

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 546.814+539.23

*В. Г. ВАШИНА, И. М. ЖАРСКИЙ, В. Г. ЗАРАПИН,
В. Г. ЛУГИН, Н. Я. ШИШКИН*

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ДОПИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА,
ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

Пленки на основе диоксида олова применяют в качестве проводящих, хемочувствительных, теплоотражающих покрытий. Их используют в вакуумных приборах для снятия электрических статических зарядов с поверхности диэлектрических изделий. Ведутся работы по созданию высокочувствительных твердотельных газовых датчиков и анализаторов на основе этих пленок.

Свойства пленок диоксида олова в первую очередь зависят от способа и условий их получения. Большинство исследований проводится на пленках, полученных химическими методами, в то время как данные по исследованию свойств пленок, полученных методом окисления тонкого металлического слоя, встречаются реже [1—3].

Данный метод обладает следующими достоинствами: простота получения, высокая воспроизводимость, равномерность покрытия, а также возможность влияния на свойства пленок путем регулирования таких технологических параметров, как температура и время термообработки. Для улучшения сенсорных свойств пленок SnO_2 используют легирование, а также введение дополнительной фазы оксидов переходных металлов, которые оказывают каталитическое воздействие на процесс взаимодействия газа с пленкой, изменяя химический, фазовый составы пленок и формируя уникальную межкристаллитную структуру.

Цель и задача настоящей работы — исследование возможности получения прозрачных проводящих покрытий на основе SnO_2 с оксидами переходных металлов Mo , Cu , Ag , Ta и изучение первичных электрофизических свойств таких покрытий. Для получения прозрачных проводящих слоев на основе SnO_2 использовался метод магнетронного распыления в вакууме с последующим термическим окислением образующейся металлической пленки. Для создания максимально однородных оксидных композиций металлические составы с добавками Mo , Cu , Ag и Ta готовили путем введения в мишень контролируемого количества добавки соответствующего металла. На образцах была измерена зависимость электрофизических параметров пленок SnO_2 от температуры и времени окисления.

Методика эксперимента. Пленки на основе диоксида олова были получены окислением металлического слоя, который напыляли в вакууме методом магнетронного распыления при давлении рабочего газа (аргона) от 0,1 до 2 Па. Напыление производили на стационарной установке ВУП-5М.

В качестве источника олова использовали металлическое гранулированное олово марки "ч. д. а.", из которого получали мишень диаметром 40 мм и массой 25 г. В качестве подложек применяли стекло ТУ 79 РСФСР 393—83. Его предварительно очищали путем промывки в этиловом спирте в ультразвуковой ванне. После напыления металлические пленки окисляли в термической печи, в которой поддерживали температуру с точностью ± 5 К. Введение в поверхность мишени переходного металла марки "ч. д. а." проводили таким образом, чтобы получить дискретный ряд концентраций с учетом соответствующих коэффициентов распыления.

Толщина полученных пленок, измеренная с помощью микроинтерферометра МИИ-4, составляла 400 Å. Удельное сопротивление пленок определяли четырехзондовым методом, применяя индиевые контакты. Измерения термо-ЭДС [4] проводили с использованием медных контактов.

Экспериментальные данные и их обсуждение. В таблице приведены зависимости электрофизических свойств пленок SnO₂ от температуры и времени окисления. Установлено, что пленка SnO₂ имеет минимальное относительное удельное сопротивление 0,18 Ом·см, если она получена при температуре выше 500 °С. Из зависимости подвижности носителей от температуры видно, что подвижность падает при увеличении температуры окисления до 400 °С. Это можно объяснить постепенным формированием поликристаллической фазы и соответственно увеличением рассеяния носителей на границах зерен. Дальнейшее небольшое повышение подвижности в области температур 450—550 °С можно объяснить увеличением размера зерна при формировании структуры и соответственно снижением рассеяния за счет уменьшения протяженности границ раздела между зернами, что хорошо согласуется с данными работы [5].

Зависимость электрофизических свойств пленок диоксида олова от температуры и времени окисления

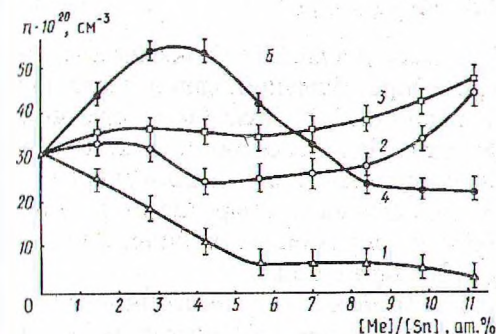
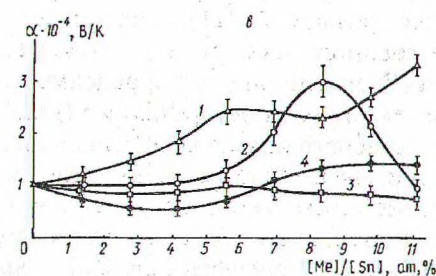
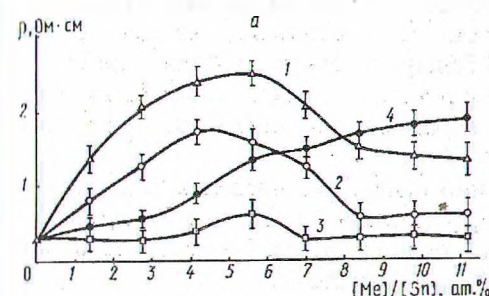
$T, ^\circ\text{C}$ ($t=20$ мин)	300	350	400	450	500	550
$\alpha \cdot 10^{-4}, \text{В/К}$	5,2	3,4	1,6	1,05	0,99	0,99
$\mu \cdot 10^{-2}, \text{см}^2 / (\text{В}\cdot\text{с})$	4,8	1,4	0,7	0,6	1,2	1,2
$n \cdot 10^{20}, \text{см}^{-3}$	2,0	4,0	14	21	38	38
$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	4,5	2,4	1,5	0,8	0,18	0,18
$t, \text{мин}$ ($T=500$ °С)	10	20	30	45	60	
$\alpha \cdot 10^{-4}, \text{В/К}$	0,92	0,99	1,2	1,01	0,67	
$\mu \cdot 10^{-2}, \text{см}^2 / (\text{В}\cdot\text{с})$	0,75	1,2	0,8	0,4	0,2	
$n \cdot 10^{20}, \text{см}^{-3}$	35	38	26	32	44	
$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	0,36	0,18	0,4	1,2	1,9	

Поскольку проводимость пленок SnO₂ обусловлена нарушением стехиометрии кристаллической решетки диоксида олова, понятен ход зависимости концентрации носителей от температуры окисления. При низких температурах окисления образуется аморфный слой, состоящий из $\beta\text{-Sn}$, SnO, Sn₃O₄ и SnO₂ [3]. Увеличение концентрации носителей в области температур перехода аморфное состояние — поликристаллическое вызвано переходом дефицита кислорода из аморфной фазы в зарождающиеся зерна нестехиометричных поликристаллов. Однако вместе с этим происходит приближение состава к стехиометрии (отрезок 400—450 °С). В области температур 450 °С и выше осуществляется увеличение нестехиометрии на границах зерен и на поверхности пленки, что сопровождается повышением концентрации носителей [2,6].

Зависимость удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей от времени окисления при температуре 500 °С показана в таблице. Откуда видно, что минимальное удельное сопротивление пленок и максимальное значение подвижности носителей заряда наблюдается во временном интервале 15—25 мин. В ходе окисления пленка претерпевает структурные изменения, приводящие к изменению ее электрофизических свойств. Минимальное удельное сопротивление имеют пленки, время окисления которых составляет 20 мин. Длительный отжиг повышает удельное сопротивление пленок SnO₂. Максимальное значение подвижности наблюдается при 20-минутном отжиге образца. Дальнейшее уменьшение подвижности в случае подложки из стекла, возможно, объясняется диффузией ионов щелочных компонентов из стеклянной подложки и последующей сегрегацией их в приповерхностном слое [7]. Это подтверждается тем, что при использовании в качестве подложек эпитаксиального окисленного кремния не происходит изменений свойств пленок при времени отжига более 20 мин.

Удельная термо-ЭДС увеличивается со снижением концентрации носителей (интервал 10—30 мин) и уменьшается с ростом концентрации носителей (интервал 30—60 мин). Такое поведение характерно для вырожденных полупроводников [8].

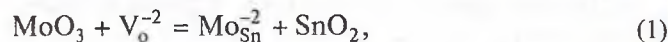
Были исследованы электрофизические свойства пленок на основе SnO₂ с фазами оксидов переходных металлов Mo, Cu, Ag, Ta. Пленки формировались введением в мишень добавки соответствующего металла. При этом был получен ряд концентраций Me от 1,5 до 11,5 ат.%. Зависимость электрофизических характеристик пленок от концентрации Me-компонента приведена на рисунке. Для пленок SnO₂ с молибденом и медью происходит увеличение удельного сопротивления с ростом концентрации металла, которое достигает максимального значения в области от 4 до 6 ат.%. Максимуму удельного сопротивления соответствует минимальная концентрация носителей.



Зависимость удельного сопротивления (а), концентрации носителей (б) и удельной термо-ЭДС (в) пленок SnO₂, легированных Mo, Cu, Ag, Ta, от концентрации добавки: 1 — Mo; 2 — Cu, 3 — Ag, 4 — Ta

Ход кривой зависимости удельного сопротивления от концентрации легирующего компонента можно объяснить с помощью модели захвата на границах зерен [9]. В этой модели высота потенциального барьера на границах зерен возрастает при увеличении концентрации примеси и при достижении некоторой величины концентрации начинает далее уменьшаться. Это соответствует полученным данным, из которых видно, что значения удельной термо-ЭДС пленок с молибденом значительно превышают аналогичную величину для нелегированных пленок SnO₂. Пленки SnO₂ с медью демонстрируют некоторую особенность: в области концентраций меди около 8 ат.% заметно резкое падение удельного сопротивления и наблюдается максимум удельной термо-ЭДС.

Внедрение триоксида молибдена в решетку диоксида олова приводит к спаду проводимости, по-видимому, за счет того, что происходит заполнение вакансий кислорода по реакции:



где для удобства относительный заряд вакансии мы обозначили цифрами. Поэтому до определенной концентрации молибдена проводимость падает из-за снижения концентрации носителей. Дальнейшее увеличение концентрации молибдена приводит к внедрению его в решетку диоксида олова, однако в "форме" диоксида, поскольку к этому моменту концентрация вакансий кислорода уже мала:



что приводит к росту проводимости за счет ионизации внедренного молибдена:



Конечно, вопрос о концентрационных пределах применимости такой модели может стать предметом дискуссии. Вероятен механизм, объясняющий такое поведение образованием изолирующих межкристаллитных прослоек MoO₃ между зернами SnO₂ с одновременно протекающей поверхностной реакцией (1), которая в процессе увеличения концентрации переходного элемента захватывает все большую часть поверхности кристаллита. Дальнейший рост проводимости при таком подходе может быть обусловлен протеканием реакции (2) либо образованием нестехиометрического проводящего оксида молибдена типа MoO_{3-x}.

Для пленок с добавками меди можно предложить несколько иное объяснение. Возможно, в силу высокой диффузионной подвижности атома меди и не слишком большого его размера медь оказывается в междоузельном положении, а кислород заполняет имеющиеся вакансии:



что приводит к росту сопротивления, так как приближает диоксид олова к стехиометрии. Причиной резкого падения сопротивления пленок с медью в области более высоких концентраций (около 8 ат.%) может быть образование полупроводниковой фазы гемиоксида меди. Серебро не оказывает значительного влияния на электрофизические свойства пленок диоксида олова. Наблюдается лишь небольшой пик удельного сопротивления в области концентраций 5,5 ат.% Ag, что объясняется теми же причинами, что и в случае меди, однако выражен этот эффект менее резко.

В случае пленок SnO₂ с танталом происходит монотонное увеличение удельного сопротивления с повышением концентрации легирующей добавки, с достижением некоторого насыщения в области кон-

центраций 9 ат.% Ta. В области малых концентраций легирования наблюдается сильный рост концентрации носителей. По-видимому, атомы тантала при формировании пленки встраиваются в подрешетку олова, что же происходит на поверхности зерен диоксида олова и вследствие их большего формального заряда осуществляется реакция типа (1), которая ведет к росту сопротивления за счет уменьшения концентрации носителей либо увеличения рассеяния.

Выводы

1. Разработана методика получения тонких пленок на основе диоксида олова, в том числе с переходными металлами с концентрациями 1—12 ат.% Cu, Ag, Ta и Mo методом магнетронного напыления металлических композиций на основе олова с последующим термическим окислением.

2. Изучено влияние режимов термообработки при окислении и содержание переходного металла на электрофизические свойства получаемых пленок: электросопротивление, термо-ЭДС. Найдено, что максимум электросопротивления приходится на составы с содержанием следующих компонентов (ат.%): 9 — Ta, около 5 — Mo, Cu и Ag, причем для молибдена и меди наблюдается дальнейший существенный, а для серебра небольшой спад электросопротивления. Минимальное электросопротивление пленок отличается для температуры отжига 500 °C и времени 20 мин.

3. Качественно поведение изученных композиций может быть понято в рамках известных закономерностей объемного или поверхностного дефектообразования в оксидных материалах с примесями.

Summary

Thin films of Sn dioxide doped with transition elements were obtained using a method of magnetron sputtering of Sn and that with corresponding transition metal additives followed by thermal oxidation of the film obtained. Film thickness, resistance and thermo-electrical properties have been measured vs. experimental conditions of the film preparation. Concentration limits of the doping elements have been determined in which electrical properties are changed substantially.

Литература

1. Панкратов Е. М., Рюмин В. П. Технология полупроводниковых слоев SnO₂. М., 1969. С. 4—10.
2. Singh R., Shou P., Radpour F. // J. Appl. Phys. 1989. 66(6). P. 2381—2387.
3. Zhuao C., Han Z., Yitay Q. // J. Of China Univ. of Science and Technology. 1991. Vol. 21, N 3. P. 13—16.
4. Сироткин А. А. Практикум по физике полупроводников. Т., 1981. С. 56.
5. Fujisawa A., Nishino T., Hamakawa Y. // J. Appl. Phys. 1988. N 4. P. 552—555.
6. Бурбулявичус Л. И., Вайнтштейн В. М., Герасимов Л. Г. и др. // Неорганические материалы. 1969. Т. V, № 3. С. 551—555.
7. Никитин В. В., Комолова Л. Ф., Прошина О. П. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 1. С. 133—139.
8. Uradhaya I. P., Vishwakarma S. R., Prasad H. C. // Thin Solid Films. 1989. N 169. P. 195—204.
9. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки / Под ред. Л. Казмерски. М., 1983. С. 304.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию
23.01.96

УДК 541.183.12

З. И. КУВАЕВА, О. П. АЗИЗБЕКЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ Sr²⁺ ЧЕРЕЗ ЭМУЛЬСИОННУЮ ЖИДКУЮ МЕМБРАНУ

В работе [1] нами была показана перспективность использования эмульсионных жидких мембран (ЭЖМ) в сравнении с традиционной