

Структура и электрические свойства пленок на основе оксида олова, легированных цирконием

© А.В. Ситников, О.В. Жилова[¶], И.В. Бабкина, В.А. Макагонов, Ю.Е. Калинин, О.И. Ремизова

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

[¶] E-mail: zhilova105@mail.ru

(Получена 21 декабря 2017 г. Принята к печати 5 февраля 2018 г.)

Тонкие пленки SnO₂, стабилизированные Zr, были получены ионно-лучевым реактивным распылением. В одном технологическом процессе были синтезированы аморфные тонкопленочные образцы SnO₂ с различной концентрацией Zr. Исследовано влияние термической обработки на структуру и электрические свойства синтезированных пленок. В тонкопленочных системах Sn–Zr–O начало процесса кристаллизации наблюдается при температурах 673 и 773 К, что сопровождается появлением метастабильных фаз. При нагреве до 873 К эти фазы преобразуются в Sn + Sn₂O₃.

Было обнаружено, что после кристаллизации пленок процесс электропереноса при температурах, близких к комнатной, является термоактивационным с энергией активации ~ 0.78 эВ. Пленки оксида олова, легированные Zr от 0.6 до 3.9 ат%, после кристаллизации проявляют свойства газовой чувствительности к водороду.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46146.8804

1. Введение

Оксид олова, являясь широкозонным полупроводником, обладает интересным сочетанием свойств: прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения, большим электрическим сопротивлением и высокой газовой чувствительностью. Такие свойства обеспечивают SnO₂ широкое практическое применение в качестве солнечных элементов, газовых сенсоров и других устройств электронной техники [1–3]. Несмотря на сходство с другими широкозонными полупроводниками, оксид олова имеет ряд особенностей. Во многих случаях можно считать, что кристаллическая решетка оксида олова состоит из катионов металла и анионов кислорода, в результате чего такие дефекты, как вакансии и межузельные атомы, являются заряженными и электрически активными, т.е. могут проявлять донорные или акцепторные свойства. Однако нелегированный SnO₂ обладает только электронным типом проводимости [4].

Несмотря на большое внимание со стороны физиков и материаловедов к исследованию оксида олова, природа многих экспериментально наблюдаемых особенностей электрофизических свойств остается до конца не ясной [5,6]. Так, газовая чувствительность тонких пленок оксида олова определяется процессами на поверхности зерен, влияющих на ее электрическую проводимость [7]. Оксид олова имеет высокое электрическое сопротивление и большую ширину запрещенной зоны ~ 3.5 эВ, поэтому при повышенных температурах (~ 673 К) почти не происходит увеличение собственной проводимости полупроводника [8–10].

Для уменьшения электрического сопротивления используют поликристаллический оксид олова с нанометровым размером зерен, у которого электропроводность повышается из-за большого числа дефектов в зернограничном слое. Но при этом возникает несколько

проблем. Во-первых, нужно стабилизировать мелкодисперсную кристаллическую структуру, так как при высоких температурах начинается процесс рекристаллизации. Во-вторых, наличие легирующих добавок изменяет энергетические состояния носителей заряда [11,12]. Все это влияет на механизмы изменения плотности поверхностных зарядов при адсорбции атомов и молекул различных газов.

Для решения данных проблем обычно используют тонкопленочные образцы, что позволяет повысить вклад поверхностных состояний в электротранспортные свойства полупроводника.

Одним из способов получения нанокристаллических пленок SnO₂ является управляемая кристаллизация из аморфного состояния, для формирования которой используют аморфизирующие элементы тугоплавких металлов. Последние в процессе термической обработки аморфной структуры замедляют процесс кристаллизации и стабилизируют нанокристаллическую структуру, что и влияет на поверхностные энергетические состояния носителей заряда на границе раздела между кристаллитами.

В данной работе в качестве аморфизирующей добавки был выбран цирконий (Zr). Это обусловлено следующими причинами: цирконий — элемент, используемый для образования аморфной структуры широкого класса сплавов; Zr может являться катализатором при взаимодействии водорода с SnO₂; ZrO₂ имеет высокую температуру плавления, поэтому препятствует увеличению размеров зерен в процессе кристаллизации и рекристаллизации структуры при термической обработке.

Таким образом, использование Zr в качестве легирующего элемента в соединении SnO₂ позволит выявить влияние различных факторов на электрические и сенсорные свойства оксида олова.

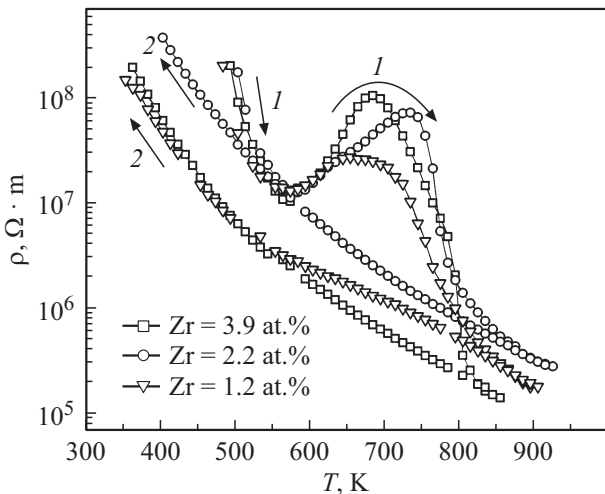


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок при нагреве (кривая 1) и охлаждении (кривая 2) в атмосфере аргона при $P = 380$ Торр с различным содержанием циркония.

3.2. Электрические свойства синтезированных пленок

Описанные выше структурные превращения пленок Sn–Zr–O должны отражаться на процессах электропереноса. В связи с этим были исследованы температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок оксида олова с различным содержанием примесных атомов (Zr) (рис. 2).

Анализ полученных зависимостей показал, что в области температур 573–773 К наблюдается максимум ($\rho_{\max} \sim 673$ К). Надо заметить, что степень изменения электрического сопротивления $\Delta\rho$ повышается с увеличением концентрации циркония в пленке. После прохождения максимальных значений ρ электрическое сопротивление быстро понижается вплоть до температур окончания термического воздействия (873 К). При охлаждении образца кривые $\rho(T)$ монотонны и аппроксимируются экспоненциальной зависимостью $\rho \sim \exp(1/T)$, что характерно для полупроводниковых материалов.

Наличие максимума на зависимости $\rho(T)$ при нагреве пленки можно объяснить, если учитывать экспериментальные данные исследования структуры после термической обработки:

- в температурном интервале от 573 до 673 К структура пленки остается аморфной;
- термообработка при 773 К в течение 30 мин приводит к кристаллизации пленки с выделением кристаллитов Sn_2O_3 и SnO;
- повышение температуры отжига (873 К в течение 30 мин) преобразует кристаллы SnO в оксид Sn_2O_3 и Sn;
- фазы с Zr, значительной для рентгеновской идентификации, не выявлено.

Можно предположить, что в пределах аморфной структуры пленки в температурном диапазоне от 573

до 673 К происходят изменения в ближнем порядке атомов, приводящие к увеличению электрического сопротивления образцов. Данный процесс может быть связан с протеканием процессов структурной релаксации аморфной структуры в исследуемых пленках. Понижение электрического сопротивления на зависимости $\rho(T)$ выше 673 К связано с процессами кристаллизации. Недостаток кислорода при синтезе пленки реактивным способом из металлической мишени приводит к формированию фаз непереломленного оксида олова Sn_2O_3 и SnO. Повышение степени окисления металлических атомов Sn с SnO до Sn_2O_3 и образования кристаллов металлической фазы уменьшает скорость изменения $\rho(T)$.

При охлаждении образца, нагретого до температуры 873 К, кривые $\rho(1/T)$ аппроксимируются экспоненциальной зависимостью. Если температурную зависимость электрического сопротивления исследованных композитов описать уравнением Аррениуса [14]:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a^R}{2kT}\right), \quad (1)$$

где E_a^R — энергия активации электрической проводимости; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, то по экспериментальным зависимостям (рис. 3) можно определить значения энергии активации проводимости E_a^R , которые для пленок Sn–Zr–O с различным содержанием Zr представлены в таблице.

Анализ рассчитанных значений энергии активации показал, что E_a^R составляет $\sim 0.78 \pm 0.05$ эВ и практически не изменяется с изменением концентрации циркония. Полученное значение энергии активации можно связать с донорным уровнем в запрещенной зоне оксида олова, создаваемого примесными атомами циркония, создающими в кристаллической решетке дефекты замещения.

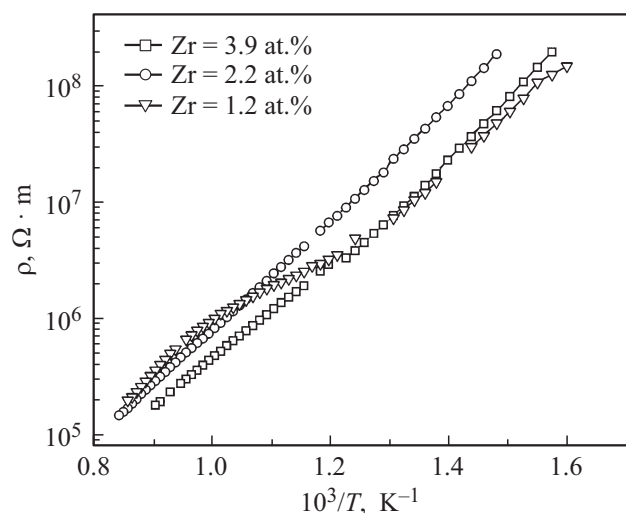


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления пленок, полученные при охлаждении в атмосфере аргона при $P = 380$ Торр с различным содержанием циркония в координатах $\ln(\rho) = f(1/T)$.

Энергия активации процесса проводимости пленок Sn–Zr–O в зависимости от содержания Zr после нагрева образцов до 600 К

Концентрация Zr (ат%)	Энергия активации (эВ)
3.9	0.78 ± 0.05
2.2	0.83 ± 0.05
1.2	0.73 ± 0.05

3.3. Влияние водорода на электрические свойства пленок Sn–O, легированных Zr

Рассмотренные структурные и фазовые превращения при термической обработке тонкопленочного оксида олова, легированного Zr, а также связанные с ними изменения электрических свойств должны оказывать влияние на процессы образования поверхностных состояний в широкозонном полупроводнике при адсорбции атомов различных газов [12]. В работе были проведены измерения относительного изменения электрического сопротивления исследуемых пленок в атмосфере аргона и при добавлении водорода. Измерения проводились на образцах, предварительно подвергнутых термообработке при температуре 873 К в течение 30 мин.

В работе были также проведены исследования влияния поверхностного катализатора на газовую чувствительность пленок. Поверхностная модификация пленки Sn–Zr–O₂ примесями катализаторов осуществлялась под микроскопом нанесением микрокапли водного раствора известной концентрации солей хлорида палладия (PdCl₂) на поверхность пленки. Водный раствор имел 5% палладия. После нанесения капли водного раствора высушивалась при комнатной температуре, затем образцы подвергались нагреву в течение 30 мин при 773 К.

На рис. 4 представлены результаты исследований пленок Sn–Zr–O с содержанием 2.2 ат% Zr в среде Ar и при добавлении в инертную среду 7.6 Торр водорода. Временные зависимости $\Delta R/R \cdot 100\%$, рассчитывались по уравнению

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R_0} 100\%, \quad (2)$$

где R_0 — электрическое сопротивление образца при начальном давлении или концентрации газа, R — электрическое сопротивление образца во время измерения при $T = 623$ К.

Кривые на рис. 4, *b* соответствуют пленке с предварительно нанесенным на поверхность Pd. Видно, что присутствие катализатора не влияет на величину газовой чувствительности.

При увеличении концентрации Zr палладий уменьшает величину $\Delta R/R \cdot 100\%$. Это возможно, если предположить, что Zr выступает в данных пленках в качестве катализатора адсорбционных процессов.

Наибольшее влияние на газовую чувствительность пленок Zr оказывает при его концентрации ~ 1.2 ат%.

Возможно, это связано с образованием твердого раствора Zr в SnO₂ без выделения отдельной фазы.

При нагреве от 473 до 623 К относительное изменение электрического сопротивления пленок системы Sn–O с добавлением Zr 0.6–3.9 ат% увеличивается.

Надо заметить, что использование водорода в качестве пробного газа в пленках Sn–Zr–O, находящихся в воздушной среде, вызывает более существенное изменение, чем в образцах, помещенных в инертную среду. Газовая чувствительность сенсоров на основе оксида олова определяется процессами на поверхности зерен, составляющих пленку и влияющих на ее электрическую проводимость. Основными из них являются изменение концентрации вакансий кислорода в объеме за счет обмена с поверхностью, адсорбция частиц из газовой фазы, индуцирующих донорные или акцепторные уровни, протекание химических реакций на поверхности зерен, приводящих к изменению заполнения центров адсорбции [8].

Для объяснения изменений электропроводности тонкой пленки окиси олова, содержащей цирконий, при

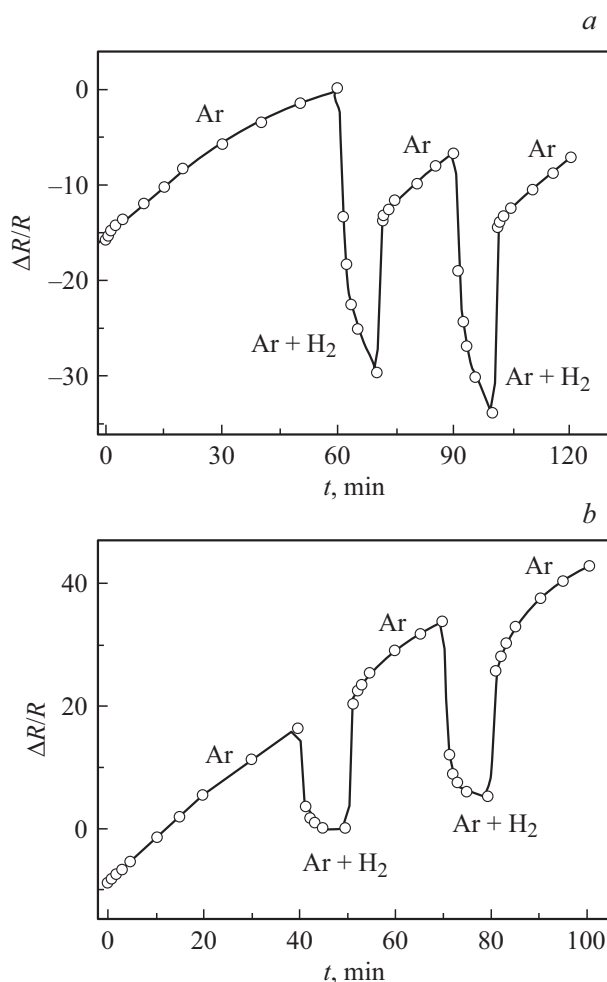


Рис. 4. Временные зависимости относительного изменения электрического сопротивления пленок системы Sn–Zr–O с содержанием Zr 2.2 ат% при $T = 350$ К: без покрытия (*a*) и с Pd, нанесенным на поверхность (*b*).

контакте с газовой средой различного состава привлекается электронная теория хемосорбции и катализа, основанная на поверхностных электронных состояниях полупроводников [15]. Адсорбированные на поверхности оксида молекулы газа могут либо отдавать электроны (доноры), либо присоединять к себе электроны из оксида (акцепторы). Оксид олова, легированный цирконием, является полупроводником *n*-типа, и адсорбция молекул акцептора приводит к созданию приповерхностных областей, обедненных электронами, что вызывает уменьшение электропроводности. Так, например, действует аргон и воздух, что наблюдалось при экспозиции пленки Sn–Zr–O в среде аргона (участки роста на рис. 4). При адсорбции молекул донорного типа на оксиде *n*-типа создается поверхностный слой, обогащенный электронами, что увеличивает электропроводность. Этот случай реализуется при адсорбции водорода (участки спада на рис. 4).

Таким образом, в системах Zr–Sn–O цирконий не изменяет тип проводимости оксида олова и выступает в качестве катализатора процессов адсорбции молекулярного водорода, что может быть связано с наличием твердого раствора циркония в оксиде олова.

4. Заключение

Методом ионно-лучевого реактивного распыления синтезированы тонкие аморфные пленки оксида олова, допированные цирконием с концентрацией от 0.6 до 3.9 ат%. При нагреве тонкопленочных систем Zr–Sn–O начало процесса кристаллизации наблюдается при температурах 673 и 773 К, сопровождаясь выделением метастабильных фаз SnO + аморфная фаза и SnO + Sn₂O₃, которые претерпевают существенные изменения при дальнейшем нагреве до 600 К, превращаясь в SnO + Sn₂O₃.

Такое поведение может быть связано с тем, что Zr образует твердые растворы с оксидом олова, которые не оказывают сильного воздействия на температуру кристаллизации, но способствуют образованию фаз с неопредельными модификациями оксидов олова.

Установлено, что после кристаллизации пленок оксида олова, легированного Zr, процесс электропереноса при температурах, близких к комнатной, является термоактивационным с энергией активации ~ 0.78 эВ. Для пленок Zr–Sn–O значения E_a^R можно связать с донорными уровнями, образованными растворенными атомами Zr.

Пленки оксида олова с добавлением Zr от 0.6 до 3.9 ат% после кристаллизации проявляют газосенсорные свойства по отношению к водороду. В системах Zr–Sn–O цирконий выступает в качестве катализатора процессов адсорбции молекулярного водорода, что может быть связано с наличием твердого раствора циркония в оксиде олова.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках проектной части государственного задания (проект № 3.1867.2017/4.6).

Список литературы

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 1 (2000).
- [2] P. Nelli, G. Faglia, G. Sverbeglieri, E. Cereda, G. Garbetta, A. Dieguez, A.R. Rodriguez, J.R. Morante. *Thin Sol. Films*, **371**, 249 (2000).
- [3] Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, О.А. Новодворский, А.А. Лотин, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, К.Д. Щербачев. *ФТП*, **51**, 426 (2017).
- [4] К.П. Богданов, Д.Ц. Димитров, О.Ф. Луцкая, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **32**, 1158 (1998).
- [5] S. Monredon, A. Cellot, F. Ribot, C. Sanchez, L. Armelao, L. Gueneau, L. Delattre. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2396 (2002).
- [6] N.-S. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Yamazoe. *J. Am. Ceram.*, **83**(12), 2983 (2000).
- [7] О.С. Махди, И.В. Маля, И.В. Синёв, С.Б. Вениг, В.В. Кисин. *Материалы Всероссийской научной школы-семинара (Саратов, Россия, 2016) с. 34.*
- [8] H.-W. Ha, K. Kim, M. de Borniol, T. Toupance. *J. Solid State Chem.*, **179**, 702 (2006).
- [9] E.S. Rembeza, O. Richard, J.V. Landuyt. *Mater. Res. Bulletin*, **34**, 1527 (1999).
- [10] J. Rockenberger, U. zum Felde, M. Tischer, L. Troger, M. Haase, H. Weller. *J. Chem. Phys.*, **112**, 4296 (2000).
- [11] N. Sergent, P. Gelin, L.P. Camby, H. Pralraud, G. Thomas. *Sensors Actuators B*, **84**, 176 (2002).
- [12] С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева, В.М.К. Аль Тамееми. *ФТП*, **49**(9), 1273 (2015).
- [13] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах* (М., БИНОМ, Лаб. знаний, 2012).
- [14] Г. Буш. *УФН*, **6**, 258 (1952).
- [15] А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева. *Неорг. матер.*, **36**, 369 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

The structure and electrical properties of zirconium-doped tin oxide films

A.V. Sitnikov, O.V. Zhilova, I.V. Babkina,
V.A. Makagonov, Yu.E. Kalinin, O.I. Remizova

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract Thin films of SnO₂ stabilized by Zr were obtained by ion-beam reactive sputtering. In one technological process, amorphous thin-film SnO₂ samples with various Zr concentrations were synthesized. The effect of heat treatment on the structure and electrical properties of synthesized films was studied. In thin-film Zr–Sn–O systems, the onset of the crystallization process is observed at temperatures of 673 and 773 K, which is accompanied by the appearance of metastable phases. When heated to 873 K, these phases are converted into Sn + Sn₂O₃. It was found that after the crystallization films the electrotransfer process at temperatures close to room is an thermoactivation with activation energy ~ 0.78 eV. Films of tin oxide the doped of Zr from 0.6 to 3.9 at% after crystallization show gas sensitivity properties on hydrogen.