

3. V.Lantto, P.Romppanen. Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO₂ surface. Surface Science, 192, (1987)-P.243-264.
4. T.Rantala, V.Lantto, T.Rantala. Computational approach to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide. Proc.11th European Conf.on Solid State Transducers. Warsaw, Sept.21-24,1997, V.1:-P.55-58.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, О.И. Курбачев, Д.Ю. Косов,
В.А. Черкасов, Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г.Минск)

АДСОРБЦИЯ-ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ТОНКИХ ПЛЕНКАХ SnO₂, CuO

Активным участником поверхностных процессов, происходящих при детектировании газов в воздушной среде, является атмосферный кислород, поэтому необходимо изучить влияние парциального давления кислорода на электросопротивление пленок.

Целью настоящей работы являлось исследование поведения электрофизических параметров тонких пленок SnO₂, CuO и их двухфазных композиций при различных парциальных давлениях кислорода.

Методика эксперимента. Тонкие пленки толщиной 45-50 нм получали методом магнетронного распыления металлического слоя с последующим его термическим окислением при 500 °С. В качестве исходных материалов использовали соответствующие металлы марки «ч.д.а.». Двухфазные композиции получали совместным распылением олова и меди. С учетом соответствующих коэффициентов распыления формировали пленки с содержанием меди 10,20,30,40,50 ат.% по отношению к олову. В качестве материала подложки использовали слюду (мусковит) толщиной ~10 мкм. Контроль толщины пленок производили с использованием профилографа-профилометра и микроинтерферометра МИИ-4. Проводимость образцов исследовали измерением постоянного тока при заданном напряжении. Давление воздушной среды изменяли в интервале от 760 до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Откачку воздуха осуществляли насосами 2НВР-5ДМ ($760-5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и NORD-250 ($5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). В интервале 760 - 1 мм рт.ст. давление контролировали ртутным манометром, а далее с помощью манометрического термопарного преобразователя ПМТ-2. Каждое измерение осуществляли после достижения равновесного значения проводимости.

Экспериментальные данные и их обсуждение. Изучена зависимость изменения относительного сопротивления образцов SnO₂, CuO, SnO₂-CuO при десорбции кислорода в интервале давления воздуха от

760 до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Зависимость для SnO_2 иллюстрирует два характерных участка: в диапазоне давлений от атмосферного до ~ 1 мм рт.ст. не происходит существенного изменения сопротивления, далее (менее 1 мм рт.ст.) наблюдается резкое уменьшение сопротивления слоя. Кислород адсорбируется на поверхности, и при атмосферном давлении поверхность SnO_2 оказывается сильно заполненной адсорбированным кислородом (до 10^{14} см $^{-2}$), причем его поверхностная концентрация сравнима с количеством свободных носителей заряда (10^{13} - 10^{15} см $^{-3}$), приходящихся на объем пленки, соответствующий этой поверхности. В данном случае, вероятно, количество адсорбированного кислорода заметно превышает число электронов, которое он мог бы локализовать. Таким образом, определенная часть адсорбированного кислорода характеризуется меньшей вероятностью локализации электронов, следовательно, более слабой связью с поверхностью. Именно этот «слабо» связанный кислород десорбируется на первом участке, и его десорбция не сопровождается существенным изменением концентрации свободных носителей и, как следствие, проводимости. При достижении определенного разрежения (~ 1 мм рт.ст.) десорбция кислорода начинает сопровождаться значительным увеличением проводимости за счет заполнения зоны проводимости делокализованными при десорбции кислорода электронами. Зависимость проводимости от давления кислорода в интервале сильного роста проводимости линеаризуется в координатах $\ln(G_{\text{вак}}/G_{\text{возд}}) - \ln P_{\text{O}_2}$, где $G_{\text{вак}}$, $G_{\text{возд}}$ - проводимость в вакууме и на воздухе соответственно, P_{O_2} - парциальное давление кислорода. Тангенс угла наклона этой прямой является показателем изотермы адсорбции Фрейндлиха (a) в уравнении $G_{\text{вак}}/G_{\text{возд}} \sim (P_{\text{O}_2})^a$.

На пленках CuO , являющихся полупроводниками p -типа, адсорбция кислорода сопровождается извлечением электронов из валентной зоны с образованием дополнительных дырок. Десорбция кислорода с поверхности пленки CuO также характеризуется двумя участками. В диапазоне давлений от атмосферного до ~ 10 мм рт.ст. десорбция кислорода не сопровождается сильным уменьшением проводимости, что связано с относительно небольшим количеством электронов, освобожденных десорбцией кислорода, который характеризовался более слабой связью с поверхностью пленки. При достижении давления около 10 мм рт.ст. наблюдается резкое уменьшение проводимости, которое обусловлено уменьшением концентрации дырок в валентной зоне за счет процессов рекомбинации дырок и электронов, делокализованных при десорбции кислорода. Такая зависимость также линеаризуется в логарифмических координатах. Для пленок SnO_2 - CuO , представляющих собой двухфазную систему, состоящую из полупроводников n - и p - типа, десорбция кислорода оказывает двойное

воздействие. Для SnO_2 десорбция кислорода сопровождается увеличением концентрации электронов, т.е. увеличением проводимости, а в случае CuO она сопровождается уменьшением концентрации дырок, т.е. уменьшением проводимости. На участке десорбции «слабосвязанного» кислорода преобладает влияние увеличения концентрации электронов в SnO_2 . Следующее из этого увеличение проводимости носит более ярко выраженный характер, чем для чистого SnO_2 , что объясняется меньшей концентрацией свободных носителей заряда. Область сильного изменения проводимости начинается при больших парциальных давлениях, чем в CuO и SnO_2 , и сопровождается более плавным изменением (увеличением) проводимости за счет того, что вклад влияния уменьшения концентрации дырок в CuO на проводимость образца становится более существенным. Более того, при дальнейшей десорбции кислорода уменьшение проводимости за счет уменьшения концентрации дырок в CuO начинает превалировать над увеличением проводимости за счет увеличения концентрации электронов в SnO_2 , что в итоге приводит к смене типа проводимости двухфазной системы SnO_2 - CuO с n - на p -проводимость. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при адсорбции-десорбции кислорода на поверхности тонких пленок SnO_2 и CuO наблюдаются два характерных участка в изменении проводимости. В двухфазных пленках SnO_2 - CuO в области низких парциальных давлений кислорода наблюдается эффект смены типа проводимости. Пленки всех составов практически не изменяют свои электрофизические параметры при изменении парциального давления кислорода в довольно широком диапазоне, что является существенным фактором при детектировании различных газовых компонентов в кислородсодержащих средах с переменным парциальным давлением кислорода.

Авторы благодарят дипломника Березняцкого А.В. за участие в работе.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, О.А. Чеботарь, О.И. Курбачев,
Д.В. Косов, Л.А. Башкиров, И.М.Жарский
(БГТУ, г.Минск)

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СЛОЕВ SnO_2 - CuO ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ГАЗАМ

С целью создания пленок с заданной чувствительностью и селективностью газовых сенсоров на основе оксидов металлов используют введение легирующих добавок. Однако интерес также представляют