

Электрофизические и оптические свойства оксидных нанослоев, полученных термическим окислением металлического олова

© С.В. Рябцев, О.А. Чувенкова, С.В. Канькин, А.Е. Попов, Н.С. Рябцева,
С.С. Воищев, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

E-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

(Получена 4 июня 2015 г. Принята к печати 24 июня 2015 г.)

Тонкие слои SnO_{2-x} толщиной 30 нм были изготовлены методом термического окисления нанослоев металлического олова при температуре 450–750°C. Изучены их электрофизические и оптические свойства. В процессе термического окисления нанослоев олова обнаружено немонокотное изменение их электропроводности. Для оксидных пленок, полученных при 450 и 550°C, в оптических спектрах обнаружена полоса поглощения при 340 нм (3.65 эВ). Определена энергия активации электропроводности образцов с различной степенью окисления. На основании полученных экспериментальных и литературных данных предложен механизм окисления нанослоев олова, определяющий их свойства.

1. Введение

SnO_2 — прямозонный полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.6$ эВ в объемных кристаллах [1]. Тонкие пленки оксида олова прозрачны в видимой и ближней ультрафиолетовой (УФ) областях и при этом могут обладать высокой электропроводностью. Такое удачное сочетание оптических и электрофизических свойств определяет широкое применение этого материала на практике. Известно, что функциональные свойства оксида обеспечиваются различной степенью нестехиометричности по кислороду, которая зависит от технологии его получения и(или) последующей обработки. Однако процессы, происходящие при окислении тонких слоев металлического олова, в том числе дефектообразование в окисле, мало изучены, что определяет актуальность настоящей работы.

Цель работы — установление зависимости свойств получаемых оксидов олова от режимов окисления и определение механизмов окисления тонких слоев олова.

2. Получение образцов

Пленочные образцы оксидов олова были получены путем нанесения металлического олова на диэлектрические подложки методом магнетронного напыления. Для электрофизических исследований использовались поликоробые (Al_2O_3) подложки с платиновыми контактами, для оптических исследований кварцевые подложки и для рентгенофазовых исследований подложки из монокристаллического кремния Si(100). Нанесенные на подложки металлические слои окислялись на воздухе при различных температурах. Толщина исследуемых пленок задавалась временем напыления при фиксированной скорости этого процесса ~ 1 нм/с. Полученные оксидные поликристаллические пленки имели толщину 30 нм и планарные размеры кристаллитов ~ 100 нм (рис. 1).

Рентгенофазовый анализ пленок толщиной 30 нм был выполнен методом рентгеновской дифракции на приборе Thermo ARL X'TRA с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (рис. 2). Анализ показал присутствие фаз тетрагонального олова Sn и SnO тетрагональной и орторомбической модификаций в пленках, окисленных при 220°C. После подъема температуры окисления до 450°C фаза металлического олова в составе пленок уже не обнаруживается. Пленки, окисленные при 750°C, содержат фазу SnO_2 тетрагональной и орторомбической модификаций.

Проведенные нами ранее исследования фазового состава аналогичных пленок [2,3] методом электронной дифракции в целом подтверждают данные представленные на рис. 2. Однако в образцах, окисленных при 450°C, кроме фаз SnO обнаружена и фаза SnO_2 , что объясняется большей локальной чувствительностью метода электронной дифракции.

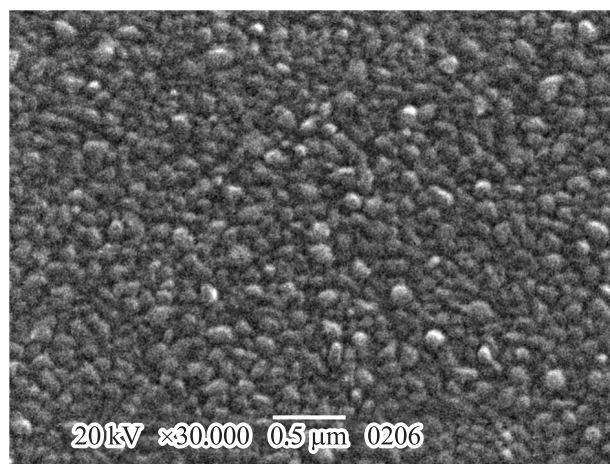


Рис. 1. Микрофотография образца SnO_2 толщиной ~ 30 нм, полученного путем окисления металлической пленки олова при 650°C.

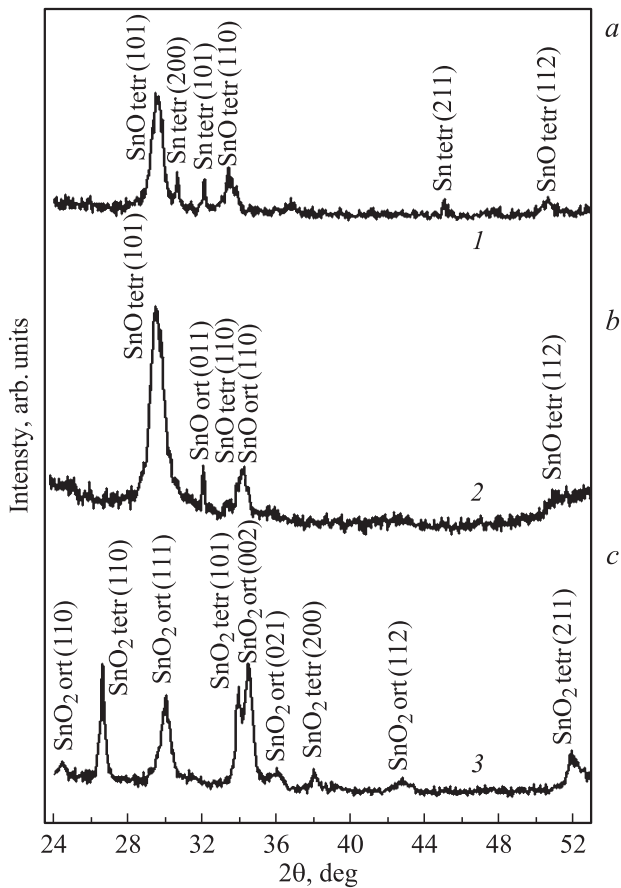


Рис. 2. Рентгенограммы и фазовый состав пленок Sn (30 нм), окисленных при разной температуре, °C: 1 — 220, 2 — 450 и 3 — 750.

3. Результаты исследования электрофизических и оптических свойств и обсуждение их механизмов

3.1. Электрофизические свойства

Окисление металлов начинается с поверхности кристаллов и далее, в большинстве случаев, определяется диффузией кислорода через уже сформированную оксидную оболочку к границе раздела фаз оксид/металл. Толщина оксидной оболочки при этом растет, а сопротивление образца должно монотонно увеличиваться. В настоящей работе наблюдалось более сложное изменение сопротивления пленок олова в атмосфере воздуха при линейном повышении температуры со скоростью 0.004°C/с. (рис. 3), что, по-видимому, обусловлено другими механизмами окисления. Максимум сопротивления в области 260°C (рис. 3) наиболее ярко проявляется для пленок толщиной ~ 30 нм и менее. С увеличением толщины пленок указанная немонотонная зависимость сглаживается.

Следует отметить, что при достаточно больших временах процесс окисления нанослоев олова протекает уже при комнатной температуре. Пленки олова толщиной ≤ 30 нм с начальным сопротивлением ~ 1 Ом, которые хранились в атмосфере воздуха в течение года, приобретали сопротивление до нескольких сотен МОм. При этом полупрозрачные пленки сохраняли металлический блеск. Увеличение сопротивления пленок связано с образованием на поверхности металлических нанокристаллов оксидной оболочки SnO₂, под которой находится промежуточный слой SnO и неокисленный металл. Образование тонкой ≤ 5 нм, туннельно-непрозрачной для электронов оксидной оболочки происходит по низкотемпературному механизму окисления, разработанному Кабрерой (N. Cabrera) и Моттом (N.F. Mott) [4]. Дальнейший рост толщины оксидной пленки возможен только по высокотемпературному механизму, который описан Вагнером (C. Wagner) [5]. Контролирующим процессом в последнем случае является диффузионный процесс переноса реагентов через слой уже сформированного оксида. Мы предполагаем, что немонотонное изменение сопротивления пленки в процессе окисления (рис. 3) обусловлено сменой этих механизмов окисления.

На кривой зависимости изменения сопротивления нанослоев от температуры окислительного отжига (рис. 3) можно выделить четыре участка.

Первый участок 1 определяется положительным термическим ходом сопротивления металлической пленки.

Второй участок 2 связан с образованием оксидной оболочки на поверхности металлических кристаллитов по низкотемпературному механизму Кабрера–Мотта. Электропроводность в этой области определяется межкристаллитными энергетическими барьерами.

Наибольший интерес представляет третий участок 3, на котором у отдельных образцов сопротивление падало до четырех порядков величины, а затем вновь возрастало на четвертом участке. Образцы, температура окисления которых соответствует этим двум участкам,

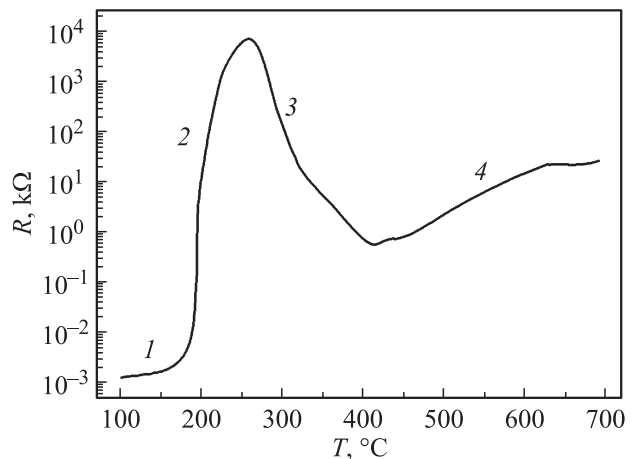


Рис. 3. Изменение сопротивления слоя Sn (30 нм) в ходе окислительного отжига при линейном увеличении температуры.

были изучены более подробно. Как будет показано далее, падение сопротивления на третьем участке не связано с тривиальной зависимостью „сопротивление–температура“ для полупроводниковых материалов.

Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ для нанослоев, окисленных при температуре 450 и 700°C, была исследована в условиях линейной температурной развертки и в различных газовых средах — O₂, Ar, H₂ (рис. 4, 5).

Электропроводность пленок, окисленных при 700°C (рис. 4), определяется процессами в объеме кристаллитов и межкристаллитных барьерах. Это следует из температурной зависимости электропроводности в различных газовых средах, представленной на рис. 4. В восстановительной среде типа водорода величина межкристаллитных барьеров и сопротивления минимальны. Напротив, в окислительной среде кислорода межкристаллитные барьеры и сопротивление максимальны [6]. К наиболее характерным участкам зависимостей были проведены касательные, которые позволяют определить энергетические характеристики протекающих процессов. Графически рассчитанные значения энергии активации электропроводности (E_a) имеют полуколичественный характер, но тем не менее позволяют проследить некоторые закономерности процесса токопереноса в кри-

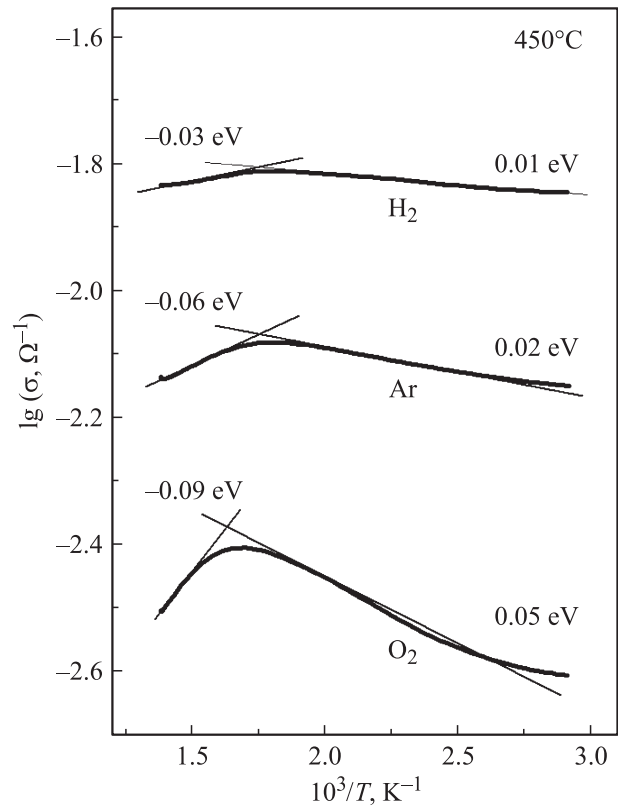


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности пленок SnO₂ в среде O₂, Ar и H₂, окисленных на воздухе при 450°C.

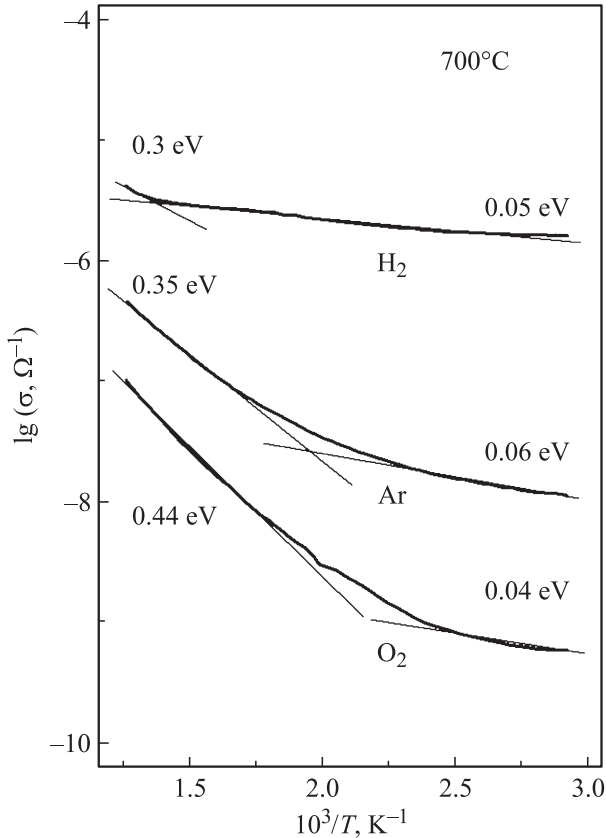


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности пленок SnO₂ в среде O₂, Ar и H₂, окисленных на воздухе при 700°C.

сталлических пленках. Мы полагаем, что низкотемпературный участок с энергией активации 0.04–0.06 эВ соответствует механизму термической активации кислородных вакансий в объеме кристаллитов по схеме $V_0 \rightarrow V_0^+ + e^-$ (V_0, V_0^+ — нейтральная и заряженная вакансии кислорода), что соответствует литературным данным [7–10]. Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов в оксиде олова, проведенный в работе [11], показал, что преобладающим типом дефектов в пределах области гомогенности SnO₂ являются дважды ионизированные вакансии кислорода ($E_a = 0.1–0.15$ эВ [7–9]). При этом надо учитывать, что между двухзарядными и однозарядными вакансиями кислорода в SnO₂ имеется определенное равновесие, и „мелкие“ уровни будут ионизированы в первую очередь. Присутствие однозарядных вакансий V_0^+ в SnO₂ было доказано в работах [12–14] методом электронного парамагнитного резонанса.

В высокотемпературной области электропроводность контролируется межкристаллитными барьерами. Величина барьера закономерно уменьшается при переходе от кислородной к водородной газовой среде (0.44 эВ для O₂, 0.35 эВ для Ar и 0.3 эВ для H₂), что характерно для полупроводниковых оксидных материалов n-типа [6].

Образец, отожженный в воздухе при 450°C, имеет низкое сопротивление по сравнению с предыдущим и де-

монстрирует слабую и разнонаправленную зависимость $\sigma(T)$ в низко- и высокотемпературной областях (рис. 5).

В низкотемпературной области E_a по порядку величины соответствует аналогичным значениям для предыдущего образца (рис. 4) и определяется теми же процессами ионизации кислородных вакансий.

Выше 300°C наблюдаются отрицательные значения энергий активации. Такое поведение образцов позволяет предположить, что они имеют высокую концентрацию собственных точечных дефектов, на которых происходит рассеяние носителей заряда. Подтверждением этого служат данные оптической спектроскопии.

3.2. Оптические свойства оксидных нанослоев

На рис. 6 представлены спектры пропускания пленок Sn толщиной 30 нм, окисленных при 450, 550 и 750°C в течение 30 мин (образцы 1, 2, 3 соответственно). Спектры были получены на двухлучевом приборе Shimadzu 210A. В качестве образца сравнения использовалась чистая кварцевая пластина, аналогичная той, на которую была нанесена оксидная пленка.

Вблизи области собственного поглощения полупроводника наблюдается полоса поглощения при 340 нм (3.65 эВ), которую мы связываем с наличием вакансий кислорода в оксиде. Интенсивность полосы закономерно уменьшается с повышением температуры окисления образцов и отсутствует в образце 3, отожженном при 750°C. Графический метод расчета в координатах $(\alpha d h\nu)^2 - E$ дает ширину запрещенной зоны 3.8 эВ для пленочных образцов 2 и 3 (см. вставку на рис. 6). У более дефектного образца 1 ($T_{ox} = 450^\circ\text{C}$) примесные уровни образуют широкую полосу, которая объединяется с зоной проводимости, и однозначно определить ширину запрещенной зоны не удается.

Аналогичные особенности спектров иногда встречаются и для оксидов других металлов. Авторы работ [16–18] также связывают их с оптически активными центрами–вакансиями кислорода.

Таким образом, на основании полученных данных по электропроводности и оптической спектроскопии четвертый участок кривой зависимости изменения сопротивления от температуры отжига (рис. 3) определяется процессом постепенного доокисления образцов и уменьшения концентрации кислородных вакансий, которые обеспечивают электронную проводимость SnO₂.

Важно отметить, что полоса поглощения с четким минимумом в области 340 нм (3.65 эВ) не может быть объяснена многофазным составом недоокисленной пленки. Оптическое поглощение многофазной системы подчиняется правилу аддитивности, поэтому результирующий спектр должен содержать более или менее выраженное плечо без минимума. Наличие минимума в спектре обусловлено локализованными электронными уровнями в запрещенной зоне полупроводника SnO_{2-x}.

В завершение обсудим предполагаемый механизм дефектообразования в SnO₂ на третьем участке

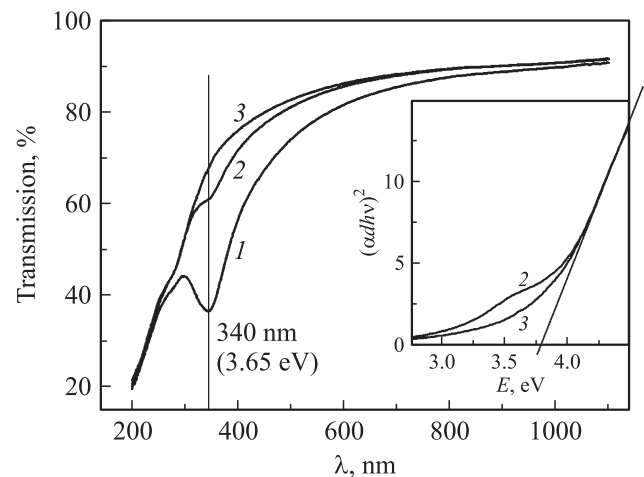


Рис. 6. Оптические спектры пропускания образцов SnO_{2-x}, окисленных при разной температуре, °C: 1 — 450, 2 — 550, 3 — 750 [15].

260–410°C (рис. 3). Известно, что окисление металлов протекает как путем диффузии кислорода в объем кристаллитов, так и диффузии собственных точечных дефектов к поверхности кристаллитов, где и происходит их окисление. Диффузия кислорода в объем кристаллитов через уже сформированную оксидную оболочку приводит к росту ее толщины, но не влияет на степень ее окисления, поэтому такой механизм не соответствует данным, представленным на рис. 3. Совместный анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, и литературных данных позволяет предположить, что причиной нарушения стехиометрии ранее бездефектной оболочки SnO₂, сформированной по низкотемпературному механизму, является диффузия вакансий кислорода от границы фаз SnO/SnO₂ к поверхности кристаллитов. Резкое понижение сопротивления окисляемой пленки на участке 3 графика „сопротивление–температура“ (рис. 3) определяется именно этим процессом. На границе фаз SnO/SnO₂ анионы O²⁻ из фазы SnO₂ переходят в фазу SnO. При этом в приграничных областях SnO₂ на прежних местах O₂⁻ образуются вакансии. Для соблюдения зарядового баланса в катионной подрешетке должно образоваться равное количество катионов с пониженной валентностью Sn²⁺. Однако природа компенсирующих точечных дефектов остается не выясненной. Например авторы работы [9] считают, что вакансии кислорода должны рождаться парами с междузельным оловом.

Далее вакансии кислорода и парные им точечные дефекты диффундируют в соответствии с их концентрационным градиентом сквозь оболочку SnO₂ к поверхности кристаллита, где и реагируют с кислородом воздуха. Аналогичный процесс с участием ионов O²⁻ протекает на границе фаз Sn/SnO. Дополнительным фактором, влияющим на механизм окисления, является характерная для SnO реакция диспропорционирования

$2\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$ [19,20]. В результате протекания этой реакции появляется еще одна фазовая граница — Sn/SnO_2 .

Возвращаясь к рис. 3 можно сказать, что со временем и(или) при повышении температуры источник диффузионного потока собственных точечных дефектов исчерпывается, и стехиометрия поверхности кристаллитов, а затем и более глубоких областей кристаллитов, восстанавливается. Этой ситуации соответствует участок 4, на котором завершается процесс перехода от нестехиометрического оксида SnO_{2-x} к стехиометрическому SnO_2 .

4. Заключение

В ходе термического окисления нанослоев олова обнаружена немонотонная зависимость „сопротивление–температура“. Тонкие пленки, окисленные при 450 и 550°C, имеют вакансионную полосу поглощения в оптических спектрах при 340 нм (3.65 эВ). Для объяснения этих фактов предложен механизм окисления нанослоев олова, включающий две стадии: низкотемпературную стадию формирования бездефектной оболочки SnO_2 на металлических нанокристаллах и стадию формирования дефектного по стехиометрии оксида SnO_{2-x} при температурах $\sim 350\text{--}550^\circ\text{C}$ за счет диффузии вакансий кислорода из внутренних областей нанокристаллов к наружным. Установленные закономерности процесса окисления нанослоев олова дают возможность управлять дефектностью оксида, что необходимо для создания материалов с различными функциональными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. Проекты № 1606 и 757, проект РФФИ 15-52-61017 Египет_a.

Список литературы

- [1] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005).
- [2] Ю.А. Юраков, С.В. Рябцев, О.А. Чувенкова, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская, С.Б. Куцев, С.В. Канныкин. *Кристаллография*, **57**, 934 (2012).
- [3] Y.A. Yurakov, S.V. Ryabtsev, O.A. Chuvenkova, E.P. Domashevskaya, A.S. Nikitenko, S.V. Kannykin, S.B. Kushchev. *Crystallography Reports*, **54**, 110 (2009).
- [4] N. Cabrera, N.F. Mott. *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1948).
- [5] C. Wagner. *Science*, **13**, 23 (1973).
- [6] *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*, ed. by M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov (N.Y., Springer, 2013).
- [7] S. Samson, C.G. Fonstad. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4618 (1973).
- [8] C.G. Fonstad, R.H. Rediker. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2911 (1971).
- [9] C. Kilic, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 095 501 (2002).
- [10] Y.S. He, J.C. Campbell, R.C. Murphey, N.F. Arendt, J.S. Swinnea. *J. Mater. Res.*, **8**, 3131 (1993).
- [11] К.П. Богданов, Д.П. Дмитров, О.Ф. Луцкая, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **32**, 1158 (1998).
- [12] D.A. Popescu, J.-M. Herrmann, A. Ensuquea, F. Bozon-Verduraz. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2522 (2001).
- [13] X. Wu, B. Zou, J. Xu, B. Yu, G. Tang, G. Zhang, W. Chen. *Nanostructured Mater.*, **8**, 179 (1997).
- [14] Y. Mizokawa, S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 779 (1975).
- [15] E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, E.A. Tutov, Yu.A. Yurakov, O.A. Chuvenkova, A.N. Lukin. *Tech. Phys. Lett.*, **32**, 782 (2006).
- [16] M.C. Wu, C.M. Truong, D.W. Goodman. *Phys. Rev. B*, **46**, 12 688 (1992).
- [17] В.И. Авдеев, Г.М. Жидомиров. *Журн. структур. химии*, **44**, 995 (2003).
- [18] V.A. Shvets, A.V. Kuznetsov, V.A. Fenin, V.B. Kazansky. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 2913 (1985).
- [19] A. Kolmakov, Y. Zhang, M. Moskovits. *Nano Lett.*, **3**, 1125 (2003).
- [20] T. Kobayashi, Y. Kimura, H. Suzuki, T. Sato, T. Tanigaki, Y. Saitob, C. Kaito. *J. Cryst. Growth*, **243**, 143 (2002).

Редактор А.Н. Смирнов

Electrophysical and optical properties of oxide nanolayers obtained by thermal oxidation of metallic tin

S.V. Ryabtsev, O.A. Chuvenkova, S.V. Kannykin, A.E. Popov, N.S. Ryabtseva, S.S. Voischev, S.Yu. Turishchev, E.P. Domashevskaya

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract SnO_{2-x} thin layers of 30 nm thickness were formed by metallic tin nanolayers thermal oxidation at 450 to 750°C. Electrical and optical properties of the formed nanolayers were studied. Nonmonotonic change of the electroconductivity was found at the process of nanolayers thermal oxidation. For oxide films obtained at 450 and 550°C, the absorption band at 340 nm (3.65 eV) was detected in the optical spectra. The activation energy of electrical conductivity was determined for the samples with different degree of oxidation. The mechanism of tin nanolayers oxidation that defines their properties was suggested based on obtained experimental and literature data.