

стью и коррозионной устойчивостью в процессе анодного получения иодата калия. При этом исследованные электродные материалы являются более активными и коррозионно устойчивыми, чем широко используемые для этих целей графитовые аноды. Применение анодов на основе бисилицидов переходных металлов взамен графитовых позволяет получать иодат калия высокой чистоты и с меньшими энергетическими затратами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филонов В.П., Германович Ф.А., Мурах В.И. и др. // Национальная политика здорового питания в Республике Беларусь: Материалы Межд. конф. – Мн., 2001. – С. 19–24.
2. Технология пищевых производств / Под ред. Л.П. Ковальской. – М.: Колос, 1997.
3. Асташко В.И., Дроздович В.Б., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. – 1981. – № 2. – С. 41–47.
4. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Писарчик Н.М. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. – М., 1984. – Деп. в НИИТЭХИМ. 30.03.84, № 276.
5. Байрамов Ф.Г., Мамедов М.Д. // Азербайджанский хим. журн. – 1975. – № 6. – С. 119–121.
6. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1997. – № 3. – С. 25–31.
7. Герасимов Я.И. Курс физической химии. – М.: Высшая школа, 1973. Т. 2. С. 285–290.
8. Белевский С.Ф., Горбачев С.В. // Журн. физ. химии. – 1962. Т. 36. – С. 742–746.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971.

УДК 621.382+621.793

В.Г. Зарапин, ассистент; И.М. Жарский, профессор

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO_x , ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛОВА

The subject of investigation are electrophysical properties of SnO_x thin films. The temperature dependence of conductivity and thermo-EMF with study of physical properties were measured. For the description of physical properties of films is the barrier model of electrocarry with the contribution under barrier of tunneling most acceptable. The basic parameters of the barriers are established.

Интерес к разработкам в области приборов и устройств с применением тонких полупроводниковых пленок из неорганических и органических материалов в современной технике обусловлен широким использованием данных пленок в различных электронных устройствах в качестве гетероконтактов, МОП-структур, проводящих покрытий, фотоэлементов, чувствительных элементов сенсоров и т. д. Области применения полупроводниковых пленок определяются их электрофизическими свойствами, которые, в свою очередь, зависят от метода и условий получения. Среди большого разнообразия методов получения полупроводниковых пленок оксидов, свойства пленок, полученных методом окисления пленок металла до его оксида при высоких температурах, практически не изучены. В настоящей работе изучаются пленки SnO_x , полученные термическим окислением олова, об особенностях структурно-фазового состава которых

сообщалось ранее [1]. Сопоставление физико-химических свойств полупроводниковых пленочных структур на основе оксида олова, сформированных термоокислением, со свойствами аналогичных по химическому составу, но приготовленных иными методами пленок представляется важным для понимания причин различий в поведении чувствительных элементов химических сенсоров, полученных различными способами.

Пленочные полупроводники, представляющие собой поликристаллические структуры, условно можно отнести к регулярным неоднородностям, включающим не только размерные эффекты, влияющие на свободное движение носителей заряда, но и направленные неоднородности химического состава, градиенты распределения примесей, выделения различных фаз (высокопроводящих или изолирующих) и т. д. [2].

В поликристаллических полупроводниках проводимость и подвижность, как правило, значительно ниже, чем в массивных образцах, а их температурные зависимости подчиняются другим закономерностям. Наблюдаемые аномалии объясняются главным образом влиянием области межкристаллитных границ. Если кристаллитам в некотором приближении можно приписать свойства, подобные объемным свойствам данного материала, то для области межкристаллитных границ такой определенности нет [3, 4]. Межкристаллитные границы связаны с нарушением периодичности кристаллической решетки, в результате чего образуются состояния, ионизация которых чаще всего приводит к образованию обедненного граничного слоя. В случае оксидов может происходить избыточное внедрение атомов кислорода, приводящее к возникновению иной по элементному соотношению структурной фазы. В теории электронного переноса в поликристаллических полупроводниках используют в основном две концепции. Первая основывается на анализе сложных электрических цепей, вторая – на барьерной модели, включающей механизм надбарьерной термоэлектронной эмиссии и механизм туннелирования носителей через барьеры.

Основным отличием пленочных поликристаллических полупроводников от монокристаллов также является отсутствие дальнего порядка в расположении атомов. В результате нарушаются закономерности, присущие кристаллам: края зон становятся размытыми – появляются хвосты плотностей состояний, уходящие в запрещенную зону. Несмотря на существенные отличия особенностей электронного переноса для неупорядоченных полупроводников применяется зонная модель, так как не нарушаются основные черты плотности состояний кристалла, что связано с сохранением ближнего порядка. Если в кристаллических материалах электронный перенос обычно осуществляется по одному каналу – разрешенным зонам, то в неупорядоченных материалах имеется несколько каналов электронного переноса: канал диффузионного переноса по делокализованным состояниям вблизи края подвижности и каналы прыжкового переноса по локализованным состояниям.

Поскольку для пленок SnO_x , полученных термическим окислением оловянных пленок, согласно результатам, представленным в [1], характерна как поликристаллическая структура, так и элементная неоднородность, то для установления механизма электропереноса необходимо рассмотрение их электрофизических свойств в рамках существующих моделей электропереноса для неупорядоченных полупроводников. К таким свойствам, в первую очередь, относятся температурные зависимости проводимости, термо-ЭДС, концентрации и подвижности носителей заряда.

Исследования зависимости удельной электропроводности (σ) пленок SnO_x от температуры в диапазоне от 20 до 200°C показали, что удельная проводимость пленок экспоненциально возрастает с ростом температуры, следовательно, она носит активаци-

ционный характер и может быть описана уравнением Аррениуса. Результаты исследований дифференциальной термо-ЭДС (α) демонстрируют отрицательный знак во всем исследованном температурном интервале, что указывает на проводимость n-типа. Вид температурной зависимости дифференциальной термо-ЭДС является критерием для оценки наличия вырождения электронного газа в материале. Так, в случае вырожденного электронного газа дифференциальная термо-ЭДС линейно возрастает с увеличением температуры [3]. Экспериментальные данные показывают, что дифференциальная термо-ЭДС пленок SnO_x логарифмически возрастает с ростом температуры, из чего можно сделать предварительный вывод об отсутствии вырождения и о применимости уравнения Писаренко [3] для наблюдаемой зависимости. В соответствии с этим уравнением при энергии активации примесей, отличной от нуля, термо-ЭДС падает при низких температурах за счет увеличения концентрации примесных электронов, затем наступает участок логарифмического роста термо-ЭДС, соответствующий истощению примеси. Видимо, в исследованном температурном интервале наблюдается истощение примесного уровня.

Температурная зависимость удельной проводимости пленок SnO_x в координатах Аррениуса ($\ln \sigma = f(T^{-1})$) хорошо нормализуется. Зависимость имеет небольшой излом в области 50°C и характеризуется двумя значениями энергии активации: 0,109 эВ для низкотемпературного участка и 0,162 эВ — для высокотемпературного. Это может свидетельствовать либо о наличии двух примесных уровней, разделенных зазором $\sim 2\text{kT}$, либо об активационных зависимостях от температуры двух составляющих удельной проводимости: концентрации носителей заряда и их подвижности.

Согласно уравнению Писаренко [3], кривая температурной зависимости дифференциальной термо-ЭДС в координатах $\alpha = f(T^{-1})$ должна представлять собой прямую линию. Экспериментальная зависимость в этих координатах линейна, и в соответствии с данным уравнением нами получено, что значение положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости составляет 0,044 эВ, а это превышает величину тепловой энергии $kT \approx 0,025$ эВ и является подтверждением отсутствия вырождения электронного газа в пленках SnO_x .

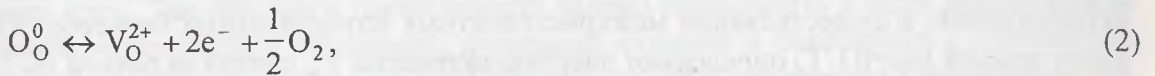
Концентрация свободных носителей заряда (n) в пленках SnO_x довольно высока и изменяется в исследованном температурном интервале от $3,2 \cdot 10^{19}$ до $2,35 \cdot 10^{20}$ см^{-3} . Для невырожденных полупроводников температурная зависимость концентрации равновесных носителей заряда обычно подчиняется уравнению [4]

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (1)$$

где N_C — эффективное число состояний в зоне проводимости; E_n — энергия активации концентрации носителей заряда, имеющая смысл энергетического зазора между дном зоны проводимости и положением примесного уровня. В соответствии с этим уравнением, зависимость должна быть линейна в координатах $\ln n = f(T^{-1})$. Данные по температурной зависимости концентрации носителей заряда пленок SnO_x хорошо соответствуют уравнению (1). Рассчитанное по тангенсу угла наклона графика значение энергии активации концентрации носителей заряда составляет $E_n = 0,099$ эВ, а эффективное число состояний $N_C = 1,8 \cdot 10^{21}$ см^{-3} .

В 1 см^3 диоксида олова при параметрах элементарной ячейки $a=4,738 \text{ \AA}$; $c=3,188 \text{ \AA}$ (касситерит) содержится $\sim 2,86 \cdot 10^{22}$ атомов кислорода и, в соответствии со средним

элементным соотношением $\text{SnO}_{1,8}$ [1], ~10% атомов кислорода отсутствуют, в результате чего образуются двукратно ионизированные вакансии в подрешетке кислорода по реакции



где O_O^0 – атом кислорода в подрешетке кислорода; V_O^{2+} – заряженная вакансия в подрешетке кислорода. В соответствии с данным уравнением, образование одной вакансии кислорода сопровождается образованием двух свободных электронов, и оценочный расчет количества свободных электронов при 10%-ном отсутствии атомов кислорода позволяет получить значение $n \approx 5,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Данная величина превышает значения, полученные экспериментально, но близка к вычисленному по уравнению (1) значению эффективного числа состояний, из чего можно предположить, что значительная часть свободных электронов, появляющихся при образовании кислородных вакансий, может быть локализована на донорных уровнях (температура, при которой $kT \approx E_n$, составляет ~870°C) или на центрах адсорбционной природы.

Для установления механизма проводимости, реализующегося в пленках SnO_x , наиболее информативным параметром является температурная зависимость подвижности носителей заряда (μ). Определение механизма проводимости можно осуществить путем сопоставления температурной зависимости подвижности с теоретическими моделями электропереноса для пленочных неупорядоченных материалов.

Согласно барьерной модели [5], межкристаллитные границы чаще всего формируются обедненным приповерхностным слоем, вызванным электрическим зарядом поверхностных состояний границ кристаллитов. При идентичности свойств граничащих кристаллитов на одном из них возникает изгиб зон, зеркально симметричный изгибу на другом. В результате между кристаллитами образуется симметричный барьер. Электронный перенос одномерной поликристаллической цепочки с межкристаллитными барьерами определяется параметрами электронного переноса средней электрически нейтральной (с прямыми зонами) части кристаллита и области межкристаллитных границ – барьерной области.

В барьерной области могут реализовываться два механизма переноса электронов: термоэлектронной надбарьерной эмиссии и подбарьерного туннельного переноса. Туннелирование через барьер происходит при условии, что ширина барьера равна или меньше длины волны электрона проводимости, т. е. барьер становится прозрачным для электрона. Вклад подбарьерного туннельного переноса обычно проявляется в уменьшении наклона кривых $\sigma=f(1/T)$ и $\mu=f(1/T)$ с уменьшением температуры [6].

Для барьерного механизма электронного переноса эффективную подвижность можно представить формулой [7]

$$\mu = (\mu_1^{-1} + \mu_2^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

$$\text{где } \mu_1 = \frac{L}{l_1} \cdot \mu_b, \quad (4)$$

$$\mu_2 = \frac{e \cdot L}{(2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right) \quad (5)$$

(μ_b — подвижность в нейтральной области кристаллита; L — размер кристаллита; ϕ_b — высота барьера).

Наличие экспоненциальной температурной зависимости подвижности может свидетельствовать о существовании межкристаллитных потенциальных барьеров, а по наклону прямой $\ln \mu = f(1/T)$ определяют энергию активации E_μ , считая ее равной ϕ_b .

Для корректного нахождения энергии активации $E_\mu = \phi_b$ следует рассматривать зависимость $\ln(\mu \cdot T^{1/2}) = f(1/T)$, в которой учитывается температурная зависимость предэкспоненциального множителя.

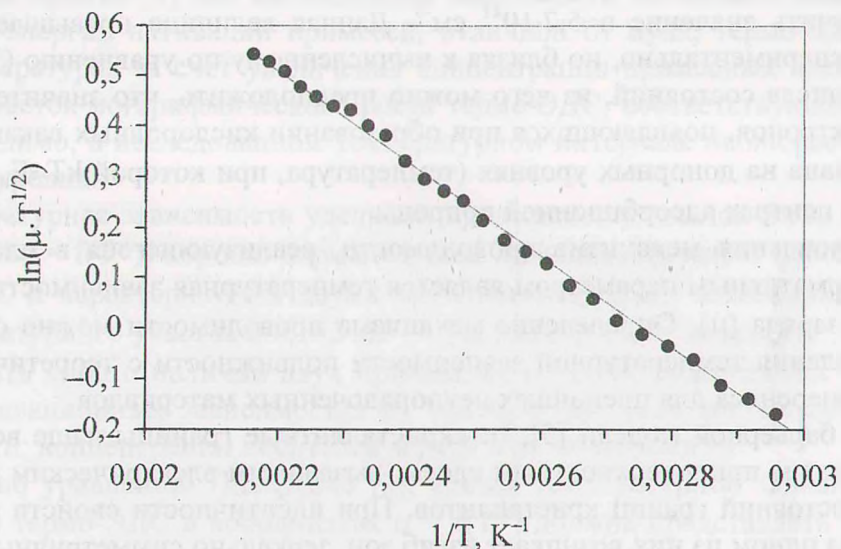


Рис. 1. Температурная зависимость подвижности носителей заряда пленок SnO_x в соответствии с барьерной моделью

На рис. 1 приведена температурная зависимость подвижности носителей заряда в координатах уравнения (5), полученная нами по экспериментальным данным для пленок SnO_x . Рассчитанное значение энергии активации E_μ составляет 0,078 эВ. Значение эффективной массы носителей заряда, вычисленное по величине предэкспоненциального множителя с учетом значения $L=14$ нм, полученного по данным электронно-микроскопических исследований [1], составляет $0,23 \cdot m_0$. По температурной зависимости проводимости с учетом температурной зависимости предэкспоненциального множителя подвижности получено значение энергии активации $E_\sigma=0,168$ эВ. Разница между энергиями активации проводимости E_σ и концентрации носителей E_n составляет 0,069 эВ, что на 0,009 эВ меньше полученного нами по температурной зависимости подвижности значения высоты потенциального барьера. Данная разница имеет порядок 0,2–0,4 kT в исследованном интервале температур и может быть обусловлена либо вкладом подбарьерного туннелирования, либо снижением потенциального барьера под действием внешнего электрического поля. Однако расчет величины снижения потенциального барьера под действием внешнего электрического поля в рамках модели полевой эмиссии Шоттки [4] дает величину более чем в десять раз меньшую полученной выше разницы. Следовательно, на наш взгляд, для пленок SnO_x наиболее вероятным является вклад подбарьерного туннелирования.

Согласно модели перколяционной проводимости, локальные неоднородности, например неравномерное распределение примесей, скопление дефектов, включения инородных фаз, вызывают флуктуацию потенциала. Эти флуктуации моделируют энергетические зоны. Так, дно зоны проводимости можно представить в виде искривленной рельефной поверхности с впадинами, долинами, холмами и перевалами с амплитудой потенциала $\gamma_p \gg kT$. Впадины и долины заполнены возбужденными (термически или иным способом) носителями до такого энергетического уровня, при котором между ними образуются перемычки, создающие путь для протекания носителей заряда. Этот уровень называется уровнем протекания E_p или уровнем перколяции [8]. Носители с энергией, большей уровня протекания, являются свободными и движутся как классические, огибая встречающиеся на пути потенциальные холмы. Омическая электропроводность такой системы пропорциональна концентрации свободных электронов, движущихся выше уровня протекания. Поликристаллическую пленку можно представить как систему с крупномасштабными флуктуациями потенциала, в которой кристаллиты являются озерами, а области межкристаллитных границ с потенциальными барьерами — грядами холмов неодинаковой высоты. Микроструктуру можно представить и как узел некоторой случайной электрической цепи, в ветвях которой находятся нелинейные сопротивления, соответствующие межкристаллитным барьерам и имеющие большой разброс [9].

В соответствии с данной моделью, концентрация свободных носителей заряда определяется экспоненциальной зависимостью от температуры, а подвижность является функцией вида

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(\frac{kT}{\gamma_p} \right)^m, \quad (6)$$

где $m=2...4$ [10].

Полученное значение показателя степени по температурной зависимости подвижности носителей заряда для пленок SnO_x в логарифмических координатах, в соответствии с уравнением (6), составляет $m=1,79$ и находится вне пределов, определенных в [10], из чего можно заключить, что модель перколяционной проводимости не может быть пригодна для описания электротранспортных свойств пленок SnO_x . Кроме того, порог протекания возникает при критическом объеме диэлектрика (областей с малой электропроводностью) $\sim 0,83$ для трехмерных систем и $\sim 0,5$ для двумерных, что не может реализовываться в пленках SnO_x со столь значительной стехиометрической разупорядоченностью по кислороду.

В неупорядоченных полупроводниках, к которым можно отнести нестехиометрические оксидные пленки, нарушаются закономерности, присущие кристаллам: размываются края зон и появляются хвосты плотностей состояний, уходящие в запрещенную зону. В неупорядоченных материалах электроперенос может осуществляться по нескольким каналам, один из которых — канал диффузионного переноса по делокализованным состояниям вблизи края подвижности.

В невырожденном полупроводнике в модели Дэвиса–Мотта проводимость, обусловленная электронами, возбужденными на край подвижности в область делокализованных состояний, определяется выражением [11]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (7)$$

где $E_C - E_F = \Delta E - \alpha \cdot T$; $\sigma_0 = \sigma_{00} \cdot \exp\left(\frac{\alpha}{k}\right)$; $\sigma_{00} = 0,026 \cdot \frac{e^2}{\hbar \cdot a}$ (a — межатомное расстояние).

Средняя дрейфовая подвижность

$$\mu_d = \frac{0,026 \cdot e}{\hbar \cdot a \cdot N(E_C) \cdot kT}, \quad (8)$$

Если электронный перенос описывается диффузионным или броуновским движением,

$$\mu_d \approx \frac{1}{6} \cdot \frac{e}{kT} \cdot \frac{\hbar}{m^*}. \quad (9)$$

Как видно в обоих случаях, подвижность слабо зависит от температуры ($\mu_d \sim T^{-1}$).

Зависимость подвижности носителей заряда от обратной температуры в соответствии с уравнениями (8) и (9), измеренная нами для пленок SnO_x , в данных координатах не линейна (экспоненциально растет с увеличением температуры).

Поскольку заряженные дефекты в неупорядоченных материалах расположены статистически неоднородно, величина $E_C - E_F$ неопределенно зависит от температуры. Для ее исключения в данной модели вводится дополнительный параметр Q с использованием выражения для дифференциальной термо-ЭДС в невырожденном полупроводнике:

$$\frac{e}{k} \cdot \alpha = \frac{E_C - E_F}{kT} + A. \quad (10)$$

При объединении выражений (6) и (9) следующим образом:

$$Q = \ln \sigma + \frac{e}{k} \cdot \alpha = \ln \sigma_0 + A \quad (11)$$

удается исключить $E_C - E_F$. Как правило, величина $E_C - E_F = E_\sigma$ для проводимости не равна величине $E_C - E_F = E_\alpha$ для термо-ЭДС. В большинстве случаев при проводимости по делокализованным состояниям Q подчиняется простому закону:

$$Q = Q_0 - \frac{E_Q}{kT}, \quad (12)$$

где $E_Q = E_\sigma - E_\alpha$.

Появление величины E_Q , которая в упорядоченных материалах равна нулю, связывается с наличием крупномасштабной флуктуации потенциала, модулирующего край подвижности:

$$E_Q = E_\sigma - E_\alpha = 1,25 \cdot \gamma_p, \quad (13)$$

где γ_p — среднее значение амплитуды флуктуации потенциала.

Экспериментальная зависимость дифференциальной термо-ЭДС пленок SnO_x от логарифма проводимости в соответствии с уравнением (11) должна представлять собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $k/e \approx 8,6 \cdot 10^{-5}$. В нашем случае экспериментальная зависимость линеаризуется с тангенсом угла наклона, равным $\sim 3 \cdot 10^{-5}$, что меньше, чем k/e . Зависимость параметра Q от обратной температуры в соответствии с уравнением (12) линейна, но полученное значение энергии активации E_Q составляет 0,160 эВ, что противоречит условию уравнения (13): $E_\sigma - E_\alpha = 0,162 - 0,044 = 0,118 \neq E_Q$.

Кроме того, согласно [12], в данной модели энергия активации подвижности должна составлять $\sim 0,3E_Q$. В случае линейной аппроксимации экспериментальной зависимости энергия активации подвижности составляет 0,041 эВ, что также не соответствует вышеприведенному условию. Следовательно, модель Дэвиса-Мотта, описывающая перенос по делокализованным состояниям, не может адекватно соответствовать наблюдаемым в исследуемых нами пленках SnO_x явлениям.

В предыдущей модели рассматривался электронный перенос в зоне делокализованных состояний, в котором электроны сосредоточены на узлах, а их энергии равны. Когда энергии электронов распределены в соответствии с функцией распределения W , при условии $W/J > 1$, где J – интеграл переноса электронов (интеграл перекрытия, физически характеризующий вероятность электронного перехода между атомами), результирующие состояния становятся локализованными. Эта локализация называется локализацией Андерсона.

Электроны способны совершать акт туннелирования с занятых донорных узлов на свободные соседние состояния, если разность энергии может быть поглощена или излучена фононной системой. Когда $\alpha R \approx W/kT$, где α – обратная длина локализации; R – расстояние между соседними состояниями, следует ожидать прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка [11]. В этом случае температурная зависимость электропроводности обычно подчиняется характерному закону:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (14)$$

где температура T_0 имеет большие значения $\left(T_0^{\frac{1}{4}} \approx 2 \cdot \left(\frac{\alpha^3}{k \cdot N(E_F)}\right)^{\frac{1}{4}}\right)$.

Согласно [13, 14], при постоянной плотности состояний вблизи уровня Ферми, подвижность, как и проводимость, подчиняется закону $T^{-1/4}$:

$$\mu \sim \exp\left(-\frac{3}{8}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right), \quad (15)$$

где значение T_0 аналогично значению в уравнении (14).

Температурные зависимости проводимости и подвижности пленок SnO_x в координатах, соответствующих уравнениям (14) и (15), хорошо линеаризуются. Тангенс угла наклона зависимости, определяющей величину T_0 для подвижности, составляет $\sim 3/8$

от аналогичного значения для проводимости, что может указывать на наличие Андерсоновской локализации в исследованных пленках.

Когда носитель заряда, взаимодействуя с фононами, остается в окрестности атомного узла в течение достаточного промежутка времени, происходит смещение соседних атомов и образуется потенциальная яма. Комплекс из захваченного носителя и наведенной им деформации решетки называется поляроном. Если протяженность области деформации решетки меньше постоянной решетки, полярон называется поляроном малого радиуса. Состояния поляронов перекрываются и образуют поляронную зону, аналогичную электронной. Поскольку при движении поляронов в зоне они испытывают рассеяние на фононах, с ростом температуры ширина поляронной зоны уменьшается экспоненциально и при температуре выше критической поляроны малого радиуса локализируются по типу локализации Андерсона. Их движение осуществляется прыжками, и его можно рассматривать как туннелирование между соседними узлами с участием фононов. Для неупорядоченных полупроводников вероятность образования поляронов достаточно высока [15].

Подвижность носителей заряда при переносе поляронов малого радиуса в неадиабатическом режиме (режим, при котором электрон не успевает следовать за колебаниями решетки) имеет вид

$$\mu_d = \frac{3}{2} \cdot \frac{e \cdot a^2}{\hbar} \cdot \frac{J^2}{kT} \cdot \left(\frac{\pi}{4kT \cdot W} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (16)$$

где a – расстояние между соседними узлами, на которых происходит прыжок; W – энергия активации прыжка, т. е. имеет активационную температурную зависимость.

Значение энергии активации прыжка, полученное по тангенсу угла наклона графика температурной зависимости подвижности носителей заряда в пленках SnO_x в координатах $\ln(\mu T^{3/2}) = f(1/T)$, согласно уравнению (16), составляет 0,108 эВ. Согласно модели поляронного переноса при температурах, когда $kT \approx W/3$, величина подвижности с ростом температуры обычно достигает максимума, а затем снижается. Для полученного значения W критическая температура должна составлять $\sim 145^\circ\text{C}$. Кроме того, согласно данной модели, при температурах выше критической подвижность падает быстрее, чем это обусловлено рассеянием на фононах (т. е. $\mu \sim T^{-3/2}$), что связывается с экспоненциальным сужением поляронной зоны при увеличении температуры. Указанные закономерности не подтверждаются экспериментальными данными для пленок SnO_x . Кроме того, поскольку движение полярона связано с наведением деформации в решетке, то его эффективная масса обычно превышает массу свободного электрона.

В оловянной подрешетке касситерита SnO_2 каждый атом олова окружен 34 ближайшими соседями, и при среднем элементном соотношении $\text{SnO}_{1,8}$ примерно 7 из них имеют электроны, не занятые в химической связи с кислородом. При такой концентрации прыжки поляронов наиболее вероятны между соседними узлами. В этом случае межкристаллитная граница, в области которой имеется стехиометрическое элементное соотношение или даже избыток кислорода (т. е. отсутствуют центры локализации), может являться непреодолимой преградой для движения поляронов.

Таким образом, исходя из совокупности представленных выше данных, можно заключить, что экспериментальные результаты исследований электротранспортных свойств пленок SnO_x наиболее адекватно могут быть описаны в рамках барьерной мо-

дели. Применимость остальных рассмотренных моделей электропереноса для неупорядоченных полупроводников, к которым можно отнести пленки SnO_x , достаточно спорна.

В случае модели перколяционной проводимости не соблюдается предсказываемая теорией зависимость подвижности носителей заряда от температуры, а также, согласно результатам, представленным в [1], не может быть в должной мере реализовано условие возникновения порога протекания. Кроме того, поскольку участвующие в электропереносе электроны движутся по уровню перколяции без существенного рассеяния, их дрейфовая скорость, а следовательно, и подвижность должна быть достаточно высока, по крайней мере значительно выше полученных величин.

Применимость модели переноса по делокализованным состояниям ограничена невыполнением ряда условий: нелинейность зависимости подвижности от обратной температуры; несоответствие соотношений энергий активации проводимости, термо-ЭДС и параметра Q и, наконец, невыполнение условий соотношения между проводимостью и дифференциальной термо-ЭДС.

Наличие андерсоновской локализации и, следовательно, реализация прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка на первый взгляд может наблюдаться в пленках SnO_x . Полученные значения подвижности носителей заряда ($\mu < 0,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) также характерны для прыжковой проводимости. Однозначно свидетельствовать о прыжковом механизме электропроводности в данном конкретном материале может экспоненциальная зависимость удельного сопротивления от характерной длины прыжка [11], однако экспериментально получить такие данные в этом случае невозможно.

При реализации прыжкового механизма проводимости, в случае достаточно узкой зоны, а также справедливости больцмановского приближения для функции распределения электронов по энергиям, дифференциальная термо-ЭДС таких материалов определяется выражением [16]

$$\alpha = \frac{k}{e} \cdot \frac{E_a}{kT}, \quad (17)$$

причем энергия активации дифференциальной термо-ЭДС должна быть такой же, как и энергия активации проводимости. Экспериментальными данными уравнение (17) и ниже следующее условие не подтверждаются.

В случае поляронной модели проводимости не соблюдается предсказываемая теорией характерная температурная зависимость подвижности носителей заряда и величина эффективной массы. Кроме того, исходя из структурного и элементного анализа пленок SnO_x , поляронная зона, по-видимому, должна прерываться на межкристаллитных границах, блокируя таким образом поляронный электроперенос.

В барьерной модели электропереноса, основанной преимущественно на учете наличия в пленке межкристаллитных границ с обедненным (в данном случае) приповерхностным слоем, предполагается наличие экспоненциальной зависимости подвижности, концентрации носителей заряда и проводимости от температуры, причем энергия активации последней, как правило, равна сумме энергий активации n и μ . Эти теоретические предпосылки практически полностью подтверждаются экспериментальными данными. Схема зонной структуры пленок SnO_x , в соответствии с барьерной моделью, приведена на рис. 2.

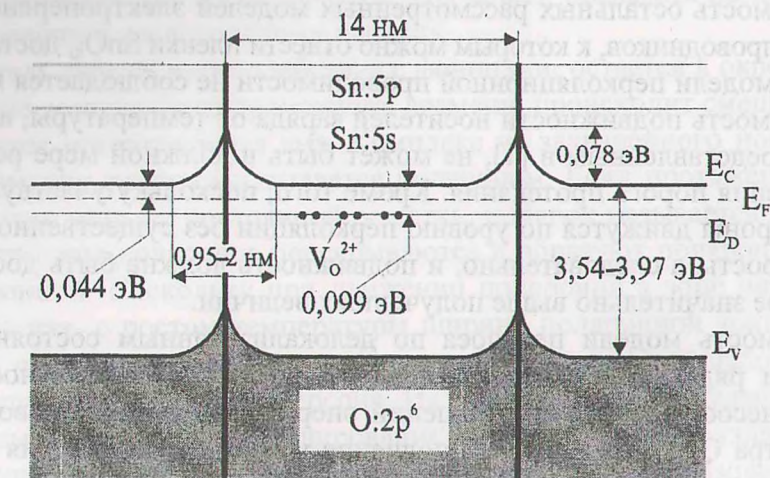


Рис. 2. Схема зонной структуры пленок SnO_x

Ширина обедненного межкристаллитного слоя определяется формулой

$$l_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot \Phi_b}{e^2 \cdot n}}, \quad (18)$$

и, исходя из полученных ранее данных, изменяется от 2 до 0,95 нм (в зависимости от температуры), что не превышает 3–5 периодов кристаллической решетки.

Как уже отмечалось ранее, ненасыщенные оборванные связи на поверхностях кристаллитов на межкристаллитных границах могут являться активными ловушками – центрами захвата свободных носителей заряда. В случае оксидного полупроводника в роли ловушек выступают адсорбированные атомы кислорода, которые могут переходить в заряженное состояние путем захвата свободных электронов микрокристалла. Высота потенциального барьера определяется соотношением концентрации поверхностных ловушек и концентрации легирующей примеси (в данном случае это кислородные вакансии):

$$\Phi_b = \frac{e^2 \cdot N_t^2}{8 \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot N}, \quad (19)$$

где N_t – концентрация ловушек; N – концентрация легирующей примеси. Расчет величины N_t (при условии $N \cong N_c$ в уравнении (1)) позволяет получить значение $\sim 3,05 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что близко к разности между максимальным количеством свободных электронов, рассчитанным по уравнению (2), и эффективным числом состояний, полученным экспериментально.

При температурах выше 200°C экспоненциальный ход температурной зависимости проводимости пленок SnO_x нарушается, и проводимость снижается. Такое поведение может объясняться наличием межкристаллитных ловушек. Снижение удельной проводимости обусловлено уменьшением подвижности носителей заряда. Адсорбированный кислород при критической температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ переходит в ионизированное состояние, причем степень ионизации быстро возрастает при приближении к 300°C [17]. В результате резко возрастает число ловушек, возрастает высота межзерен-

ных барьеров (19), причем межкристаллитные границы приобретают дополнительный отрицательный заряд. Все это приводит к резкому снижению дрейфовой скорости за счет барьерного рассеяния. Видимо, по этой же причине обусловлена аномально высокая чувствительность таких пленок к адсорбции газовых частиц, особенно газ-восстановителей, которые в результате химического взаимодействия с адсорбированным кислородом снижают поверхностную концентрацию ловушек и высоту межкристаллитных барьеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование процессов термического окисления тонких оловянных пленок / В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, А.В. Березняцкий, И.М. Жарский // Вести НАНБ. Серия химическая. —1999. —№3. —С. 15–20.
2. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки: Физика и применения / Пер. с англ.; Под. ред. Л. Казмерски. —М.: Мир, 1983. —304 с.
3. Сильбанс Л.С. Физика полупроводников. —М.: Сов. радио, 1967. —452 с.
4. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. —М.: Высш. шк., 1977. —448 с.
5. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. —М.: Сов. радио, 1974. —328 с.
6. Электропроводность полупроводников с межгранульными границами и спектроскопия пограничных состояний при наличии туннельного тока / Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Ю.В. Маркин, П.С. Сульженко // ФТП. —1983. —Т. 17, № 3. —С. 390–393.
7. Martinez J., Piqueras J. The mobility of polycrystalline semiconductors // Solid State Electron. —1980. —Vol. 23, № 4. —P. 297–303.
8. Шкловский Б.И. Перколяционная проводимость в сильных электрических полях // ФТП. —1979. —Т. 13, № 1. —С. 93–97.
9. Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н. Теория линейной перколяционной электропроводности неупорядоченной полупроводниковой системы с поликристаллическими барьерами // ФТТ. —1982. —Т. 24, № 5. —С. 1352–1359.
10. Агринская Н.В., Аркадьева Е.Н., Терентьев А.И. Влияние крупномасштабных флуктуаций потенциала на явления переноса в полуизолирующих кристаллах CdTe <Cl> // ФТП. —1989. —Т. 23, № 2. —С. 231–235.
11. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах / Пер. с англ.; Под. ред. Б.Т. Коломийца. —М.: Мир, 1982. —Т. 1. —368 с.
12. Beyer W., Overhof H. Doping effects in a-Si:H // Semiconductor and Semimetals. —New York: Academic Press. —1984. —Vol. 21C. —P. 257–307.
13. The hopping Hall mobility — a percolation approach / M. Gruenewald, H. Mueller, P. Thomas, D. Wuertz // Sol. St. Commun. —1981. —Vol. 38, № 11. —P. 1011–1014.
14. Movaghar B., Pohlmann B., Wurtz D. The Hall mobility in hopping conduction // J. Phys. C: Solid State Phys. —1981. —Vol. 14, № 33. —P. 5127–5137.
15. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. —М.: Наука, 1987. —520 с.
16. Charge transport in thin films of molecular semiconductors as investigated by measurement of thermoelectric power and electrical conductivity / J.-P. Meyer, D. Schlettwein, D. Wohrle, N.I. Jaeger // Thin Solid Films. —1995. —Vol. 258. —P. 317–324.
17. Chang S.-C. Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements // J. Vac. Sci. Technol. —1980. —Vol. 17. —P. 366–369.