

Релаксация оптически стимулированного электросопротивления тонких пленок SnO₂

© Д.В. Русских[¶], С.И. Рембеза

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования „Воронежский государственный технический университет“, 394026 Воронеж, Россия

(Получена 3 сентября 2008 г. Принята к печати 8 октября 2008 г.)

Приведены результаты исследования влияния облучения фиолетовым светодиодом L5013VC с длиной волны 400 нм и мощностью 76 мВт на сопротивление чувствительного слоя тестовых структур датчиков газов на основе SnO₂ на воздухе до и после высокотемпературного стабилизирующего отжига. Установлены особенности процессов изменения сопротивления слоя SnO₂ от времени при включении и выключении светодиода.

PACS: 85.30.Ni, 0707Df, 72.20.Jv

1. Введение

В системах автоматики и контроля нашли широкое применение полупроводниковые датчики газов [1,2]. При их относительной дешевизне такие датчики имеют малые размеры и достаточно высокую чувствительность к газам. Основными проблемами при работе с такими датчиками являются: необходимость длительного высокотемпературного десорбционного отжига, достаточно высокая температура максимальной чувствительности к различным газам, влияние влажности на точность измерений при низких температурах (до 150°C) и низкая селективность к различным газам.

С целью решения этих проблем некоторые исследователи пытались воздействовать на тонкую пленку SnO₂ ультрафиолетовым (УФ) светом, и ими были получены довольно многообещающие результаты [3,4] по снижению рабочих температур датчиков газов. Однако они не выяснили механизмы такого воздействия и не исследовали характер изменения сопротивления при включении и выключении УФ света, а используемые в их исследованиях стационарные источники УФ света могут применяться только для научных исследований, так как имеют большую мощность и размеры. Ранее нами также были выполнены эксперименты с воздействием света ртутно-ксеноновой лампы от спектрофотометра СДЛ-2 на тестовую структуру и получен положительный эффект [5]. В данной работе сделана попытка выяснить основные механизмы воздействия света на электрические свойства пленок SnO₂.

2. Методика эксперимента

Для облучения пленок использовали доступный, недорогой и малогабаритный источник света — фиолетовый светодиод L5013VC с длиной волны 400 нм и мощностью 76 мВт, который в случае положительного

результата можно будет применять даже в портативных индикаторах газов.

В качестве объекта исследования были выбраны тестовые структуры датчиков газов с кристаллом из окисленного Si размером 1 × 1 мм, содержащим платиновый тонкопленочный нагреватель и контакты встречно-штырьевые типа, на расстоянии 10 мкм друг от друга, на которые напылен газочувствительный слой SnO₂ толщиной около 0.5 мкм (рис. 1). Тестовые структуры датчиков изготовлены по микроэлектронной технологии с применением методов фотолитографии, многослойной металлизации, плазмохимии, травления [6]. Кристаллы тестовых структур смонтированы в стандартных восьми-выводных металлокерамических корпусах интегральных микросхем и содержат два чувствительных элемента. Газочувствительная пленка SnO₂ изготавливалась методом магнетронного реактивного распыления оловянной мишени в контролируемой атмосфере Ar + O₂. После напыления пленка отжигалась на воздухе при T = 510°C

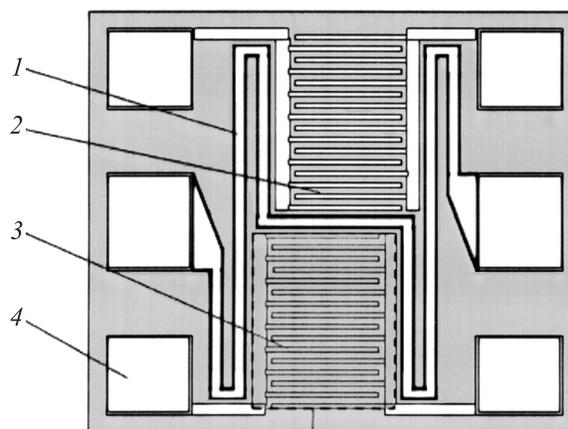


Рис. 1. Топология кристалла тестовой структуры датчика газов площадью 1 × 1 мм². 1 — платиновый меандр нагревателя, 2 — встречно-штырьевые электроды сенсорного элемента, 3 — газочувствительная пленка SnO₂, 4 — контактные площадки.

[¶] E-mail: russscience@mail.ru

для образования мелкокристаллической структуры и стабилизации электрических параметров.

Тестовые структуры датчиков, хранившиеся на воздухе около 5 месяцев с момента изготовления, отжигались на воздухе при температуре около 400°C для десорбции атмосферных газов с поверхности SnO_2 до полной стабилизации электрического сопротивления чувствительных элементов и подвергались облучению светодиодом, который располагался на расстоянии 2 мм от газочувствительной пленки до и после отжига. При помощи платы сбора данных, сопряженной с компьютером через последовательный порт RS232, контролировали изменение падения напряжения на чувствительных элементах и строили графики зависимости изменения относительного сопротивления чувствительных элементов от времени. Относительное сопротивление — это отношение текущего значения сопротивления чувствительного элемента к начальному. Получение графики аппроксимировали экспонентами по программе MathCad 2000 Professional.

3. Результаты и обсуждение

При длительном хранении датчика молекулы кислорода из воздуха адсорбируются на дефектах поверхности пленки диоксида олова и, захватывая электрон из материала, становятся ионами. Отрицательно заряженные ионы отталкивают электроны проводимости от поверхности, уменьшая их концентрацию и оставляя нескомпенсированные положительно заряженные донорные центры. Ионы кислорода, адсорбированные на поверхности, повышают потенциальный барьер и значительно увеличивают поверхностное сопротивление чувствительного элемента датчика [2].

При освещении полупроводника SnO_2 светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, в объеме полупроводника генерируются электронно-дырочные пары. За счет искривления зон у поверхности микрокристалла происходит разделение зарядов в области обеднения: дырки устремляются к поверхности, а электроны переходят в глубь кристалла, увеличивая общую концентрацию свободных носителей заряда и уменьшая объемное сопротивление. Взаимодействие неравновесных дырок с поверхностными состояниями может привести к понижению величины межкристаллитных потенциальных барьеров. Возможна также прямая перезарядка светом поверхностных состояний, приводящая к изменению высоты потенциальных барьеров и к уменьшению поверхностного сопротивления. Последний эффект должен быть очень чувствителен к концентрации и зарядовому состоянию поверхностных дефектов, т.е. должен зависеть от степени заполнения и зарядового состояния поверхностных адсорбционных центров.

Рассмотрим характер изменения сопротивления пленки SnO_2 в результате освещения тестовой структуры

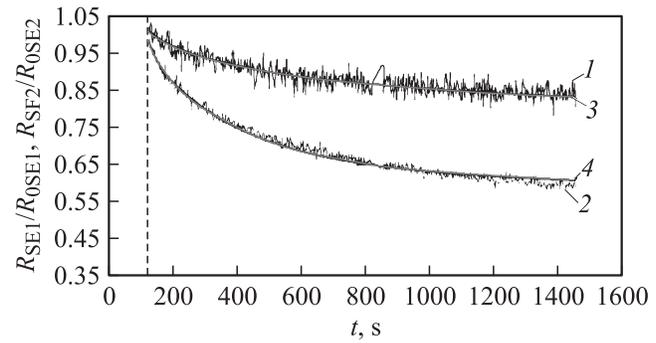


Рис. 2. Изменение относительных сопротивлений чувствительных элементов R_{SE1} и R_{SE2} в зависимости от времени в результате освещения светодиодом в момент времени $t = 120$ с для датчика № 1 (до стабилизирующего отжига). 1, 2 — эксперимент, 3, 4 — расчет: 1, 3 — R_{SE1}/R_{OSE1} ; 2, 4 — R_{SE2}/R_{OSE2} .

после длительного хранения на воздухе и без стабилизирующего десорбционного отжига перед экспериментом. При воздействии облучения светодиода в момент времени $t = 120$ с электрическое сопротивление чувствительных элементов уменьшается (рис. 2). Если аппроксимировать полученные кривые несколькими экспонентами в программе MathCad, то результаты описываются следующими уравнениями:

$$\frac{R_{SE1}}{R_{OSE1}} = 1.718 \exp\left(-\frac{t}{25}\right) + 0.174 \exp\left(-\frac{t}{285.714}\right) + 0.889 \exp\left(-\frac{t}{22222.222}\right), \quad (1)$$

$$\frac{R_{SE2}}{R_{OSE2}} = 4.781 \exp\left(-\frac{t}{25}\right) + 0.455 \exp\left(-\frac{t}{285.714}\right) + 0.647 \exp\left(-\frac{t}{22222.222}\right), \quad (2)$$

где R_{SE1}, R_{SE2} — текущие сопротивления элементов; R_{OSE1}, R_{OSE2} — начальные значения сопротивления элементов. Формула (1) — уравнение для чувствительного элемента № 1; формула (2) — уравнение для элемента № 2 (рис. 2). За 22 мин сопротивление R_{SE1} уменьшается почти на 20%, а R_{SE2} уменьшается на 40%.

Как видно из формул (1) и (2), изменение сопротивления чувствительных элементов описывается 3 экспонентами с 3 различными характеристическими временами релаксации (τ_1, τ_2, τ_3), причем эти времена одинаковы для обоих чувствительных элементов и зависимости (1), (2) различаются только предэкспоненциальными множителями. 1-я экспонента — самая быстрая ($\tau_1 = 25$ с), 2-я более медленная ($\tau_2 = 285.714$ с) и 3-я — самая медленная ($\tau_3 = 22222.222$ с).

После выключения освещения при $t = 1452$ с электрическое сопротивление обоих чувствительных элементов начинает восстанавливаться, причем более медленно, чем уменьшалось после включения света (рис. 3). При

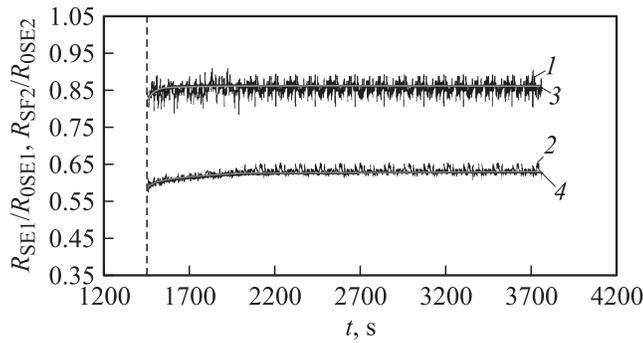


Рис. 3. Восстановление сопротивления газочувствительного элемента при выключении освещения светодиода в момент времени $t = 1452$ с для датчика № 1 (до стабилизирующего отжига); 1–4 — то же, что и на рис. 2.

аппроксимации в программе MathCad получаем следующие уравнения из 3 экспонент:

$$\frac{R_{SE1}}{R_{0SE1}} = -5.145 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{t}{76.923}\right) + 0.15 \exp\left(-\frac{t}{333.333}\right) + 0.866 \exp\left(-\frac{t}{10^6}\right), \quad (3)$$

$$\frac{R_{SE2}}{R_{0SE2}} = -6.661 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{t}{76.923}\right) - 2.257 \exp\left(-\frac{t}{333.333}\right) + 0.63 \exp\left(-\frac{t}{10^6}\right). \quad (4)$$

Формула (3) — уравнение для чувствительного элемента № 1; формула (4) — уравнение для элемента № 2 (рис. 3). Восстановление сопротивления после выключения света происходит очень медленно и не полностью, например, за 38 мин величины сопротивлений восстанавливаются только на 5%.

Из уравнений (3) и (4) видно, что и в этом случае — без отжига перед экспериментом — изменение сопротивления чувствительных элементов описывается 3 экспонентами и характеристические времена релаксации электрического сопротивления одинаковы для обоих чувствительных элементов. 1-я экспонента — самая быстрая ($\tau_1 = 76.923$ с), 2-я — более медленная ($\tau_2 = 333.333$ с) и 3-я — самая медленная ($\tau_3 = 10^6$ с). Сопротивление восстанавливалось по-разному: за 38 мин для чувствительного элемента № 1 до 85%, а для чувствительного элемента № 2 до 65% от исходной величины.

Длительные времена релаксации наблюдаемых процессов характерны для неупорядоченных полупроводниковых структур, а также для рекомбинации носителей зарядов с участием уровней прилипания.

Мы рассмотрели случай не отожженной тестовой структуры датчика, которая хранилась на воздухе около 5 месяцев. Чтобы привести тестовую структуру исследованного датчика в рабочее состояние, необходимо

провести ее высокотемпературный стабилизационный отжиг на воздухе. Он проводился в течение 12 ч при температуре 400°C до полной стабилизации сопротивления чувствительных элементов (рис. 4), после чего на тестовую структуру вновь действовали светом при $t = 60$ с. В этом случае сопротивление чувствительного элемента спадало гораздо быстрее и изменение величины сопротивления было сильнее (рис. 5). При аппроксимации кривых в программе MathCad были получены следующие уравнения:

$$\frac{R_{SE1}}{R_{0SE1}} = 3.727 \exp\left(-\frac{t}{20}\right) - 0.349 \exp\left(-\frac{t}{166.667}\right) + 0.568 \exp\left(-\frac{t}{10^4}\right), \quad (5)$$

$$\frac{R_{SE2}}{R_{0SE2}} = 3.706 \exp\left(-\frac{t}{20}\right) - 0.465 \exp\left(-\frac{t}{166.667}\right) + 0.493 \exp\left(-\frac{t}{10^4}\right). \quad (6)$$

Формула (5) — уравнение для чувствительного элемента № 1; формула (6) — уравнение для чувствительного элемента № 2 (рис. 5).

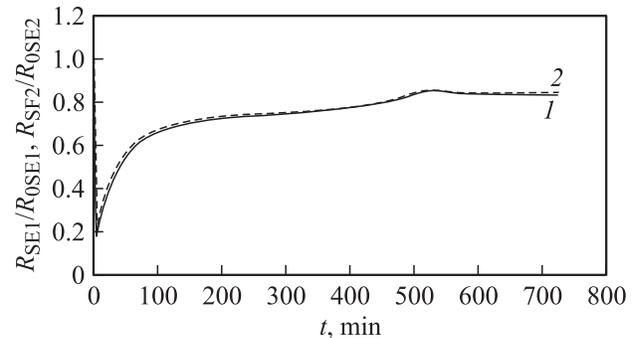


Рис. 4. Высокотемпературный стабилизирующий отжиг на воздухе при температуре 400°C чувствительных элементов: 1 — № 1, 2 — № 2.

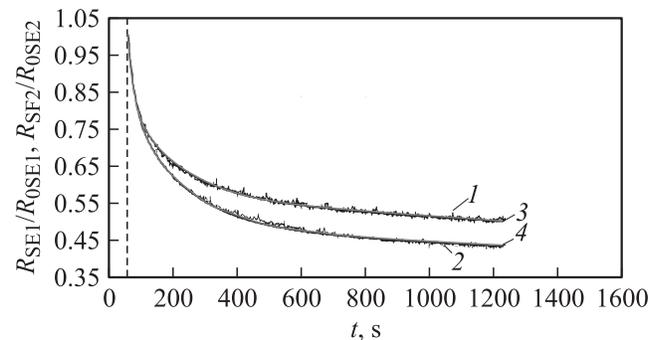


Рис. 5. Изменение относительных сопротивлений чувствительных элементов R_{SE1} и R_{SE2} в зависимости от времени в результате освещения светодиодом в момент времени $t = 60$ с для датчика № 1 (после стабилизирующего отжига); 1–4 — то же, что и на рис. 2.

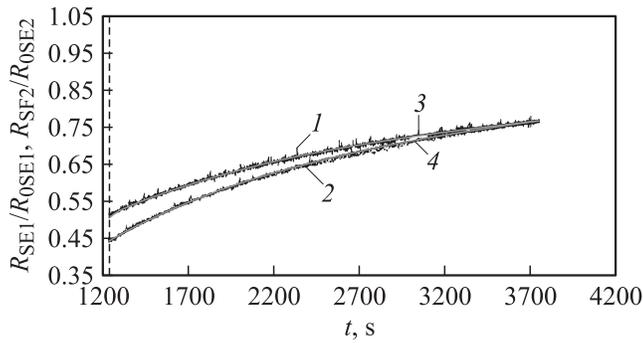


Рис. 6. Восстановление сопротивления газочувствительных элементов при выключении освещения светодиодов в момент времени $t = 1234$ с для датчика № 1 (после стабилизирующего отжига); 1–4 — то же, что и на рис. 2.

Из уравнений (5) и (6) видно, что характеристические времена релаксации электрического сопротивления для обоих чувствительных элементов одинаковы, но нетрудно заметить, что они отличаются от тех, которые были получены до отжига. И 1-я экспонента ($\tau_1 = 20$ с), и 2-я ($\tau_2 = 166.667$ с), и 3-я ($\tau_3 = 10^4$ с) стали более быстрыми.

Кривые восстановления сопротивления после выключения света при $t = 1234$ с тоже отличаются, сопротивление чувствительных элементов растет гораздо быстрее, чем в первом случае (рис. 6). При аппроксимации в программе MathCad получаем

$$\frac{R_{SE1}}{R_{0SE1}} = -0.297 \exp\left(-\frac{t}{333.333}\right) - 0.658 \exp\left(-\frac{t}{1818.182}\right) + 0.857 \exp\left(-\frac{t}{10^6}\right), \quad (7)$$

$$\frac{R_{SE2}}{R_{0SE2}} = -0.706 \exp\left(-\frac{t}{333.333}\right) - 0.808 \exp\left(-\frac{t}{1818.182}\right) + 0.872 \exp\left(-\frac{t}{10^6}\right). \quad (8)$$

Формула (7) — уравнение для чувствительного элемента № 1; формула (8) — уравнение для чувствительного элемента № 2 (рис. 6).

Из уравнений (7) и (8) также видно, что характеристические времена релаксации электрического сопротивления для обоих чувствительных элементов одинаковы, но они отличаются от тех, которые были получены до отжига.

Сопротивление восстанавливалось до 80% от исходной величины одинаково для обоих чувствительных элементов за 42 мин.

Если сравнить соответствующие характеристические времена релаксации до и после отжига, можно увидеть, что при освещении тестовой структуры все они различаются, а в случае восстановления различаются параметры только одной из экспонент (см. таблицу).

Те же данные были получены и для второй тестовой структуры (образец № 2), отличие наблюдается только в величинах предэкспоненциальных множителей.

Что касается первой экспоненты со временем τ_1 , то из таблицы следует, что отжиг оказал незначительное влияние на ее параметры и при включенном свете, и при выключении света. Из сказанного можно предположить, что процессы, описываемые этой экспонентой, скорее всего, могут быть связаны с уровнями прилипания и глубокими дефектами.

Для выявления физической природы процессов, описываемых первой экспонентой, исследовалась зависимость параметров кинетических процессов от температуры кристалла и от интенсивности светового потока. Установлено, что увеличение расстояния от светодиода до образца и уменьшение интенсивности света не изменяет релаксационные параметры процесса, но приводит к уменьшению величины изменения полного сопротивления за счет уменьшения светового потока и величины световой генерации электронно-дырочных пар. Увеличение температуры образца от 20 до 200°C при неизменной интенсивности подсветки также сопровождается уменьшением эффекта светового воздействия. При этом световая генерация носителей заряда конкурирует с тепловой генерацией, и с ростом температуры вклад фотовозбуждения в величину изменения сопротивления образца уменьшается.

Как видно из таблицы, отжиг оказал значительное воздействие на параметры 2-й экспоненты со временем τ_2 как при включении света (уменьшение τ_2 в 1.7 раза), так и при выключении (увеличение τ_2 в 5.5 раза). Отсюда можно предположить, что 2-я экспонента описывает ионные процессы, связанные с поверхностными состояниями, т.е. с разрывом ван-дер-ваальсовых связей адсорбированных ионов и возбуждением электронов в зону проводимости. Связь 2-й экспоненты с электронно-ионными процессами на поверхности полупроводника подтверждается также тем, что взаимодействие образца с газами наибольшим образом отражается на параметрах этого релаксационного процесса. Например, при определении температуры максимальной газовой чув-

Характеристические времена релаксации до и после отжига фоточувствительных фотозащитных элементов № 1 и 2

Параметры	Характеристические времена релаксации	
	до отжига, с	после отжига, с
Включение света		
τ_1	25	20
τ_2	285.714	166.667
τ_3	22222.22	10^4
Выключение света		
τ_1	76.923	333.333
τ_2	333.333	1818.182
τ_3	10^6	10^6

ствительности тестовых структур к ацетону в воздухе (концентрация ацетона 2000 млн⁻¹) при одновременном воздействии облучением фиолетовым светодиодом (светодиод располагался на расстоянии 2 мм от кристалла) было установлено, что максимальная газовая чувствительность к ацетону наблюдается при 50°C, предэкспоненциальный множитель 2-й экспоненты изменяется при этом почти в 17 раз, в то время как параметры 1-й и 3-й экспонент не претерпевают особых изменений.

Параметры 3-й экспоненты со временем τ_3 с отжигом изменяются более чем в 2 раза, но лишь при включенном свете, при выключении света отжиг не влияет на время релаксации. Можно предположить, что эта экспонента описывает процессы, связанные с диффузией и дрейфом неравновесных носителей заряда в поликристаллической тестовой структуре с постепенной их рекомбинацией, поэтому отжиг почти не влияет на этот механизм релаксации.

Явление длительной релаксации электросопротивления поликристаллической пленки SnO₂ после ее освещения было замечено ранее [3] и названо „эффектом памяти“, который необходимо учитывать в экспериментах по оптической активации адсорбционных процессов в газочувствительных пленках [7].

Для исследованных пленок наиболее существенным является участие в процессах релаксации ионной составляющей, которая непосредственно связана с эффектами перезарядки поверхностных состояний и определяет чувствительность пленок SnO₂ к различным газам.

4. Заключение

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Облучение поликристаллических полупроводниковых пленок SnO₂ светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, приводит к увеличению концентрации свободных носителей зарядов и к уменьшению электрического сопротивления пленки. Изменение сопротивления пленок SnO₂ под действием света описывается 3 экспонентами, отражающими различные физические процессы.

2. После выключения света происходит очень медленная релаксация сопротивления, которая также может быть описана 3 экспонентами с характеристическими временами релаксации, отличными от релаксационных параметров изменения сопротивления при освещении пленки.

3. Длительный отжиг пленки SnO₂ на воздухе заметно уменьшает все 3 наблюдаемых характеристических времени релаксации сопротивления при включении освещения, а при выключении света изменяется только одно время релаксации по сравнению с неотожженными пленками SnO₂.

4. Показано, что одна экспонента описывает электронные процессы, связанные с уровнями прилипания

и глубокими дефектами, вторая — ионные процессы, связанные с поверхностными состояниями, а третья — диффузионные процессы, связанные с неравновесными носителями зарядов.

5. Эффект воздействия света зависит от исходной величины сопротивления пленок SnO₂ и проявляется тем сильнее, чем выше исходное сопротивление.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-02-92102 и 08-02-99005 р_офи.

Список литературы

- [1] Г. Виглеб. *Датчики* (М., Мир, 1989).
- [2] U. Weimar, W. Göpel. *Sensors Actuators B Chemical*, **52**, 143 (1998).
- [3] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri. *Sensors Actuators B Chemical*, **65**, 260 (2000).
- [4] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri. *Sensors Actuators B Chemical*, **78**, 73 (2001).
- [5] С.И. Рембеза, С.А. Сушкова, А.М. Кошелев. В сб.: *Твердотельная электроника и микроэлектроника* (Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. техн. ун-та, 2003).
- [6] С.И. Рембеза, Д.Б. Просвирин, О.Г. Викин, Г.А. Викин, В.А. Буслов, Д.Ю. Куликов. *Сенсор*, **1** (10), 20 (2004).
- [7] А.И. Бутурлин, Г.А. Габузян, Н.А. Голованов, И.В. Бараненков, А.В. Евдокимов, М.Н. Муршудли, В.Г. Фадин, Ю.Д. Чистяков. *Зарубеж. электрон. техн.*, № 10, 3 (1983).

Редактор Т.А. Полянская

Relaxation of optically stimulated resistance of thin films SnO₂

D.V. Russkih, S.I. Rembeza

State Educational Departure
of High Professional Education
„The Voronezh State Technical University“
394026 Voronezh, Russia

Abstract In the article results of influence of an irradiation by violet light diode L5013VC with a wave-length 400 nm and capacity 76 mW on resistance of sensitive layer of gas sensors test structures based on SnO₂ on air before and after high-temperature stabilizing annealing are represented. Features of processes of change resistance of layer SnO₂ from time at light diode turning on and turning off was set.