

Проводимость структур на основе легированных нанокристаллических пленок SnO₂ с золотыми контактами

© Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М. Лабо*, С.Е. Подгузова, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А. Тадеев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

* Национальный политехнический институт,
г. Гренобль, Франция

(Получена 7 апреля 1998 г. Принята к печати 1 июля 1998 г.)

Исследована проводимость нанокристаллических пленок диоксида олова, легированных Pt, Pd, Ni, на изолирующих подложках SiO₂ при температурах 77–400 К. Легирование позволило варьировать сопротивление пленок от 10⁴ до 10⁷ Ом. Установлено, что в отличие от контакта Au-монокристаллический SnO₂ золотые контакты для нанокристаллического материала являются омическими во всем диапазоне температур и их вклад в проводимость всех исследованных структур не превышает 5%.

Нанокристаллические пленки диоксида олова используются для создания чувствительных элементов для газовых сенсоров резистивного типа. В структурах с высокоомным чувствительным элементом сопоставить возможное влияние подложки Si и золотого контакта на характер температурных зависимостей проводимости оказывается достаточно сложно [1–4]. Исследования золотого контакта с монокристаллическим диоксидом олова с концентрацией электронов $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ показали, что контакт является неомическим и характеризуется возникновением барьера Шоттки высотой $\varphi_B \sim 0.55 \text{ мэВ}$ [5]. Эта величина практически совпадает с полушириной запрещенной зоны кремния. Поэтому нельзя исключить, что активация проводимости с энергией $E_a \sim 0.5 \text{ мэВ}$, наблюдаемая, например, для структур с чувствительным элементом SnO₂(Cu) на кремниевой подложке с изолирующим подслоем SiO₂ [1–4], может определяться либо подложкой, либо контактами.

В настоящей работе были исследованы структуры, для которых в качестве подложек использовался полированный SiO₂. Нанокристаллические пленки SnO₂, легированные Pt, Pd и Ni, были получены пиролизом аэрозоля из соответствующих металлоорганических соединений при температуре 520°C. Метод синтеза подробно описан в работах [6,7]. Время осаждения для всех пленок было постоянным и составляло ~ 10 мин. Толщина пленок определялась на сколах в сканирующем электронном микроскопе JSM-35 (Jeol) и составляла ~ 1 мкм. Микроструктура и фазовый состав изучались методом рентгеновской дифракции на приборе Siemens с использованием CuK_α-излучения. Для всех исследованных пленок обнаружено присутствие только одной фазы SnO₂ (касситерит). Фаз, содержащих примеси вводимых металлов, не найдено. Это может быть связано как с незначительным содержанием вводимых примесей, так и с малым размером кристаллитов, образуемых впримесью фаз [7]. В таблице представлены результаты расчета среднего размера зерен кристаллитов SnO₂ из уширенных рефлексов рентгеновской дифракции по формуле Дебая–Шерера. В пределах точности оценки (10–15%) средний размер зерен SnO₂ не изменяется при вве-

дении примеси. Элементный состав пленок определялся методом локального рентгеноскопического анализа (Cameca–SX 50). Состав и характеристики полученных пленок приведены в таблице.

Полученные пленки имели прямоугольную форму и стандартный размер 2 × 7 мм. Золотые контакты в виде четырех полосок шириной 0.5 мм напылялись через специальные маски из нержавеющей стали в два этапа. Первоначально методом реактивного распыления наносился тонкий подслоя золота толщиной порядка 20 нм. Затем методом термического распыления толщина контактного слоя увеличивалась до 1–2 мкм. Вид пленки с контактами схематически показан на вставке к рис. 1.

Введение легирующих добавок привело к существенному изменению сопротивления пленок в пределах от 10⁴ Ом для нелегированной пленки 1 до более чем 10⁷ Ом для пленки 5, легированной Ni и Pd. Температурные зависимости сопротивления R измерялись в режиме стабилизированного напряжения $U \leq 10 \text{ В}$ в

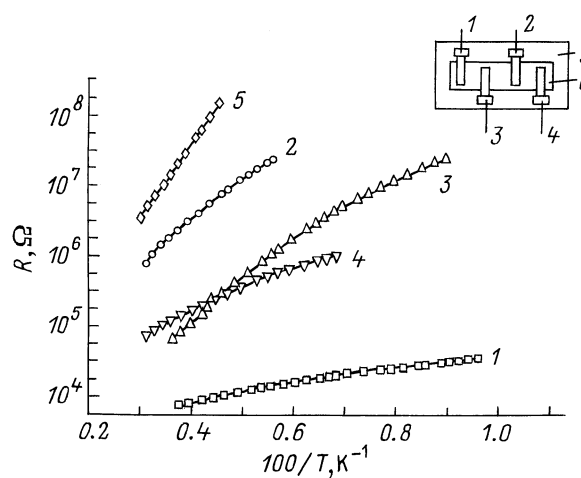


Рис. 1. Вид температурных зависимостей сопротивления R исследованных образцов. Цифры у кривых — номер образца в соответствии с таблицей. На вставке — схематический вид исследованных структур: 1–4 — золотые контакты; 5 — SiO₂, подложка; 6 — SnO₂, пленка.

Характеристики исследованных образцов

| Пленка | Содержание примеси в растворе, ат% | Содержание примеси в пленке, ат% | Средний размер зерна, нм | R , Ом $T = 273$ К | E_a , мэВ |
|--------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------|
| 1 | | | 9 | $7.2 \cdot 10^3$ | — |
| 2 | 3%Pd | 0.7 | 7 | $2 \cdot 10^6$ | 100 |
| 3 | 3%Pt | 0.5 | 8 | $6.4 \cdot 10^4$ | 130 |
| 4 | 5.8%Ni | 0.3 | 9 | $1.2 \cdot 10^5$ | 60 |
| 5 | 3%Pd, 2.9%Ni | 0.6%Pd, < 0.1%Ni | 9 | $1.7 \cdot 10^7$ | 210 |

температурном интервале $77 \leq T \leq 400$ К. В указанных пределах вольт-амперные характеристики были линейны. На рис. 1 приведены температурные зависимости сопротивления R , полученные при измерениях с контактов, отстоящих на расстоянии 1 мм. В наиболее высокоомных пленках 2, 5 зависимости сопротивления от температуры в масштабе $\lg R(100/T)$ являются линейными (рис. 1). Энергии активации E_a , вычисленные с помощью соотношения $R \sim \exp(E_a/kT)$, приведены в таблице. Для пленок 3, 4 энергии активации, приведенные в таблице, оценены по наклону высокотемпературных участков кривых $\lg R(100/T)$.

Определение контактных сопротивлений осуществлялось с помощью метода, предложенного авторами работы [8] (TLM — Transmission Line Model). Сущность метода TLM сводится к измерению сопротивления с нескольких пар контактов, имеющих одинаковую площадь, но отстоящих на разном расстоянии. Подобные серии измерений были проведены для всех указанных в таблице образцов. Установлено, что контактные сопротивления не превышают 5% от сопротивления самой пленки вне зависимости от ее исходных характеристик. На рис. 2 приведены для сравнения температурные зависимости R для пленки 5, полученные при измерениях с разных пар контактов (кривая 1 — контакты (1, 4), кривая 2 — (2, 3); см. вставку к рис. 1). Таким образом, контактные сопротивления не только не вносят заметного вклада в величину проводимости, но и не оказывают существенного влияния на температурный ход R . Это

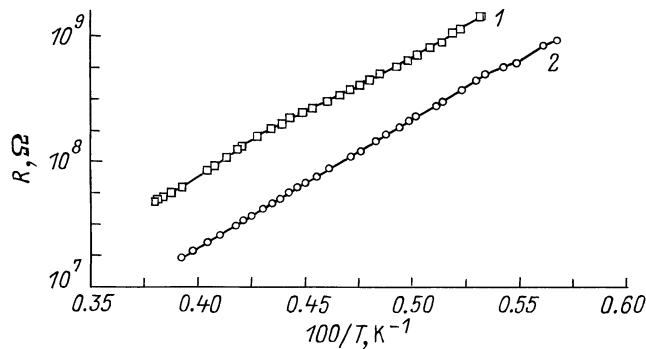


Рис. 2. Вид температурных зависимостей сопротивления R образца 5. Кривая 1 получена при проведении измерений с контактов (1–4), кривая 2 — (2–3). (См. вставку к рис. 1).

обстоятельство может быть обусловлено особенностями микроструктуры пленок. Не исключено, что при использовании рассмотренных технологий изготовления пленок и контактов формируются переходные слои, толщина которых оказывается сравнимой с толщиной обедненного слоя, и контакты не являются запирающими.

Активационный характер зависимости сопротивления исследованных легированных пленок, видимо, обусловлен формированием межкristаллических барьеров. Поскольку пленки обладают проводимостью n -типа, возможное акцепторное действие вводимых примесей могло привести лишь к эффекту частичной компенсации донорного действия вакансий кислорода. Известно, что энергия ионизации уровня вакансий кислорода в SnO_2 составляет ~ 130 мэВ [5]. Однако для исследованных образцов величина E_a изменяется в пределах от 60 до 210 мэВ, и лишь в образце, легированном платиной, близка к 130 мэВ. Тем не менее эффект компенсации может влиять на величину межкristаллического барьера вследствие изменения положения уровня Ферми. С другой стороны, примесь может неравномерно распределяться в объеме и на границах зерен, влияя на величину изгиба зон на границах раздела.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 96-15-96500.

Список литературы

- [1] M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, L.I. Ryabova, J.P. Senateur, B. Chenevier, M. Labeau. Mater. Sci. Eng. B, **41**, 333 (1996).
- [2] M.N. Rumyantseva, M. Labeau, G. Delabouglise, L. Ryabova, I. Kutsenok, A. Gaskov. J. Mater. Chem., **7**, 1785 (1997).
- [3] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. ФТП, **31**, 400 (1997).
- [4] Б.А. Акимов, А.М. Гаськов, М. Лабо, М.М. Осипова, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. Вести МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия, **5**, 60 (1996).
- [5] C.G. Fonstad, R.H. Rediker. J. Appl. Phys., **42**, 2911 (1971).
- [6] I.B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglise, U. Schmatz. Sens. Actuators B, **15–16**, 357 (1993).
- [7] M. Labeau, B. Gautheron, F. Cellier, M. Vallet-Regi, E. Garcia, Gonzalez Calbet. J. Sol. St. Chem., **102**, 434 (1993).
- [8] G.K. Reeves, H.B. Harrison. IEEE Electron Dev. Lett., **5**, 111 (1982).

Редактор В.В. Чалдышев

Conductivity of the structures based on the doped nanocrystalline SnO₂ films with golden contacts

B.A. Akimov, A.M. Gaskov, M. Labeau*,
S.E. Podgusova, M.N. Rumyantseva, L.I. Ryabova,
A. Tadeev*

M.V. Lomonosov Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

* National Polytechnical Institute o Grenoble,
France

Abstract The conductivity of tin dioxide nanocrystalline films doped with Pt, Pd and Ni on insulating SiO₂ substrates has been investigated in the temperature interval 77–400 K. The doping allowed the resistivity value variation from 10⁴ Ohm for undoped films up to as high as 10⁷ Ohm for those doped with Pd and Ni. The Transmission Line Model was used to estimate the contribution of golden contacts into the conductivity process. It is established that the contacts display ohmic behavior with all the films and the contact resistance does not exceed 5% of the resistivity of the film. The Schottki barrier formation occurring at a contact AuSnO₂ single crystals was not observed for nanocrystalline tin dioxide.

Fax: (095) 932 88 76

E-mail: mila@mig.phys.msu.su