

# Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub>

© С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза\*, О.И. Борсякова

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

\*Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Получена 16 февраля 1999 г. Принята к печати 26 февраля 2001 г.)

Исследовались электрические, оптические и газочувствительные свойства, а также структура и фазовый состав тонких магнетронных пленок SnO<sub>2</sub> на подложках из стекла. Четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау определено электросопротивление, концентрация и подвижность свободных носителей заряда в пленках. Из спектров собственного оптического поглощения оценена ширина запрещенной зоны и характер оптических переходов в поликристаллах. Измерена газовая чувствительность к токсичным и взрывоопасным газам. С помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии определены состав, морфология и кристаллическая структура термообработанных при 600°C пленок. В пленках только тетрагональная фаза SnO<sub>2</sub>, они хорошо кристаллизованы, средний размер зерна после термообработки составляет 11–19 нм. Рассмотрена модель электропроводности поликристаллических пленок SnO<sub>2</sub>.

## Введение

Тонкие полупроводниковые пленки SnO<sub>2</sub> используются в качестве чувствительных слоев в интегральных датчиках газов для экологического мониторинга, контроля концентрации токсичных и взрывоопасных газов в воздухе [1–3]. Взаимодействие газов с пленкой SnO<sub>2</sub> приводит к изменению ее электропроводности, пропорциональному концентрации газа в воздухе. Основными факторами, определяющими газовую чувствительность пленок, являются их электросопротивление, механизм переноса носителей заряда, микроструктура поликристаллов, наличие и количество легирующих примесей.

Так как предельная рабочая температура газовых датчиков может достигать 400°C, а пленки SnO<sub>2</sub> изготавливаются при более низких температурах, для стабилизации электрических параметров и структуры пленок их отжигают длительное время при высоких температурах. Цель данной работы — изучение влияния изотермического отжига пленок SnO<sub>2</sub> на их электрические и оптические свойства, микроструктуру и на газовую чувствительность, а также определение механизма протекания тока в тонких пленках SnO<sub>2</sub>, полученных магнетронным напылением.

## Образцы и методика эксперимента

Поликристаллические пленки SnO<sub>2</sub> изготавливались на установке ВУП-4 методом магнетронного распыления оловянной мишени (99.98), легированной сурьмой (3 об %) в атмосфере Ar (25%) и O<sub>2</sub> (75%). Напыление пленок осуществлялось на стеклянные подложки без предварительного подогрева. Расстояние мишень–подложка варьировалось от 15 до 20 мм при ускоряющем напряжении катода 440 В и токе 0.25 мА. Толщина

пленок оценивалась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составляла 1–5 мкм в зависимости от продолжительности напыления и расстояния мишень–подложка.

Поверхностное сопротивление пленок определяли четырехзондовым методом с помощью установки ЦИУС-1, концентрацию свободных носителей и их подвижность измеряли методом Ван-дер-Пау в магнитном поле 0.63 Тл в интервале температур 20–400°C. Спектры оптического пропускания с последующими расчетами коэффициентов и спектров поглощения получали на спектрофотометре СФ-16 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 300–1200 нм. Изотермический отжиг осуществлялся в специальной печи при температуре 600°C в течение 4 ч на воздухе.

Рентгеновский дифракционный анализ состава пленки SnO<sub>2</sub> выполняли на дифрактометре Philips с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Размер зерен поликристалла оценивался по формуле Шерера:  $D = k\lambda / [(B - b) \cos \theta]$ , где  $k$  — константа (0.89),  $D$  — диаметр частицы,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $B$  — полная угловая ширина рефлекса на половине высоты максимального из анализируемых пиков (110 рефлекс при  $2\theta = 26.8^\circ$ ),  $b$  — угловая ширина на полувысоте кремниевого эталона (111 рефлекс при  $2\theta = 28.44^\circ$ ). Известно [4], что эта методика дает усредненный размер зерна. Распределение зерен по размерам, их форму и микродифракцию на них исследовали на электронном микроскопе Philips CM-20 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Количественный микроанализ проводился на этом же микроскопе с помощью энергодисперсионного анализатора "LINK". Для выполнения электронно-микроскопических исследований пленки SnO<sub>2</sub> отделялись от стеклянных подложек в парах 45% HF, помещались на медную сеточку и утоньшались ионной бомбардировкой аргоном при 3 кэВ в течение часа.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изготовленные пленки были прозрачны, имели желтоватый цвет и зеркально-гладкую поверхность, как в работе [5], при содержании 75% кислорода в вакуумной камере.

Измерения спектров оптического поглощения показали (рис. 1), что коэффициент поглощения пленки SnO<sub>2</sub> составляет  $(10^3-10^4) \text{ см}^{-1}$ , а поглощение в стеклянной подложке в этом же диапазоне длин волн  $\alpha = (2-20) \text{ см}^{-1}$ . Край собственного поглощения лежит в области  $(2.8-3.3) \text{ эВ}$ . Чтобы точнее оценить ширину запрещенной зоны пленок и по возможности судить о характере оптических переходов, результаты оптических измерений перестраивались в координатах  $\alpha^2 = f(h\nu)$  (прямые переходы) и в координатах  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$  (непрямые переходы) [6]. Оказалось, что спектры поглощения пленок лучше спрямляются в координатах  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ , а ширина запрещенной зоны близка к значению  $\Delta E \approx 3 \text{ эВ}$ , что заметно меньше ширины запрещенной зоны монокристаллов SnO<sub>2</sub> ( $\Delta E = 3.54 \text{ эВ}$ ) [7], и может быть следствием как нестехиометрии состава синтезированных образцов двуокиси олова, так и наличием хвостов состояний зон из-за высокой дефектности пленок.

Измерения поверхностного электросопротивления пленок непосредственно после напыления дают значения, лежащие в пределах  $R_s = 10^2-10^3 \text{ Ом}/\square$ . Однако эти значения электросопротивления не стабильны при нагреве пленок до предельных рабочих температур датчика газов (до 400°C) и их охлаждении до комнатной температуры. Изотермический отжиг в атмосфере воздуха при  $T = 600^\circ\text{C}$  приводит к стабилизации электросопротивления пленок, поэтому все исследуемые слои SnO<sub>2</sub> отжигались при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Пленки SnO<sub>2</sub>, прошедшие термообработку,

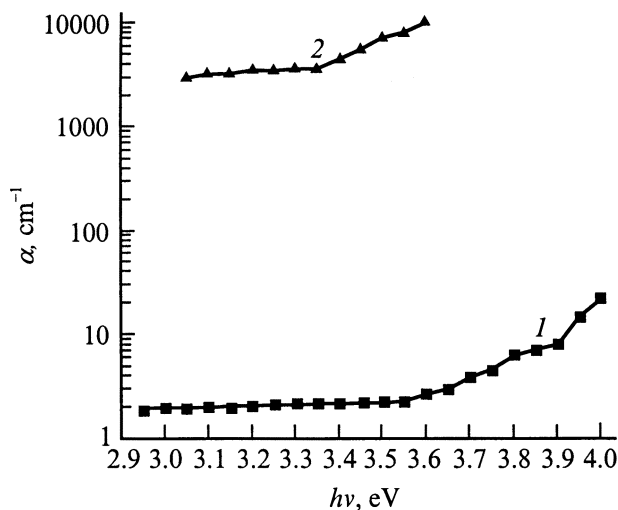


Рис. 1. Типичные спектры поглощения стеклянной подложки (1) и пленки SnO<sub>2</sub> (2).

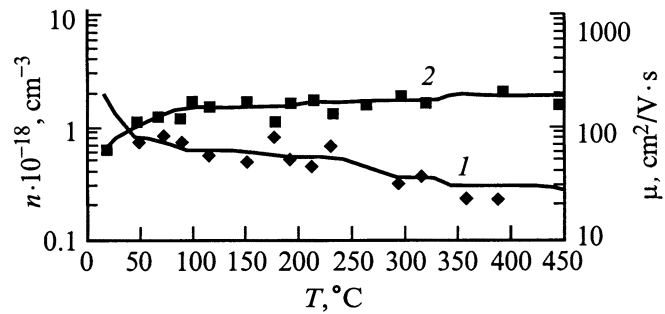


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации (1) и подвижности (2) свободных носителей заряда в термообработанных пленках SnO<sub>2</sub>.

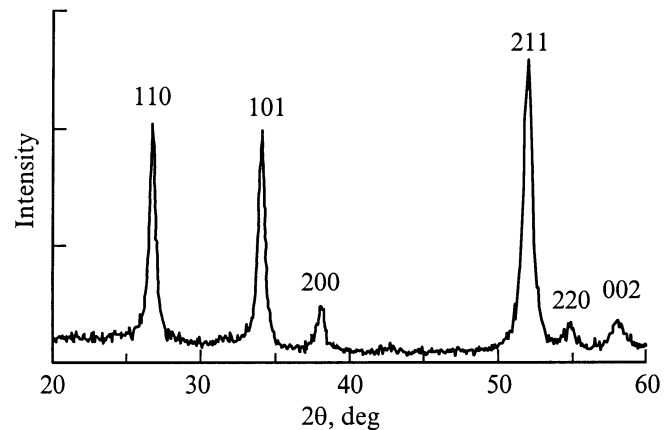


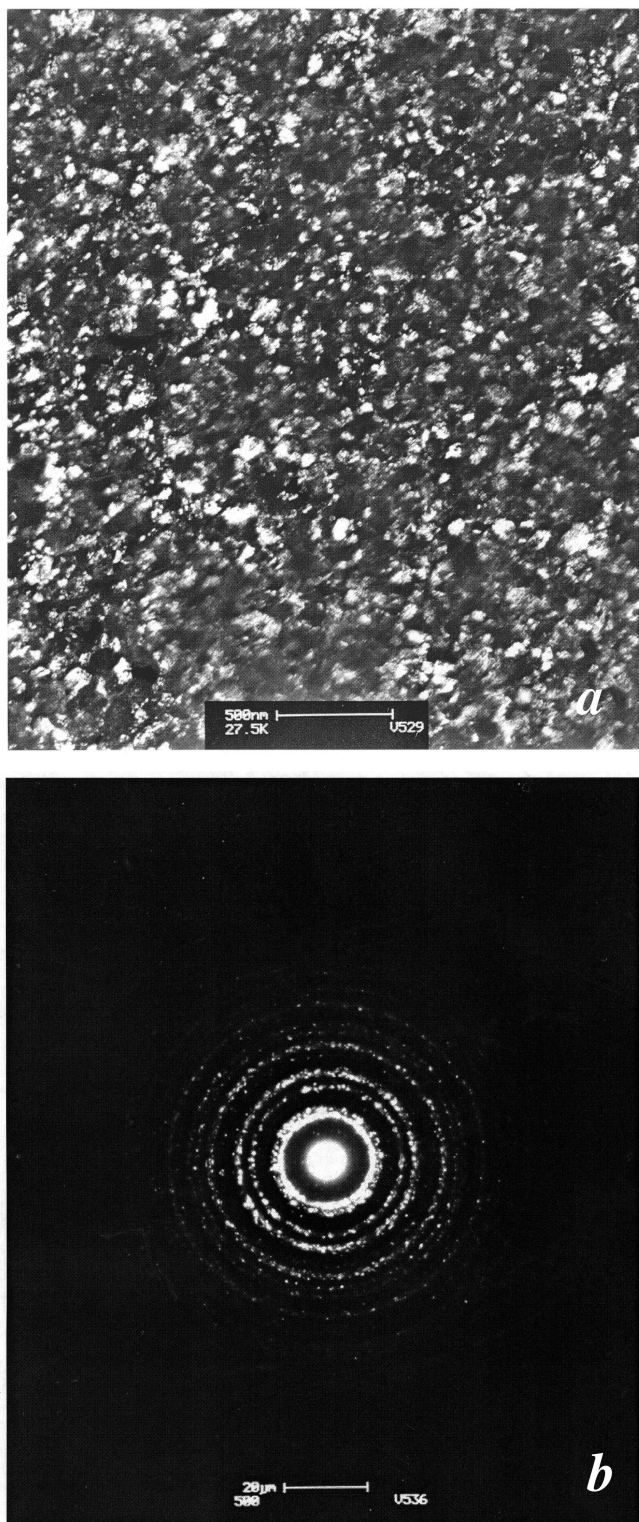
Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма пленки SnO<sub>2</sub> после термообработки.

отличаются воспроизводимостью электросопротивления при нагреве и охлаждении в интервале рабочих температур датчика газов (20–400°C).

Измерения концентрации и подвижности свободных носителей тока в термообработанных (600°C, 4 ч) пленках, выполненные на воздухе в интервале температур 20–400°C, приведены на рис. 2. Из рис. 2 (кривая 1) следует, что в указанном интервале температур концентрация электронов уменьшается с ростом температуры в пределах  $\sim 2 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Подвижность свободных носителей заряда (рис. 2, кривая 2) в свою очередь увеличивается от 70 до 150  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 130°C и далее до 400°C практически не меняется.

Характер температурных зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда может быть обусловлен процессами взаимодействия вакансий кислорода в пленке диоксида олова с молекулами кислорода в воздухе [8], приводящими к уменьшению концентрации электронов.

Результат рентгеновской дифракции на термообработанных пленках представлен на рис. 3. Как видно из рисунка, наблюдаются только пики тетрагональной фазы диоксида олова ( $a = 0.4760 \text{ нм}$ ,  $c = 0.3178 \text{ нм}$ ) с решеткой типа рутила [4]. Не обнаружено присутствие отдельной фазы, связанной с сурьмой, что может



**Рис. 4.** Микрофотография темнопольного изображения (*a*) и электронная дифрактограмма (*b*) термообработанной пленки SnO<sub>2</sub>.

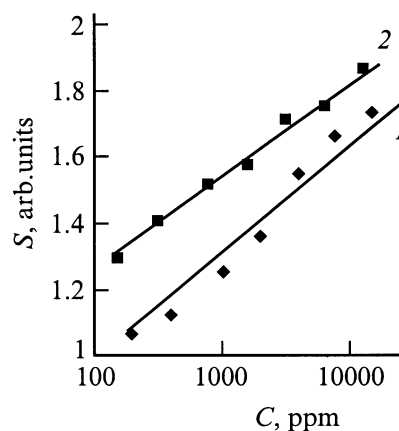
означать образование твердого раствора замещения или внедрения сурьмы в решетке SnO<sub>2</sub>. Средний размер зерен, оцененный по формуле Шерера, составил от 11.0 до 19.4 нм.

Микроструктура пленок SnO<sub>2</sub> исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Эти результаты согласуются с данными рентгеновского анализа. Заметна большая неоднородность в размерах и форме зерен, а также образование их агломератов. На рис. 4, *a* приведено темнопольное изображение пленки. Кристаллы, близкие к брэгговской ориентации, характеризуются более ярким контрастом. Межплоскостные расстояния определялись по измерениям диаметра первых семи дифракционных колец (рис. 4, *b*) и соответствовали структуре рутила, как и по данным рентгеновской дифракции. На темнопольном изображении определялись и усреднялись размеры более чем 100 кристаллитов по большой и малой осям эллипсоида. Средний размер зерен лежит в пределах 11.0–19.4 нм. К сожалению, трудно было учесть очень мелкие (менее 3 нм) зерна.

Результаты количественного микроанализа показали, что среднее содержание сурьмы в пленке составляет 3 ат%. Пленки SnO<sub>2</sub> с такой концентрацией сурьмы характеризуются хорошей электропроводностью, стабильностью и высокой газовой чувствительностью [9]. Содержание сурьмы в центре пленки примерно в 1.5 раза выше, чем на периферии, возможно, из-за отсутствия вращения держателя образца при выращивании пленки.

Газовая чувствительность пленок SnO<sub>2</sub> определялась по общепринятой методике [10] как отношение электропроводности пленки при наличии газа в воздухе ( $G_r$ ) к электропроводности пленки в воздухе без примеси газа ( $G_0$ ):  $S = G_r/G_0$ . Величина электропроводности пленок SnO<sub>2</sub> определялась четырехзондовым методом при внешнем подогреве подложек в широком интервале температур (100–400)°С. Измерялись статические характеристики газовой чувствительности термообработанных пленок к парам этанола и ацетона.

Температурная зависимость газовой чувствительности измерялась при концентрации газа в воздухе, равной 1000 ppm (~ 0.1%). Из эксперимента следует, что исследуемые пленки SnO<sub>2</sub> обладают максимальной газовой



**Рис. 5.** Зависимость газовой чувствительности пленки SnO<sub>2</sub> от концентрации паров этанола при  $T = 330^\circ\text{C}$  (1) и ацетона при  $T = 360^\circ\text{C}$  (2) в воздухе.

чувствительностью к этанолу при  $T = 330^\circ\text{C}$  и к ацетону при  $T = 360^\circ\text{C}$ . На рис. 5 приведена зависимость газовой чувствительности пленки SnO<sub>2</sub> от концентрации этанола и ацетона в интервале от 100 до 10 000 ppm. Как видно из рисунка, эта зависимость имеет линейный характер в полулогарифмическом масштабе, что характерно для тонких пленок SnO<sub>2</sub> [10].

Результаты измерений электрических параметров пленок SnO<sub>2</sub> и экспериментальные данные о среднем размере зерна поликристалла позволяют судить о применимости одной из существующих моделей электропроводности для исследованных нами пленок. Электронно-микроскопическое изображение зернистой структуры пленок показывает, что имеется достаточно большое количество зерен, спекшихся друг с другом. В этом случае носители заряда будут протекать по проводящей цепочке, не преодолевая потенциальные барьеры между зернами. Однако при наличии отдельных зерен или при контактировании отдельных цепочек для протекания тока необходимо преодолевать потенциальные барьеры между зернами, высота которых зависит от степени искривления зон вблизи поверхности зерна. В любом случае область свободного перемещения носителя заряда будет модулироваться дебаевской длиной экранирования, и это влияние будет тем меньше, чем меньше величина дебаевского экранирования  $L$  по сравнению с радиусом (или диаметром  $D$ ) зерна. Если  $D/2L \geq 1$ , то электропроводность описывается моделью "узкого горла" [11] при спекании частиц или будет иметь место модуляция высоты межзеренных барьеров при рассмотрении протекания тока через систему отдельных зерен. При перекрывании областей пространственного заряда внутри микрокристаллов из-за малого размера зерен  $D/2L < 1$  действует модель сверхмалых частиц.

Для оценки дебаевской длины  $L = (\epsilon\epsilon_0 kT / e^2 n)^{1/2}$  воспользуемся значениями  $\epsilon = 13.5$  для SnO<sub>2</sub> [12] и температурной зависимостью концентрации носителей заряда, полученной из наших измерений. При этом даже минимальный размер зерна  $D = 11$  нм удовлетворяет условию "узкого горла":  $D/(2L) \geq 1$  от комнатной температуры ( $L = 3.35$  нм) до  $100^\circ\text{C}$  ( $L \sim 7$  нм). При более высоких температурах, в том числе при температурах максимальной чувствительности пленок ( $330$  и  $360^\circ\text{C}$ ), соблюдается условие сверхмалых частиц  $D/2L < 1$ . Таким образом, можно считать, что основными для описания протекания тока в исследованных нами пленках SnO<sub>2</sub> являются модели узкого горла и сверхмалых частиц, обеспечивающие достаточно высокую газовую чувствительность поликристаллических слоев диоксида олова.

## Заключение

Установлены режимы и условия воспроизводимого изготовления методом магнетронного напыления пленок SnO<sub>2</sub>, легированных сурьмой. Выбран режим термо-

обработки ( $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  ч) для стабилизации электрических параметров пленки. Проведены исследования структуры пленки, ее электрических и оптических параметров, что позволило рассмотреть в качестве наиболее вероятных механизмов протекания тока модели узкого горла и сверхмалых частиц. Пленки обладают газовой чувствительностью, вполне приемлемой для их использования в качестве активного элемента в твердотельных датчиках газов.

Авторы благодарят А.М. Абакумова за измерения рентгеновской дифракции, Г.В. Горлову за помощь в выполнении работы. Е.С. Рембеза благодарит Министерство науки, техники и культуры Бельгии за исследовательский грант и проф. Д. Ван Ландуита за обсуждение результатов микроструктурных исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства общего и специального образования РФ в области автоматизации и телемеханики, вычислительной техники, кибернетики, метрологии (Г.р. № 005505-98), а также при финансовой поддержке Научно-информационного центра проблем интеллектуальной собственности высшей школы.

## Список литературы

- [1] W. Gopel. *Sensors and Actuators B*, **16**, 167 (1989).
- [2] J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Coles. *Mater. Sci. Technol.*, **4**, 711 (1993).
- [3] T. Hirayashi. *Sensors Technol.*, **6**, 78 (1986).
- [4] G. Mc Carthy, J. Welton. *Powder Diffraction*, **4**, 156 (1989).
- [5] Р.М. Вошилова, Д.П. Димитров, Н.И. Долотов, А.Р. Кузьмин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **29** (11), 1987 (1995).
- [6] J.I. Pankove. *Optical processes in semiconductors* (Prentice-Hall, Inc., N.J., 1971).
- [7] E.E. Kohnke. *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**, 1557 (1962).
- [8] N. Barsan. *Sensors and Actuators B*, **17**, 241 (1997).
- [9] M. Rekas, Z. Szklarski. *Bull. Polish Academy Sci. Chem.*, **44**, 155 (1996).
- [10] J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Colest. *Meas. Sci. Technol.*, **4**, 717 (1993).
- [11] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe. *Sensors and Actuators B*, **3**, 147 (1991).
- [12] R. Summitt. *J. Appl. Phys.*, **39**, 3762 (1968).

Редактор В.В. Чалдышев

## Microstructure and physical properties of thin SnO<sub>2</sub> films

S.I. Rembeza, T.V. Svistova, E.S. Rembeza\*,  
O.I. Borsyakova

Voronezh State Technical University,  
394026 Voronezh, Russia  
\*Voronezh State University,  
394693 Voronezh, Russia

**Abstract** Electrical, optical and gas-sensitive properties as well as the structure and phase composition of magnetron sputtered thin SnO<sub>2</sub> films were investigated. Glass plates were used as substrates. Electroconductivity, concentration and mobility of free charge carriers in the films were determined by the Van der Pauw and four probe methods. The width of forbidden band and character of optical transmission were estimated from optical absorption spectra. Gas sensitivity to toxic and explosive gases was measured. Composition, morphology and crystal structure of thermotreated at 600°C films were determined using X-ray diffraction and electron microscopy. It was only tetragonal SnO<sub>2</sub> phase that had been found in the films. They are well crystallized, average grain size after thermotreatment being 11–19 nm. The model of electroconductivity in polycrystal SnO<sub>2</sub> films is discussed.