

13,01

Влияние температуры вжигания на фазовый состав, фотовольтаический отклик и электрические свойства резистивных Ag/Pd пленок

© Г.М. Михеев¹, А.С. Саушин¹, О.Ю. Гончаров², Г.А. Дорофеев², Ф.З. Гильмутдинов², Р.Г. Зонов¹

¹ Институт механики УрО РАН,
Ижевск, Россия

² Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: mikheev@udman.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2014 г.)

Из резистивной пасты, состоящей из Pd, Ag₂O и стекла, по толстопленочной технологии на керамических подложках изготовлены серебро-палладиевые (Ag/Pd) пленки при температурах вжигания 878, 1013 и 1113 К. Исследовано, как температура вжигания и содержание Pd в исходной пасте влияют на фазовый состав, удельное электросопротивление и фотовольтаические свойства пленок, а также на концентрацию свободных носителей и их подвижность. Установлено, что пленки, полученные при температуре вжигания 878 К, имеют наибольший коэффициент преобразования импульсной лазерной мощности в фотовольтаический сигнал, зависящий от направления волнового вектора падающего излучения. Методами рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термодинамического моделирования показано, что основными компонентами Ag/Pd-пленки, обладающей фотовольтаическими свойствами, являются сплав AgPd и оксид PdO.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-01031).

1. Введение

В последнее время появилось значительное число работ, посвященных исследованию фотовольтаических эффектов, чувствительных к поляризации и направлению волнового вектора падающего излучения. Такие эффекты наблюдаются в различных низко-размерных структурах, получаемых, например, на основе GaN [1], металлических [2] и углеродных пленок [3,4], в графене [5] и в пленках из однослойных углеродных нанотрубок [6]. Указанные эффекты обусловлены физическими механизмами разлной природы [7], исследование которых кроме чисто научного интереса актуально для разработки и создания быстродействующих высокотемпературных фотоприемников [8,9], датчиков угла [10] и анализаторов поляризации лазерного излучения [11,12].

В наших работах [13,14] впервые было показано, что в проводящих (резистивных) Ag/Pd пленках возможно наблюдение фотовольтаического эффекта, чувствительного к направлению волнового вектора падающего импульсного лазерного излучения наносекундной длительности. Дальнейшие исследования [15,16] показали, что при наклонном падении пучка лазера на поверхность фотовольтаический сигнал, возникающий в указанных пленках в виде однополярной фотоэдс, существенно зависит от поляризации, в том числе и от знака циркулярной поляризации. Высокая чувствительность к поляризации и направлению волнового вектора позволяет рассматривать резистивные Ag/Pd пленки в качестве перспективного материала для разработки оптоэлек-

тронных датчиков угла и анализаторов поляризации лазерного излучения.

Резистивные Ag/Pd пленки имеют стабильные электрические параметры [17] и уже широко применяются в электронике. Они используются для получения гибридных микросхем, многокристалльных модулей, сборок интегральных микросхем, а также в качестве пассивных электронных компонентов, таких как резисторы, многослойные конденсаторы и индукторы [18].

Для получения Ag/Pd пленок используют технологии [18,19], основанные на методе вжигания специальной пасты, содержащей оксид серебра и палладий, при высокой температуре на поверхности диэлектрической подложки. Нанесенный слой пасты подвергается сушке и вжиганию, т.е. термической обработке, которая придает пленке определенные электрофизические и механические свойства. В состав пасты входят функциональная, конструкционная и технологическая составляющие. Функциональная составляющая является главной, определяющей основные свойства получаемых пленок и состоит из оксида серебра (Ag₂O) и палладия. Конструкционная составляющая представляет собой мелкодисперсные частицы стекла, например стекла СЦ-273, температура плавления которого ниже температуры вжигания. В процессе вжигания расплавленное стекло смачивает частицы функциональной составляющей с образованием суспензии. После охлаждения и затвердения образуется механически прочная пленка, внутри которой имеет место квазиоднородное распределение частиц функциональной фазы. Технологическая составляющая является „связкой“, придающей пасте определенную

вязкость и пластичность. Эта составляющая содержит органические вещества (например, ланолин, канифоль) и определенный растворитель. В процессе сушки растворитель испаряется, а при вжигании органические вещества разлагаются и сгорают, т.е. технологическая составляющая удаляется.

Целью настоящей работы является исследование фазового состава резистивных Ag/Pd пленок, полученных при различных условиях синтеза, а также его влияния на их электрические и фотовольтаические свойства. Это необходимо для управления физико-химическими характеристиками пленок в процессе их синтеза и, в частности, для определения фаз, ответственных за появление фотовольтаического сигнала.

2. Методики исследования

Образцы резистивных Ag/Pd пленок размером 20×20 mm и толщиной около $20 \mu\text{m}$ были изготовлены на керамических подложках из алюмооксидной керамики ВК-94 по стандартной методике при трех значениях температуры вжигания $T_{\text{вжг}} = 878, 1013, 1113$ K [13]. Скорость нагрева пасты на подложке составляла $20\text{--}25$ K/min. Время термообработки при заданной $T_{\text{вжг}}$ находилось в пределах $13\text{--}16$ min. В экспериментах были использованы две различные пасты (ПР5 и ПР50), рассчитанные на получение резистивной пленки с поверхностным сопротивлением 5 и $50 \Omega/\square$ соответственно. Состав этих паст приведен в табл. 1. Технологическая составляющая пасты полностью сгорает при высокой температуре, поэтому в табл. 1 за сто процентов принимается только сумма весовых частей функциональной и конструкционной составляющих.

Фотовольтаические свойства полученных пленок исследовались при помощи импульсного лазера, генерирующего световые импульсы длительностью 16 ns на длине волны 532 nm, по методике, описанной в [14]. Для увеличения коэффициента преобразования за счет размерного фактора [20] из изготовленных пленок были вырезаны соответствующие образцы размером 8×8 mm, которые прижимались между двумя параллельными измерительными электродами А и В, подключенными ко входу осциллографа 5 (рис. 1). Угол падения излучения на пленку составлял 45° , а измерительные электроды располагались перпендикулярно плоскости падения б.

Таблица 1. Состав паст ПР5 и ПР50

Паста	Состав (wt.%)		
	Функциональная составляющая	Конструкционная составляющая	Технологическая составляющая
ПР5	Ag ₂ O (36.0) Pd (15.3)	Стекло СЦ-273 (48.7)	Органическая связка ЛС-1 (25.0)
ПР50	Ag ₂ O (24.2) Pd (30.8)	Стекло СЦ-273 (45.0)	Органическая связка ЛС-1 (25.0)

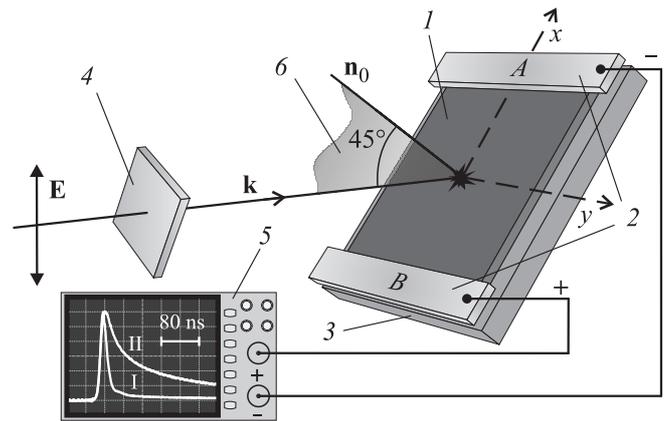


Рис. 1. Схема эксперимента для исследования фотовольтаических свойств полученных пленок. 1 — серебро-палладиевая пленка, 2 — измерительные электроды, 3 — подложка, 4 — полуволновая пластина, 5 — цифровой осциллограф, 6 — плоскость падения лазерного луча на пленку; k — волновой вектор, E — вектор электрического поля, n_0 — нормаль к поверхности пленки. Вставка на экране осциллографа: I — форма падающих лазерных импульсов, II — форма фотовольтаических импульсов, возникающих между электродами.

С помощью полуволновой пластины 4 линейно поляризованное излучение лазера преобразовывалось в s - или p -поляризованное. Фотовольтаический сигнал U (амплитуда импульсного электрического напряжения), возникающий между двумя электродами при воздействии световых импульсов, регистрировался с помощью широкополосного цифрового осциллографа (Tektronix TDS7704B) с входным сопротивлением 50Ω . Типичная форма фотовольтаических импульсов, наблюдаемых на экране осциллографа, показана на рис. 1. В экспериментах для пленок, полученных из различных паст и при разных значениях $T_{\text{вжг}}$, определялся коэффициент преобразования η по формуле $\eta = U\tau/E_p$, где E_p и τ — энергия и длительность лазерных импульсов.

Концентрация n , подвижность μ и знак носителей заряда в изготовленных пленках определялись с помощью эффекта Холла на автоматизированной установке HMS 3000/1T фирмы ESCOIA. Удельное сопротивление определялось методом Ван-дер-Пау по четырехточечной схеме на автоматизированном приборе Pro4 фирмы Lucas Labs.

Морфология пленок изучалась с помощью растрового электронного микроскопа XL30 ESEM TMP (FEI Company, Нидерланды).

Химический состав поверхностных слоев пленок исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с MgK α -возбуждением спектра фотоэлектронов. Идентификация химического состояния элементов проводилась с использованием справочных данных, эталонных спектров, аттестованных методом рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Относительная по-

грешность определения концентрации элементов при использовании эмпирических коэффициентов элементной чувствительности составляла $\pm 3\%$ от измеряемой величины. Послойный РФЭС-анализ проведен с помощью распыления поверхности сканирующим пучком ионов аргона с энергией 4 keV и плотностью тока $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Средняя скорость травления, измеренная экспериментально, составляла 1 nm/min. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерялись после ионного травления на глубину 1 и 10 nm.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-6 с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Обработка дифрактограмм проведена с использованием пакета программ для рентгеновского анализа поликристаллов [21]. Для оценки и анализа равновесного состава, образующегося в системе Pd–Ag₂O на воздухе, т.е. в функциональной составляющей исходной пасты, использовалась термодинамическая методика [22]. Исследовалось также влияние на состав пленок конструкционной и технологической составляющих. Термодинамические расчеты проводились по алгоритму [23], основанному на решении системы уравнений, полученных из условия максимума энтропии. Указанный подход обычно применяется для расчета равновесных концентраций компонентов при определенных параметрах (температура, давление, концентрация компонентов) в многокомпонентных гетерогенных системах. Равновесные составы, образующиеся в рассматриваемой системе, оценивались при помощи программы АСТРА [23] для диапазона температур $T = 473\text{--}1173\text{ K}$ при атмосферном давлении $P = 0.1\text{ MPa}$ и составе газовой фазы, примерно соответствующей составу воздуха — $\text{N}_{54}\text{O}_{14}$. Содержание компонентов системы задавалось в массовых долях палладия: $g = m_1/(m_1 + m_2)$, где m_1 и m_2 — массы Pd и Ag₂O соответственно. Кроме того, предполагалась возможность образования двух твердых растворов: 1) состоящего из оксидов PdO и Ag₂O; 2) состоящего из Pd и Ag. Таким образом, учитывалась возможность образования интерметаллидов. Использовались сведения о термодинамических свойствах образующихся в системах компонентов, которые приведены в справочнике [24] и содержатся в базе данных программы АСТРА.

3. Термодинамический анализ состава полученных пленок

На рис. 2 представлены результаты расчетов равновесного содержания компонентов X_i в мольных долях (где индексы $i = 1, 2, 3, 4$ соответствуют Ag, Pd, PdO, Ag₂O) в системе Pd–Ag₂O–воздух в зависимости от массовой доли палладия g в исходной смеси (в функциональной составляющей пасты) при $T = 873\text{ K}$. Из этого рисунка хорошо видно, что в широком диапазоне изменения g содержание металлического серебра X_1 уменьшается линейно (рис. 2, кривая 1). Вместе с тем возрастание мольной доли металлического палладия в пленке X_2 происходит скачкообразно с резким

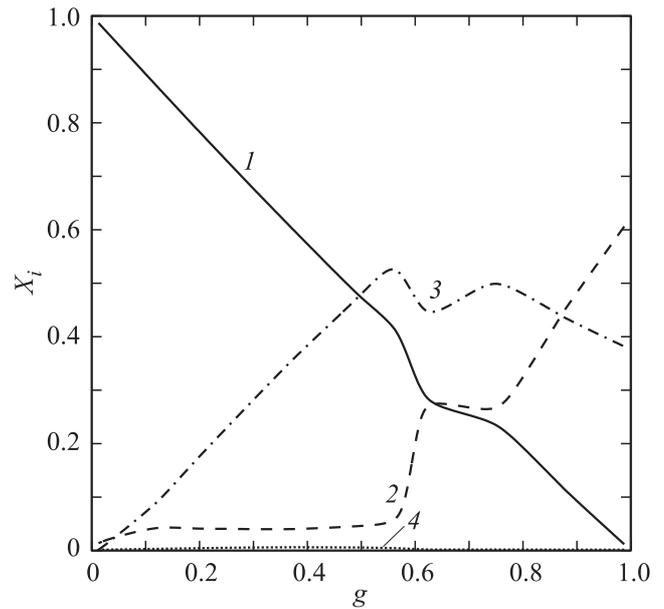


Рис. 2. Зависимости содержания компонентов (1 — Ag, 2 — Pd, 3 — PdO, 4 — Ag₂O) от массовой доли палладия g в исходной пасте при $T = 873\text{ K}$ и давлении $P = 0.1\text{ MPa}$.

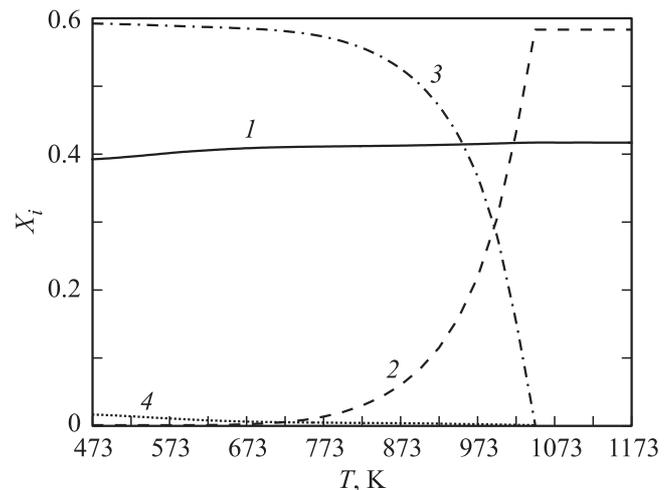


Рис. 3. Зависимости равновесных содержаний компонентов (1 — Ag, 2 — Pd, 3 — PdO, 4 — Ag₂O) от температуры T , соответствующие экспериментальным композициям ПР50.

увеличением при $g \sim 0.6$ и ~ 0.8 (рис. 2, кривая 2). С увеличением содержания Pd в исходной смеси растет и X_3 (содержание оксида PdO), достигая максимума при $g \sim 0.56$. Указанному максимальному содержанию оксида палладия в равновесной смеси соответствует состав образца ПР50. Второй максимум содержания PdO наблюдается при $g \sim 0.75$, а при дальнейшем росте доли Pd в исходной смеси содержание PdO в полученных пленках уменьшается. Таким образом, зависимость X_3 от g имеет сложный вид с двумя максимумами при $g \sim 0.56$ и ~ 0.75 . Равновесное содержание Ag₂O

(рис. 2, кривая 4) незначительно, причем при $g > 0.6$ его массовая доля не превышает 0.001.

Равновесное содержание компонентов оценивалось и для других температур в диапазоне $T = 473–1173$ К. Было показано, что с ростом температуры содержание PdO уменьшается при всех концентрациях g . На рис. 3 представлены температурные зависимости содержания компонентов в системе Pd–Ag₂O, соответствующие экспериментальным композициям ПР50. Из рисунка видно, что с повышением температуры содержание металлического палладия в пленках растет за счет диссоциации оксида палладия. Аналогично ведет себя и оксид серебра, распад которого при повышении температуры приводит к росту содержания металлического серебра. Следует отметить, что установленные закономерности характерны не только для композиций ПР50 и ПР5, но и для составов с другим соотношением исходных компонентов g .

Для оценки влияния конструкционной и технологической составляющих на состав пленок был проведен термодинамический анализ, в котором в составе пасты учитывались не только функциональные компоненты (Ag₂O и Pd), но и компоненты стекла СЦ-273 и органической связки. Было показано, что в пленке при температуре вжигания $T = 878$ К в результате разложения углеводородов следует ожидать появления чистого углерода, а диссоциация оксида свинца в стекле приведет к образованию чистого свинца. Кроме того, возможно образование силикатов Al₂SiO₅ и ниже 473 К алюмината свинца PbAl₂O₄. Таким образом, формирование новых компонентов в конструкционной и технологической составляющих не окажет влияния на закономерности превращений компонентов в функциональной составляющей.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 4 показано изображение поверхности, резистивной Ag/Pd пленки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа.

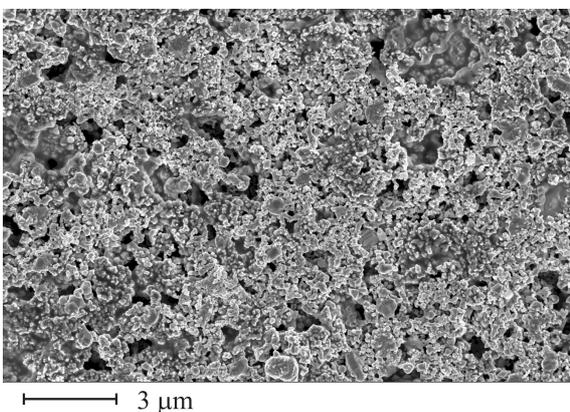


Рис. 4. Изображение поверхности резистивной Ag/Pd пленки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа.

Таблица 2. Состав стекла СЦ-273 (содержание компонентов указано в wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	PbO	ZnO
31.65	2.91	4.75	42.42	18.25

рового электронного микроскопа. Из рисунка хорошо видно, что пленка представляет собой пористый материал. Анализ фотографий, полученных при разных увеличениях электронного микроскопа, показал, что радиус пор колеблется от 25 до 500 nm. При этом твердые частицы данного материала имеют характерный размер от 50 до 200 nm. Пористая структура резистивных Ag/Pd пленок наблюдалась и другими исследователями (см., например, [25]).

РФЭС-исследования элементного состава поверхности полученных пленок, проведенные после ионного травления на глубину 10 nm, показали, что они содержат O, Ag, Pd, C, Si, Pb, Zn. Наличие элементов Si, Pb и Zn в составе пленок объясняется присутствием конструкционной составляющей исходной пасты, представляющей собой стекло СЦ-273 и состоящей из оксидов указанных элементов (табл. 2). Образование углерода, как предсказывалось выше с помощью термодинамического анализа, обусловлено разложением углеводородов технологической составляющей. В рентгеноэлектронных спектрах Pd3d_{5/2} наряду с пиком, соответствующим металлическому палладию с энергией связи $E_b = 335.4$ eV, отчетливо наблюдается присутствие PdO с энергией связи $E_b = 336.5$ eV для всех пленок, полученных из паст ПР50 и ПР5 при $T_{\text{bur}} = 878, 1013, 1113$ К (рис. 5). Однако образцы пленок, полученные из пасты ПР5, проявляют пониженное содержание PdO. Кроме того, из рис. 5 отчетливо видно, что чем больше T_{bur} , тем меньше содержание PdO. Оксид Pd термодинамически стабилен только при температурах $T < 1023$ К (рис. 3). Однако скорость охлаждения пленок от $T_{\text{bur}} > 1023$ К до комнатной температуры не очень высока, что и способствует частичному образованию PdO на поверхности пленок при $T_{\text{bur}} > 1023$ К.

На рис. 6 показаны рентгеновские дифрактограммы пленок, изготовленных при разных T_{bur} из пасты ПР50. Фазовый состав пленок, определенный с помощью анализа дифрактограмм по методу Ритвелда, приведен в табл. 3. Видно, что при $T_{\text{bur}} = 878$ К основу пленки составляют кристаллические фазы: твердый раствор AgPd и PdO с небольшой примесью Ag₂O. Это хорошо согласуется с результатами термодинамического расчета, представленными на рис. 3. На дифрактограмме пленки, полученной при $T_{\text{bur}} = 878$ К, (рис. 6, дифрактограмма 1) кроме дифракционных рефлексов отмеченных кристаллических фаз присутствует диффузное гало в диапазоне углов $2\theta = 24–48^\circ$, что указывает на наличие аморфной фазы. Таким образом, отсутствие на дифрактограмме 1 некоторых фаз (SiO₂, PbO, TiO₂

и др.), содержащихся в конструкционной составляющей исходной пасты, можно объяснить их аморфным состоянием. На дифрактограмме пленки, полученной при температуре вжигания 1013 К, появляются рефлексы от дополнительных оксидных фаз Al_2SiO_5 , PbTiO_3 , Zn_2SiO_4 и Ti_3O_5 (дифрактограмма 2 на рис. 6 и табл. 3), в то время как рефлексы фазы Ag_2O исчезают. Очевидно, что дополнительные кристаллические оксиды формируются

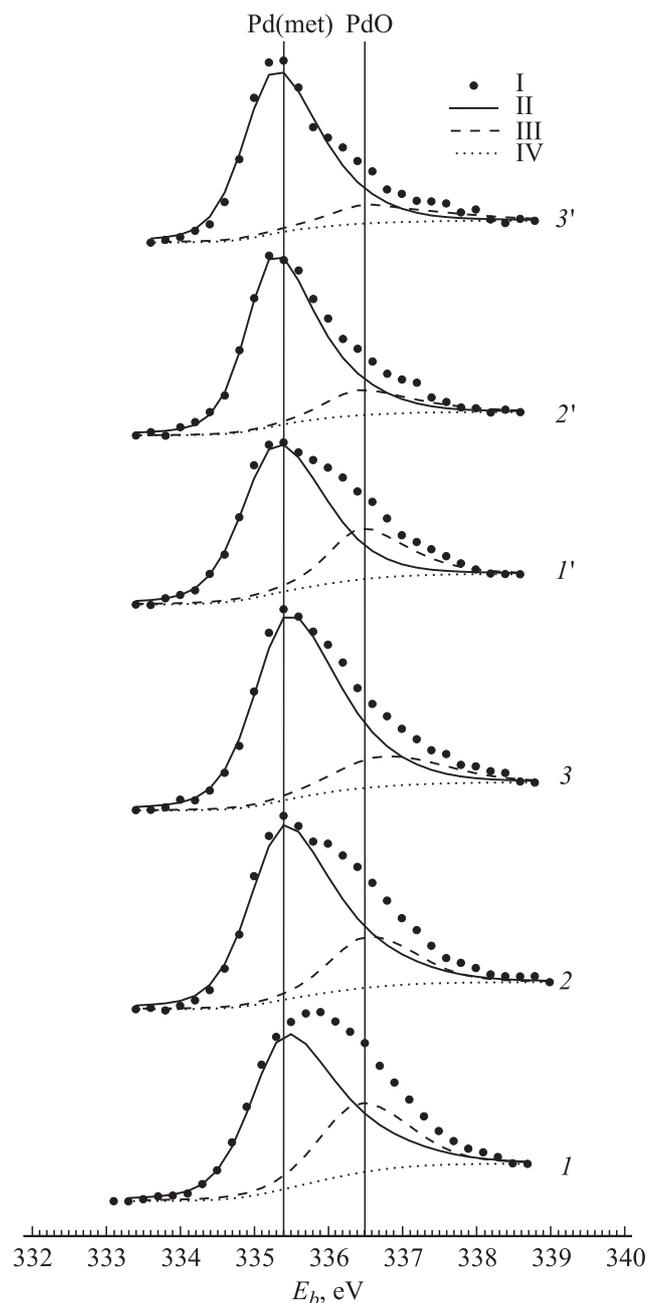


Рис. 5. Рентгеноэлектронные $\text{Pd}3d_{5/2}$ -спектры, зарегистрированные на глубине 10 нм от поверхности резистивных пленок, полученных из паст ПР50 (1–3) и ПР5 (1'–3'). T_{bur} , К: 1, 1' — 878, 2, 2' — 1013, 3, 3' — 1113. I — экспериментальные данные, II и III — спектры Pd и PdO, полученные в результате разложения экспериментальных данных, IV — уровень фона.

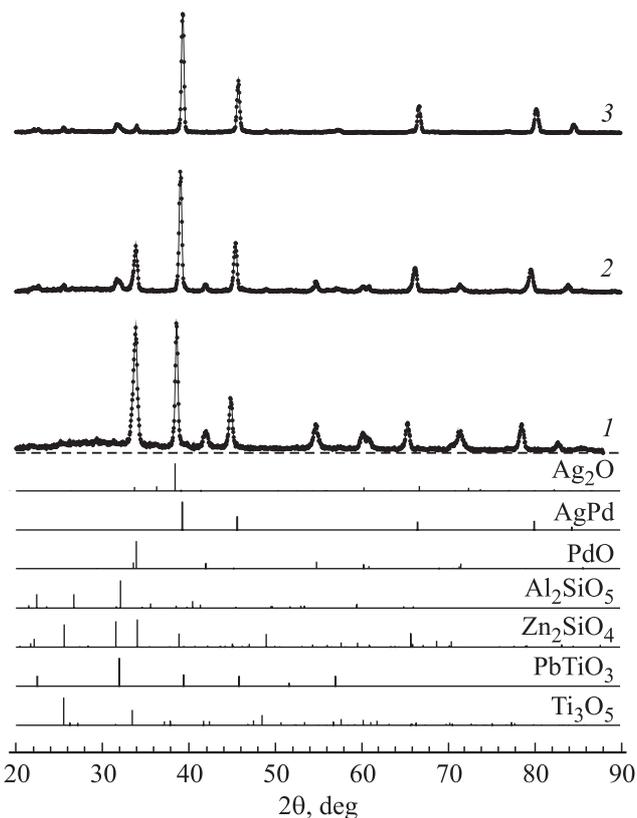


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы пленок, изготовленных из пасты ПР50 при $T_{\text{bur}} = 878$ (1), 1013 (2) и 1113 К (3), а также штрих-дифрактограммы обнаруженных фаз ($\text{CuK}\alpha$).

в результате кристаллизации аморфной фазы и взаимодействия компонентов всех составляющих исходной пасты при повышенной температуре вжигания. Пленка, полученная при температуре 1113 К (дифрактограмма 3 на рис. 6 и табл. 3), по фазовому составу сходна с пленкой, полученной при $T_{\text{bur}} = 1013$ К, но не имеет фазы Al_2SiO_5 . Вместе с тем из дифракционных спектров видно, что основным компонентом пленок является твердый раствор AgPd с ГЦК-кристаллической решеткой. При этом для пленок, полученных при различных T_{bur} , параметры решетки a твердого раствора различны: при $T_{\text{bur}} = 878$, 1013 и 1113 К a составляет 0.4036, 0.3992 и 0.3966 нм соответственно.

Эти значения находятся между параметрами решеток чистых металлов Ag и Pd, которые равны соответствен-

Таблица 3. Фазовый состав пленок по данным рентгенофазового анализа

T_{bur} , К	Содержание фаз, wt.%						
	AgPd	PdO	Ag_2O	Al_2SiO_5	PbTiO_3	Zn_2SiO_4	Ti_3O_5
878	80.3	18.7	1.0	0	0	0	0
1013	46.8	3.8	0	7.0	15.9	13.9	12.7
1113	62.8	0.1	0	0	18.0	17.8	1.3

Таблица 4. Электрические и фотовольтаические свойства пленок с *p*-проводимостью на основе пасты ПР50

$T_{\text{вж}},$ К	$n,$ cm^{-3}	$\mu,$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$\rho,$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$R,$ Ω	Коэффициент преобразования η , mV/MW	
					<i>p</i> -поляризация	<i>s</i> -поляризация
878	$9.2 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	35	146.6	178
1013	$4.5 \cdot 10^{20}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-1}$	350	28.2	35.8
1113	$1 \cdot 10^{21}$	2.5	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1	~ 0.52	~ 0.68

Таблица 5. Электрические и фотовольтаические свойства пленок с *n*-проводимостью на основе пасты ПР5

$T_{\text{вж}},$ К	$n,$ cm^{-3}	$\mu,$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$\rho,$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$R,$ Ω	Коэффициент преобразования η , mV/MW	
					<i>p</i> -поляризация	<i>s</i> -поляризация
878	$-1.7 \cdot 10^{21}$	$4.2 \cdot 10^{-1}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	4.3	25.2	27.8
1013	$-5.1 \cdot 10^{21}$	$7.2 \cdot 10^{-1}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1	~ 0.63	~ 0.76
1113	$-7.4 \cdot 10^{20}$	4.2	$2 \cdot 10^{-3}$	1	~ 0.3	~ 0.39

но 0.40862 и 0.38902 nm. Исходя из правила Вегарда для зависимости параметра решетки твердого раствора от концентрации [26] можно приблизительно оценить содержание Pd в твердом растворе AgPd для различных температур вжигания. Оценки дают 26, 48 и 61 ат.% Pd для $T_{\text{вж}} = 878, 1013$ и 1113 К соответственно. Возрастание содержания Pd в твердом растворе при увеличении $T_{\text{вж}}$, очевидно, связано с разложением оксида PdO в составе пленки, что было предсказано с помощью термодинамических расчетов (рис. 3).

Из табл. 3 также видно существенное изменение содержания оксида палладия при увеличении $T_{\text{вж}}$. Оно максимально для пленки, полученной при температуре $T_{\text{вж}} = 878$ К, и минимально для пленки, полученной при $T_{\text{вж}} = 1113$ К. Эти результаты находятся в согласии с данными РФЭС-исследований и термодинамическими расчетами, представленными выше.

Ширина рентгеновской дифракционной линии дает информацию о среднем размере когерентно рассеивающих доменов D . По значению D можно судить о минимальном размере кристаллитов конкретной фазовой составляющей [27]. Для фаз AgPd и PdO, зафиксированных при $T_{\text{вж}} = 878, 1013, 1113$ К, параметр D составляет соответственно 39 и 28 nm, 65 и 27 nm, 98 и 36 nm. Это означает, что с увеличением $T_{\text{вж}}$ минимальный диаметр зерен фаз AgPd и PdO возрастает. Таким образом, проведенные исследования показывают, что пленки, полученные при различных температурах вжигания, существенно различаются по составу и структуре.

В табл. 4 и 5 представлены электрические и фотовольтаические свойства полученных пленок. Представленные результаты демонстрируют, что все пленки, изготовленные из пасты ПР50 при различных $T_{\text{вж}}$, обладают проводимостью *p*-типа. Пленки, изготовленные из пасты ПР5, обладают проводимостью *n*-типа независимо от температуры вжигания.

В табл. 4 и 5 также приведены измеренные межэлектродные электрические сопротивления R исследованных

образцов и найденные коэффициенты преобразования η для *s*- и *p*-поляризаций падающего излучения.

Полученные результаты показывают, что фазовый состав, электрические и фотовольтаические свойства резистивных Ag/Pd пленок существенно зависят от состава исходной пасты, а также от $T_{\text{вж}}$. Для одной и той же пасты ПР50 увеличение $T_{\text{вж}}$ от 878 до 1113 К приводит к монотонному уменьшению полупроводниковой фазовой составляющей оксида палладия (табл. 3). Однако уменьшение полупроводниковой составляющей не сопровождается монотонным изменением электрических свойств (табл. 4). Так, например, для образца пленки, изготовленной из пасты ПР50 при $T_{\text{вж}} = 1013$ К, концентрация и подвижность носителей заряда меньше, чем для образца, изготовленного из той же пасты, но при температуре вжигания 878 К. Одним из объяснений этой особенности может быть изменение соотношения количества оксида палладия, сосредоточенного внутри и между зернами кристаллитов проводящей фазы AgPd, при изменении температуры вжигания.

Результаты исследований фотовольтаического отклика, представленные в табл. 4 и 5, показывают, что наибольший коэффициент преобразования лазерной мощности в амплитуду фотовольтаического сигнала имеет место для пленки, изготовленной из пасты ПР50 при $T_{\text{вж}} = 878$ К. В соответствии с табл. 3 из всех изготовленных пленок эта пленка имеет наибольшее количество оксида палладия. Поэтому логично связывать природу фотовольтаического сигнала в исследуемых пленках с оксидом палладия, являющимся полупроводником *p*-типа (см., например, [28]). Наряду с этим, необходимо иметь в виду следующую характерную особенность пленок. Из представленных выше РФЭС- и рентгеноструктурных исследований следует, что на поверхности пленок одновременно располагаются фазы оксида палладия и твердого раствора AgPd. Это означает, что возможно образование микроструктуры с *p-n*-переходами (барьерами Шоттки), возникающими на

границах раздела полупроводниковой и металлической фаз. В соответствии с данными, приведенными в табл. 3 и 4, наиболее фоточувствительная пленка, изготовленная из пасты ПР50 при температуре вжигания 878 К, состоит из PdO и AgPd. Следовательно, микроструктура с барьерами Шоттки в AgPd пленках может играть важную роль в процессе генерации фотовольтаического сигнала при импульсном лазерном воздействии.

5. Заключение

Результаты исследований резистивных Ag/Pd пленок, полученных из смеси Ag₂O, Pd и стекла СЦ-273 при температурах вжигания $T_{\text{bur}} = 878, 1013, 1113$ К, приводят к следующим выводам:

Основными фазовыми компонентами пленок, полученных при $T_{\text{bur}} = 878$ К, являются полупроводник PdO и твердый раствор AgPd, состоящий преимущественно из серебра. Увеличение T_{bur} до 1113 К приводит к практически полному исчезновению фазы PdO и появлению фаз PbTiO₃, Zn₂SiO₄ и Ti₃O₅. Увеличение T_{bur} сопровождается возрастанием процентного содержания Pd в твердом растворе AgPd. Для $T_{\text{bur}} = 878$ К определено оптимальное соотношение между компонентами Ag₂O и Pd в исходной пасте, обеспечивающей максимальное количество PdO. Тип проводимости пленки зависит от соотношения компонентов Ag₂O и Pd в исходной пасте и не зависит от T_{bur} . Примечательно, что зависимости удельного сопротивления и концентрации свободных носителей полученных пленок от T_{bur} являются немонотонными функциями. Фотовольтаический сигнал максимален в пленках, полученных при $T_{\text{bur}} = 878$ К. Пленки, полученные при $T_{\text{bur}} = 1113$ К, практически не обладают фотовольтаическими свойствами. За фотовольтаический эффект в резистивных Ag/Pd пленках ответственна пористая структура, из PdO и твердого раствора AgPd, преимущественно состоящего из Ag.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что электрические и фотовольтаические свойства серебро-палладиевых резистивных пленок существенно зависят от фазового состава пленок, который определяется температурой вжигания и составляющими исходной пасты.

Авторы выражают благодарность Л.М. Русских за изготовление пленок, В.А. Александрову за подготовку фотошаблонов для сетчатых трафаретов, а также О.А. Новодворскому и Е.В. Хайдукову за помощь, оказанную при проведении электрических измерений.

Список литературы

- [1] W. Weber, L.E. Golub, S.N. Danilov, J. Karch, C. Reitmaier, B. Wittmann, V.V. Bal'kov, E.L. Ivchenko, Z.D. Kvon, N.Q. Vinh, A.F.G. van der Meer, B. Murdin, S.D. Ganichev. *Phys. Rev. B* **77**, 245 304 (2008).
- [2] T. Hatano, T. Ishihara, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 103 906 (2009).
- [3] Г.М. Михеев, В.М. Стяпшин, П.А. Образцов, Е.А. Хестанова, С.В. Гарнов. *Квантовая электроника*. **40**, 5, 425 (2010).
- [4] P.A. Obraztsov, G.M. Mikheev, S.V. Garnov, A.N. Obraztsov, Y.P. Svirko. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 091 903 (2011).
- [5] J. Karch, P. Olbrich, M. Schmalzbauer, C. Zoth, C. Brinsteiner, M. Fehrenbacher, U. Wurstbauer, M.M. Glazov, S.A. Tarasenko, E.L. Ivchenko, D. Weiss, J. Eroms, R. Yakimova, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, S.D. Ganichev. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 227 402 (2010).
- [6] G.M. Mikheev, A.G. Nasibulin, R.G. Zonov, A. Kaskela, E.I. Kauppinen. *Nano Lett.* **12**, 77 (2012).
- [7] E.L. Ivchenko *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*. Springer, Berlin (2004). Ch. 8. P. 361.
- [8] Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Д.Г. Калюжный. *ПТЭ*, № 3, 137 (2008).
- [9] Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Ю.П. Свирко. *Письма в ЖТФ*, **35**, 19, 44 (2009).
- [10] В.М. Стяпшин, Г.М. Михеев. *Хим. физика и мезоскопия* **11**, 4, 539 (2009).
- [11] S.N. Danilov, B. Wittmann, P. Olbrich, W. Eder, W. Prettl, L.E. Golub, E.V. Beregin, Z.D. Kvon, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, V.A. Shalygin, N.Q. Vinh, A.F.G. van der Meer, B. Murdin, S.D. Ganichev. *J. Appl. Phys.* **105**, 013 106 (2009).
- [12] Г.М. Михеев, В.М. Стяпшин. *ПТЭ* **1**, 93 (2012).
- [13] Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, В.А. Александров, Л.М. Русских. *Патент РФ на изобретение № 2365027. БИ № 23* (2009).
- [14] Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, В.А. Александров. *Письма в ЖТФ* **36**, 14, 79 (2010).
- [15] Г.М. Михеев, В.А. Александров, А.С. Саушин. *Письма в ЖТФ* **37**, 12, 16 (2011).
- [16] А.С. Саушин, Г.М. Михеев. *Хим. физика и мезоскопия* **15**, 1, 127 (2013).
- [17] E.H. Melan. *Microelectron. Reliability* **6**, 53 (1967).
- [18] S.F. Wang, W. Huebner. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1349 (1991).
- [19] Л.А. Колецов. *Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок. Лань, СПб* (2007). 400 с.
- [20] Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Ю.П. Свирко, А.П. Волков. *ЖТФ* **76**, 9, 81 (2006).
- [21] Н.П. Дьяконова, Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова, А.А. Резников. *Завод. лаб.* **63**, 10, 17 (1997).
- [22] О.Ю. Гончаров. *Неорган. материалы* **40**, 12, 1476 (2004).
- [23] Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. *Термодинамические моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Металлургия, М.* (1994). 352 с.
- [24] Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Бергман, В.С. Юнгман, Г.А. Хачкурузов, В.С. Иориш, О.В. Дорофеева, Е.Л. Осина, П.И. Толмач, И.Н. Пржевальский, И.И. Назаренко, Н.М. Аристова, Е.А. Шенявская, Л.Н. Горохов, А.Л. Рогачкий, М.Е. Ефимов, В.Я. Леонидов, Ю.Г. Хайт, А.Г. Ефимова, С.Э. Томберг, А.В. Гусаров, Н.Э. Хандамирова, Г.Н. Юрков, Л.Р. Фокин, Л.Ф. Куратова, В.Г. Рябова. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Наука, М.* (1978–1982). Т. 1–4.
- [25] V. Deshpande, A. Kshirsagar, S. Rane, T. Seth, G.J. Phatak, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar. *Mater. Chem. Phys.* **93**, 320 (2005).
- [26] A.R. Denton, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
- [27] Г.А. Дорофеев, А.Н. Стрелецкий, И.В. Повстугар, А.В. Протасов, Е.П. Елсуков. *Коллоид журн.* **74**, 6, 710 (2012).
- [28] O. Garcia-Serrano, C. Lopez-Rodriguez, J.A. Andraca-Adame, G. Romero-Paredes, R. Peña-Sierra. *Mater. Sci. Eng. B* **174**, 273 (2010).