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 35–40 мкм. Подложки были получены путем анодного окисления алюминия с последующим переводом аморфного оксида в γ -фазу при температуре 950 °С. Данная модификация Al_2O_3 обладает удовлетворительными механическими свойствами и практически не изменяет своих свойств при нагреве до 850 °С.

Формирование тонких металлических пленок на поверхности АОА проводилось на установке вакуумного напыления УРМ 3.279.013. Для получения пленок Мо и Fe были использованы мишени из соответствующих металлов чистотой 99,95 масс %. Ионно-плазменное напыление осуществлялось в среде аргона, давление которого во время процесса составляло $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. Распыление мишени осуществлялось при ускоряющем напряжении 1,4 кВ и токе анода 0,9–1 А, что обеспечивало скорость осаждения металла около 0,01 мкм/мин. Толщины полученных пленок контролировались по свидетелю и составляли 0,30–0,35 мкм.

После напыления металлической пленки ее окисляли на воздухе в муфельной электропечи сопротивления марки СНОЛ 6,7/1300. Режим окисления образцов включал нагрев до заданной температуры со скоростью 4 °С/мин., выдержку температуры в течении 30 минут и последующее снижение температуры со скоростью 4 °С/мин. Эксперименты по окислению пленок Мо и Fe проводились в интервале температур 300–750 °С с шагом в 50 °С. Исследование морфологии поверхности образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии на установке LEO-1420. Фазовый состав металлических пленок и их оксидов исследованы методом рентгенофазового анализа на установке Дрон-3 с CuK_α излучением.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты исследования методом растровой электронной микроскопии морфологии пленок молибдена и его оксидов, полученных при температурах 350, 400 и 450 °С (цена деления шкалы – 200 нм). Как видно на рис. 1, *а* пленка молибдена имеет мелкозернистую структуру, повторяющую морфологию поверхности подложки АОА. РЭМ-изображение поверхности образца (рис. 1, *б*), полученного при температуре 350 °С, демонстрирует начало процесса окисления металлической пленки, образование отдельных зерен неправильной формы с размерами от 100 до 200 нм на поверхности пленки молибдена. Пленки оксида молибдена, полученные окислением при температуре 400 °С, имеют однородную структуру, состоящую из отдельных зерен прямоугольной либо неправильной формы с острыми краями и характерными размерами отдельных зерен от 100 до 500 нм (рис. 1, *в*). Присутствуют также более мелкодисперсные зерна. Окисление при более высокой температуре (450 °С) приводит к образованию оксидной пленки состоящей из прямоугольной формы зерен со сглаженными краями с размерами кристаллитов от 100 до 300 нм (рис. 1, *г*). Отличия в размерах кристаллитов пленок MoO_3 , полученных при температурах 400 и 450 °С, можно объяснить процессом сублимации оксида. В интервале температур 500–550 °С наблюдается быстрая сублимация пленки оксида молибдена. У массивных образцов

молибдена процесс сублимации начинается при более высокой температуре (740 °С). Результаты исследования пленки молибдена, полученной окислением при 400 °С, методом рентгенофазового анализа показывают интерференционные пики, относящиеся к кристаллической структуре MoO_3 (рис. 2). Расшифровка пиков согласно данным ASTM подтверждает образование поликристаллической пленки: MoO_3 с орторомбической кристаллической решеткой (параметры решетки a : 3,9630; b : 13.856; c : 3,6966).

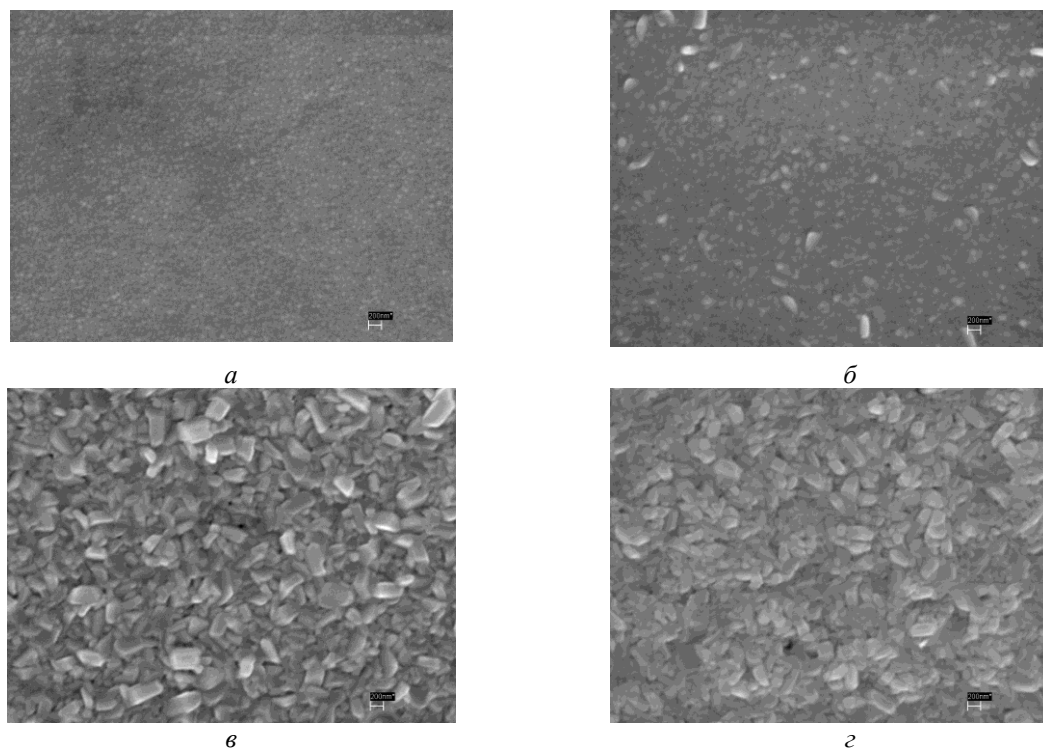


Рис. 1. РЭМ-изображения исходной пленки Mo (*a*) и пленки Mo, окисленной при температуре 350°С (*б*), 400°С (*в*), 450°С (*г*)

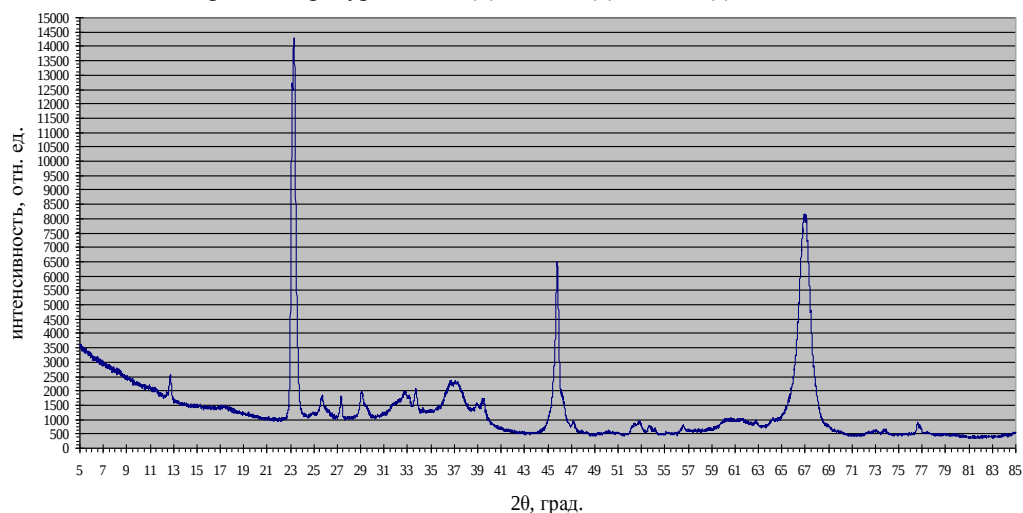


Рис. 2. Рентгенограмма пленки оксида молибдена на подложке из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной окислением при 400 °С

На рис. 3 приведены результаты исследования методом растровой электронной микроскопии морфологии пленок железа и его оксидов, полученных при температурах 550, 580, 650 и 750 °С (цена деления шкалы – 1 мкм). Пленка железа имеет мелкозернистую структуру (рис. 3, *a*), повторяющую морфологию поверхности подложки АОА. РЭМ-изображение поверхности образца (рис. 3, *б*), полученного окислением при температуре 550 °С, демонстрирует образование однородной пленки, состоящей из сросшихся зерен округлой формы с характерным размером отдельных зерен от 50 до 100 нм. Методом рентгенофазового

анализа установлен фазовый состав полученной оксидной пленки: α -фаза Fe_2O_3 (гематит). Изображение поверхности образцов, полученных окислением тонкой пленки Fe при температурах 580 °C (рис. 3, в) и 650 °C (рис. 3, г), также демонстрирует однородную оксидную пленку с размером зерен от 50 до 100 нм. При температуре 750 °C происходит образование однородной пленки, состоящей из сросшихся зерен округлой либо неправильной формы с размерами от 300 до 400 нм, что может быть объяснено агломерацией более мелких зерен (рис. 3, д). Результаты исследования пленки оксида железа, полученной окислением при 580 °C, методом рентгенофазового анализа показывают интерференционные пики, относящиеся к кристаллической структуре Fe_2O_3 (рис. 4). Расшифровка пиков согласно данным ASTM подтверждает образование поликристаллической пленки: α -фаза Fe_2O_3 (гематит) с ромбоэдрической кристаллической решеткой (параметры решетки a : 5,0356; c : 13,7489).

Помимо основной фазы в интервале температур 550–650 °C наблюдается образование дополнительной фазы (предположительно Fe_3O_4) в виде игольчатых кристаллитов, количество и размеры которых зависят от температуры окисления (рис. 3, б–г). Так при 550 °C кристаллиты имеют размер 200–300 нм, а с увеличением температуры окисления до 580 °C их размеры достигают 1 мкм. При 650 °C уменьшается размер кристаллитов (менее 100 нм) и их количество на поверхности пленки, а при 750 °C образование игольчатых кристаллитов не наблюдается. Однако присутствие дополнительной фазы не подтверждается данными рентгенофазового анализа, возможно вследствие малой ее концентрации в оксидной пленке либо аморфной структуры.

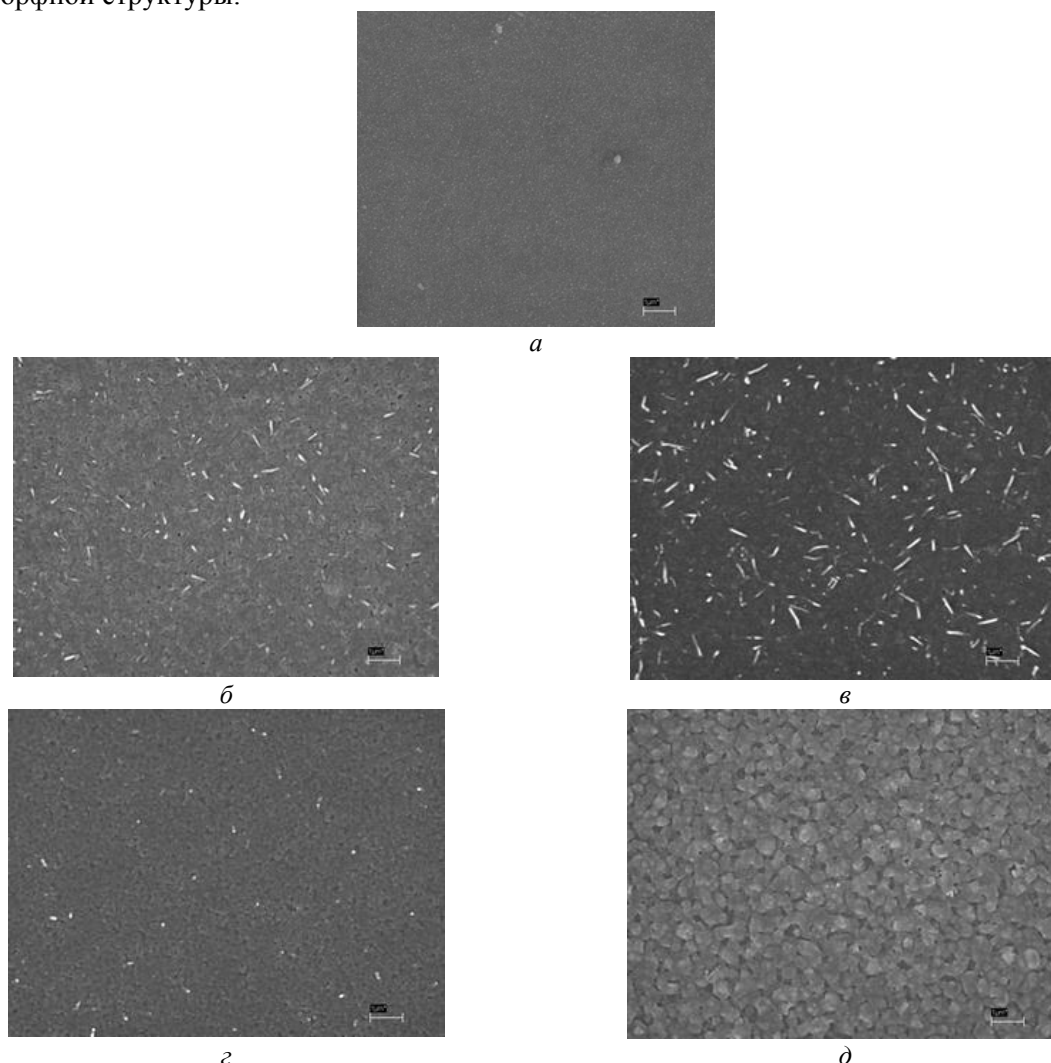


Рис. 3. РЭМ-изображения исходной пленки Fe (а) и пленок Fe, окисленных при температурах 550 °C (б), 580 °C (в), 650 °C (г), 750 °C (д)

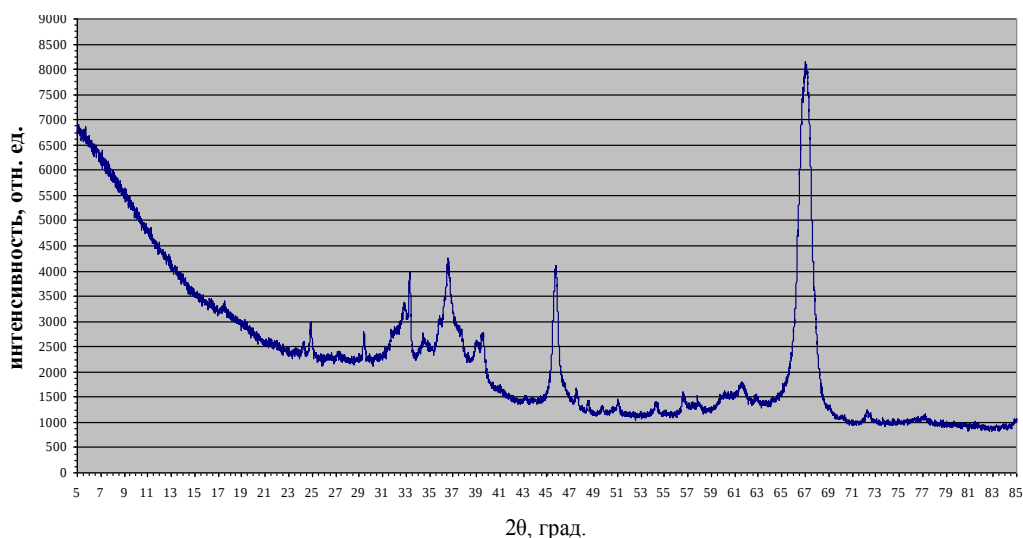


Рис. 4. Рентгенограмма пленки оксида железа на подложке из γ - Al_2O_3 , полученной окислением при 580 °C

Полученные и исследованные пленки оксидов молибдена и железа использовались в качестве чувствительного элемента при создании адсорбционно-резистивных сенсоров с изолированной рабочей областью [6, 7]. В качестве подложек сенсоров использовалась γ -фаза анодного оксида алюминия толщиной 35–40 мкм.

Заключение

Получены пленки оксидов молибдена и железа сочетанием ионно-плазменного напыления и сквозного термического окисления. Исследована морфология их поверхности и фазовый состав. Отмечены особенности структуры пленок в зависимости от температурного режима окисления. При окислении пленки молибдена, предварительно полученной ионно-плазменным напылением, в интервале температур 400–450 °C происходит образование поликристаллической пленки MoO_3 с размерами зерен от 100 до 500 нм. По данным рентгенофазового анализа полученный оксид молибдена имеет орторомбическую кристаллическую решетку. Перевод пленок железа в его оксид в диапазоне температур от 550 до 750 °C приводит к образованию поликристаллической пленки Fe_2O_3 α -фазы (гематит) с ромбоэдрической кристаллической решеткой, при этом размер зерен колеблется от 50 до 400 нм.

MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF THE MOLYBDENUM AND IRON OXIDES FILMS ON A SUBSTRATE FROM ANODIC ALUMINUM OXIDE

S.V. DZENISIUK, A.M. KUDANOVICH, E.E. KOLESNIK

Abstract

The study results of the surface morphology of molybdenum thin films phase composition and iron oxides formed on substrates from anodic alumina are presented. The formation of MoO_3 polycrystalline film with orthorhombic crystal lattice and a grain size of 100 to 500 nm was carried out by thermal oxidation of the metal film in the temperature range 400–450 °C. The oxidation of iron films at temperatures of 550 to 750 °C formed the polycrystalline films of phase α - Fe_2O_3 (hematite) with a rhombohedral crystal lattice.

Список литературы

1. Мухуров Н.И., Ефремов Г.И., Куданович О.Н. Устройства микромеханики и микросенсорики на нанопористом оксиде алюминия. Минск, 2005.
2. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М. и др. // Рос. хим. ж. 2007. Т. LI, № 6. С. 61–70.
3. Бубнов Ю.З., Бирюлин Г.В., Егоров В.И. и др. // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 4. С. 38–41.
4. Сысоев В.В. Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металло-оксидных тонких пленок и наноструктур: автореф. дис. ... докт. тех. наук. Саратов, 2009.
5. Yu-Feng Sun // Sensors. 2012. № 12 (3). P. 2610–2631.
6. Мухуров Н.И., Денисюк С.В., Куданович О.Н. Адсорбционно-резистивный газовый сенсор / Патент РФ № 10166.
7. Мухуров Н.И., Денисюк С.В., Куданович О.Н. и др. // Приборы. 2015. № 2. С. 7–12.