

# Кинетика резистивного отклика тонких пленок $\text{SnO}_{2-x}$ в газовой среде

© С.В. Рябцев<sup>¶</sup>, А.В. Юкиш, С.И. Ханго, Ю.А. Юраков, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Получена 13 июня 2007 г. Принята к печати 11 июля 2007 г.)

Получены данные о газовой чувствительности тонких пленок  $\text{SnO}_{2-x}$  в среде кислорода и водорода. Пленки были изготовлены окислением на воздухе слоев металлического олова при различных температурах. Немонотонная кинетика резистивного отклика образцов  $\text{SnO}_{2-x}$  в условиях газовой адсорбции объяснена участием во взаимодействии адсорбент–полупроводник „биографических“ электронных состояний (определяемых технологией изготовления и обработки образцов), плотность которых зависит от температурного режима получения  $\text{SnO}_{2-x}$ .

PACS: 68.47.Fg, 68.35.Fx, 68.43.Pg

## 1. Введение

Большое значение резистивного отклика  $\text{SnO}_2$  на различные газы в сочетании с термодинамической стабильностью и воспроизводимостью электрофизических свойств определяет научный и прикладной интерес к этому окислу. Газочувствительные свойства  $\text{SnO}_2$  — полупроводника  $n$ -типа с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 3.6$  эВ определяются главным образом технологиями его получения, которых на сегодняшний день известно десятки. Однако поиск новых и оптимизация уже известных способов и технологий интенсивно продолжается.

В данной работе образцы оксида олова были приготовлены путем окисления на воздухе тонких слоев металлического олова, что позволяет получать максимально чистые от химических примесей пленки, так как в качестве исходных компонентов для них не используются какие-либо химические соединения. Кроме того, вариация температуры окисления слоев металлического олова дает возможность изменять в самых широких пределах степень дефектности пленок, так как пленки в процессе окисления проходят все возможные состояния от металлического олова до практически стехиометрического состава  $\text{SnO}_2$ .

Преобладающим типом дефектов в пределах области гомогенности  $\text{SnO}_2$ , как показал термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов [1], являются дважды ионизованные вакансии кислорода.

В монокристаллических образцах энергетические уровни вакансий кислорода  $V_{\text{O}}^+$  и  $V_{\text{O}}^{2+}$  лежат на глубине 30–40 и 140–150 мэВ ниже края зоны проводимости соответственно [2,3].

Для многих окислов обнаружено отклонение от стехиометрии в зависимости от температурных условий и среды, в которых они изготавливаются или отжигаются.

Термогравиметрические исследования дефектности  $\text{SnO}_2$  были проведены в работе [4]. Состав оксида

олова (IV) в соответствии с этим исследованием более точно отражается формулой  $\text{SnO}_{2-x}$ , где  $x$  — отклонение от стехиометрии. Концентрация вакансий кислорода меняется в процессе отжига образцов. Такое поведение характерно для многих окислов и проявляется в их оптических свойствах [5–8]. В нашей предыдущей работе [9] также сообщается о корреляции особенностей в оптических спектрах  $\text{SnO}_{2-x}$  со степенью дефектности оксидных слоев, полученных при различных температурных режимах.

Краткий анализ литературных данных, приведенный выше, показывает, что исследование дефектных пленок  $\text{SnO}_{2-x}$  в условиях адсорбционного воздействия представляет интерес как для понимания механизмов чувствительности сенсорных материалов, так и для установления деталей электронного строения самого оксида олова. Адсорбционное воздействие в данной работе рассматривается как управляющий параметр, который влияет на электронную подсистему оксида олова и помогает установить некоторые детали электронного строения.

## 2. Методика эксперимента

Пленки олова наносились на диэлектрические подложки с помощью магнетронной системы распыления в плазмообразующей среде аргона. Мишень была изготовлена из олова чистотой не менее 99.99%. Разрядный ток магнетрона в процессе напыления составлял 60 мА при напряжении 360 В и давлении аргона  $10^{-3}$  Торр. Такой режим обеспечивал скорость нанесения олова около 1 нм/с. Полученные металлические пленки имели толщину 30 нм.

Окисление пленок олова проводилось в воздушной среде при температуре 230, 450 и 650 °С.

Электропроводность пленок  $\text{SnO}_{2-x}$  в чистом водороде и кислороде изучалась на тестовых структурах из поликора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), снабженных платиновым нагревателем, датчиком температуры и контактами для измерения

<sup>¶</sup> E-mail: Ryabtsev@niif.vsu.ru

электропроводности пленок. Контроль температурного режима тестовых структур и измерение электропроводности пленок, осуществлялись автоматически с помощью установки, включающей компьютер.

Эксперименты по газовой чувствительности пленок  $\text{SnO}_{2-x}$  проводились при температуре  $220^\circ\text{C}$  в проточной фторопластовой ячейке в газах 99.99% чистоты.

### 3. Результаты и их обсуждение

Состав полученных пленок исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме общей дифракции [10]. Пленки, полученные при всех температурах, имели одинаковый фазовый состав. Кроме стабильной фазы тетрагонального диоксида олова, во всем интервале температур наблюдалась нестабильная для объемных образцов орторомбическая фаза  $\text{SnO}_2$ .

По данным сканирующей электронной микроскопии, средний размер кристаллитов в пленках не превышает 100 нм и существенно не изменяется с увеличением температуры отжига.

Газочувствительные, электрофизические и другие свойства  $\text{SnO}_2$  определяются различными структурными дефектами. В соответствии с проведенными ранее оптическими исследованиями тонких слоев  $\text{SnO}_{2-x}$  [9] следует ожидать существенного отклонения от стехиометрии в пленках, которые получены окислением металлического олова в мягких температурных условиях ( $230$  и  $450^\circ\text{C}$ ). На рис. 1 приведены результаты исследования резистивного отклика дефектных пленок в различных газовых средах: в кислороде — газ-акцепторе, в водороде — газ-доноре и в аргоне — нейтральном в отношении хемосорбции газе. В потоке чистого аргона при температуре эксперимента  $230^\circ\text{C}$  происходит эффективная десорбция и кислорода, и водорода.

Газы с большим электронным сродством называют газами-акцепторами. При хемосорбции они заряжаются отрицательно. Их поверхностные электронные состояния (ПЭС) расположены ниже уровня Ферми полупроводника ( $E_A$  на рис. 2, *c*). К числу газов-акцепторов относятся  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и др.

Газы-доноры, ПЭС которых расположены выше уровня Ферми полупроводника, напротив, заряжаются положительно, т.е. отдают электроны в полупроводник ( $E_D$  на рис. 2, *a*). К числу газов-доноров относятся  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и др.

Резистивный отклик  $\text{SnO}_{2-x}$  при адсорбции кислорода и водорода, приведенный на рис. 1, дан для трех пленок, которые окислены при температурах:  $230$ ,  $450$  и  $650^\circ\text{C}$ . Для сравнения резистивного отклика пленок, которые окислены при различных температурах, экспериментальные данные представлены в относительных единицах. В условиях адсорбции кислорода сопротивление сенсоров  $n$ -типа ( $R$ ) увеличивается, поэтому отклик представлен в относительных единицах  $\Delta R/R_0$ . Для водорода,

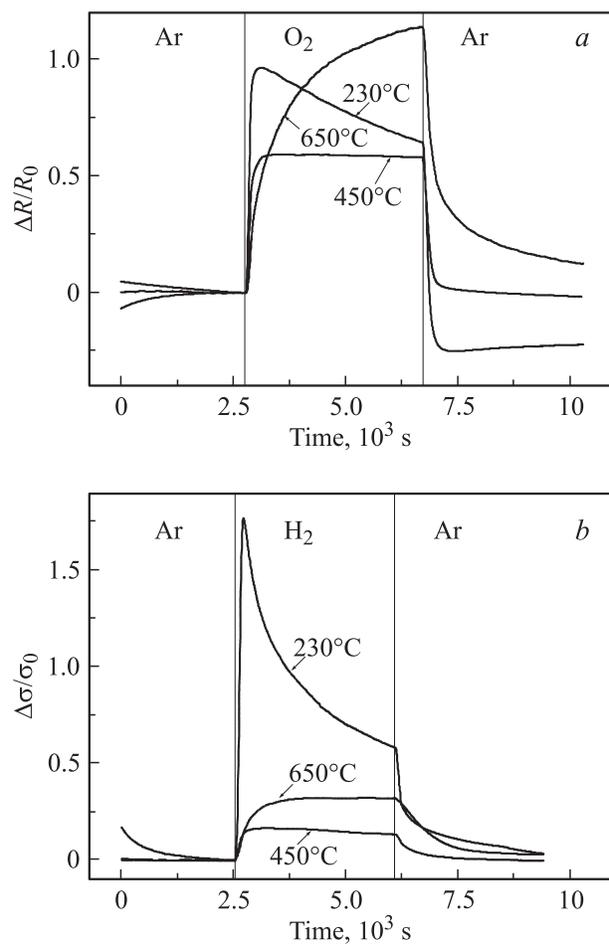


Рис. 1. Резистивный отклик окисленных при температуре  $230$ ,  $450$ ,  $650^\circ\text{C}$  пленок  $\text{SnO}_{2-x}$  в среде кислорода (*a*) и в среде водорода (*b*).

который уменьшает сопротивление пленок — в единицах  $\Delta\sigma/\sigma_0$  ( $\sigma$  — проводимость,  $\sigma_0$  — проводимость при  $t = t_0$ ). Разнонаправленный резистивный отклик пленок в водороде и кислороде неудобно представлять только в одной из выбранных систем координат, так как их отрицательные части асимптотически стремятся к 1. Обе системы координат равнозначны, поскольку отражают изменение концентрации носителей в полупроводниковой пленке.

Как видно из рис. 1, *a* и *b*, отклик пленок зависит от температуры окисления образцов. Полученные при температурах  $230$  и  $450^\circ\text{C}$  данные демонстрируют немонотонное изменение сопротивления в условиях адсорбции кислорода и водорода. Такое поведение резистивного отклика пленок мы связываем с дефектами структуры полупроводника.

Дефекты структуры, связанные с технологической обработкой образцов и с их предысторией, называют „биографическими“, а электронные состояния, индуцированные такими дефектами, называют биографическими электронными состояниями (BES). BES существенно

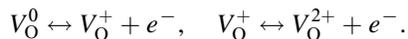
вливают, а иногда и определяют механизм и кинетику адсорбционного отклика полупроводника, помещенного в различные газовые среды.

Газовая чувствительность полупроводниковых сенсоров, т.е. изменение концентрации носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника при адсорбции газов, описывается двумя основными механизмами:

1) хемосорбцией газов в заряженной форме [11], которая вызывает приповерхностный изгиб зон полупроводника, описываемый моделью Шоттки. Этот процесс приводит к изменению концентрации носителей заряда в приповерхностной области полупроводника;

2) непосредственным взаимодействием газов с электрически активными дефектами поверхности, которое не приводит к изгибу зон, но также изменяет концентрацию носителей заряда в полупроводнике [12].

Иллюстрацией второго механизма в системе  $\text{SnO}_{2-x}$  могло бы быть взаимодействие кислорода из газовой фазы с электрически активными биографическими вакансиями кислорода, которые и определяют электропроводность оксида олова (IV) по схеме:



Кислород из газовой фазы, хемосорбируясь на поверхности полупроводника, может „залечивать“ вакансии  $V_O^0$  и соответственно уменьшать концентрацию основных носителей заряда. Таким образом, кислород занимает регулярные позиции в ранее дефектной кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$ . Но в этом случае представляется маловероятным обратный процесс десорбции „регулярного“ кислорода при продувке ячейки аргоном при  $230^\circ\text{C}$  в силу достаточно высокой энергии образования вакансий кислорода —  $0.75\text{ эВ}$  [1]. В эксперименте этот процесс проходит практически полностью, что отмечено выше.

В отношении отклика оксида олова на водород — применение второго механизма также проблематично. Водород напрямую не взаимодействует с вакансиями кислорода, но может взаимодействовать с „регулярным“ поверхностным кислородом. Этот процесс должен приводить к образованию дополнительных вакансий кислорода и тем самым увеличивать электропроводность оксида олова. Для залечивания этих дополнительных вакансий необходим кислород из газовой фазы. Однако сопротивление оксида возвращается к исходному значению без участия кислорода при продувке измерительной ячейки инертным газом при  $230^\circ\text{C}$ .

Необходимо также заметить, что второй механизм не объясняет немонотонное поведение отклика полупроводника при хемосорбции как кислорода, так и водорода.

Эти факты позволяют интерпретировать полученные экспериментальные данные в рамках первого механизма. При хемосорбции происходит заряджение частиц газов на поверхности полупроводника. В свою очередь это приводит к перераспределению зарядов в приповерхностном слое полупроводника и изменению положения

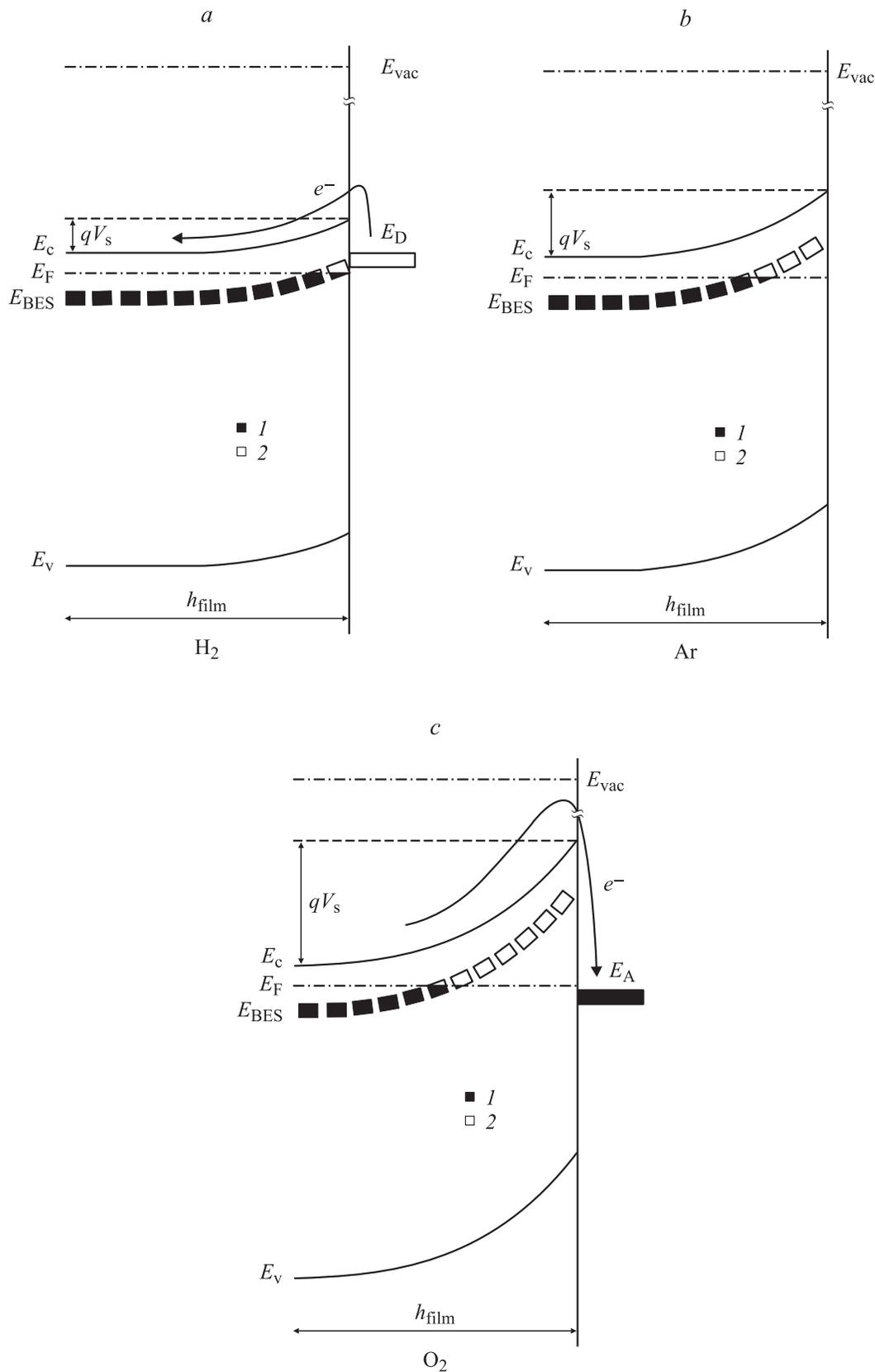
уровня Ферми относительно краев энергетических зон и локальных уровней, как показано на рис. 2.

BES, выведенные из равновесия хемосорбцией газа, начинают перезаряжаться в соответствии с их новым положением относительно уровня Ферми полупроводника. С точки зрения формальной кинетики общее изменение заряда поверхности обусловлено наложением двух процессов: появлением поверхностного адсорбционного заряда и перезарядкой BES, вызванной новыми условиями равновесия. Расчет приповерхностного заряда при адсорбции газов и перезарядке BES был проведен в работе [13], в котором было показано, что кинетика изменения приповерхностного заряда зависит от соотношения концентрации BES ( $N_{\text{BES}}$ ) и электронных состояний адсорбционной природы ( $N_{\text{ad}}$ ), а также от характеристических времен их перезарядки ( $\tau_{\text{BES}}$  и  $\tau_{\text{ad}}$ ). При выполнении условий  $N_{\text{BES}} \gtrsim N_{\text{ad}}$  и  $\tau_{\text{BES}} > \tau_{\text{ad}}$  кинетическая кривая изменения поверхностного заряда имеет максимум. В первый момент кинетика определяется заряджением относительно „быстрых“ адсорбционных состояний, а затем перезарядкой „медленных“ BES.

Такая немонотонная кинетика наблюдается для недоокисленных ( $230, 450^\circ\text{C}$ ) образцов  $\text{SnO}_{2-x}$  при адсорбции водорода (рис. 1, *b*). В первый момент времени, за счет переноса электронов с адсорбированного водорода в полупроводник, уменьшается изгиб энергетических зон. Таким образом, ранее незанятые уровни BES оказываются ниже уровня Ферми полупроводника, на эти BES начинают захватываться свободные электроны, и электропроводность после резкого ее увеличения начинает падать.

В случае адсорбции газа-акцептора следует учитывать влияние поверхностного барьера на кинетику перехода самих акцепторных адатомов в заряженную форму. Впервые такую задачу решили в работе [14]. Ее авторы показали, что скорость зарядки адсорбционных поверхностных состояний акцепторного типа с энергией  $E_A$  уменьшается со временем, так как для переноса заряда на эти состояния необходимо преодолеть энергетический барьер, непрерывно возрастающий в процессе адсорбции (рис. 2, *c*). В соответствии с этой моделью, через определенное время после начала адсорбции газа-окислителя „медленной“ подсистемой объектами перезарядки могут становиться адсорбционные поверхностные состояния  $E_A$ , а „быстрой“ — биографические дефекты  $E_{\text{BES}}$ . Проявлением этого процесса может быть менее выраженный максимум резистивного отклика низкотемпературного образца ( $230^\circ\text{C}$ ) в кислороде по сравнению с водородом (рис. 1, *a, b*) и даже его полное отсутствие, как это описано в монографии [15].

Образцы, окисленные при  $650^\circ\text{C}$ , имеют меньшую дефектность по кислороду. Для них выполняется соотношение  $N_{\text{BES}} < N_{\text{ad}}$ , поэтому резистивный отклик в среде кислорода и водорода имеет монотонный характер. При этом скорость отклика в кислороде существенно



**Рис. 2.** Зонная структура  $\text{SnO}_{2-x}$  в условиях адсорбции: *a* — газ-доноров, *b* — инертных газов, *c* — газ-акцепторов.  $E_D$  — энергетический уровень доноров,  $E_A$  — энергетический уровень акцепторов,  $qV_s$  — изменение изгиба энергетических зон на поверхности в процессе адсорбции газов,  $h_{\text{film}}$  — толщина пленки. 1, 2 — биографические электронные состояния (BES): 1 — занятые, 2 — незанятые.

меньше, чем в водороде. Затянутый во времени резистивный отклик в среде кислорода (рис. 1, а) может быть объяснен в рамках упомянутой выше модели [14].

#### 4. Заключение

Немонотонный резистивный отклик образцов  $\text{SnO}_{2-x}$ , которые получены при мягких термических режимах (230 и 450°C), объяснен наличием дефектов кислорода в кристаллической решетке. Поведение таких образцов в условиях газовой адсорбции соответствует кинетическим моделям [13,14], которые учитывают перезарядку биографических электронных состояний.

#### Список литературы

- [1] К.П. Богданов, Д.П. Дмитров, О.Ф. Луцкая, Ю.М. Таиров. ФТП, **32** (10), 1158 (1998).
- [2] S. Samson, C.G. Fonstad. J. Appl. Phys., **44** (10), 4618 (1973).
- [3] C.G. Fonstad, R.H. Rediker. J. Appl. Phys., **42** (7), 2911 (1971).
- [4] J. Mizusaki, H. Koinuma, J. Shimoyama, M. Kawasaki, K. Fueki. J. Sol. St. Chem., **88**, 443 (1990).
- [5] C. Ang, Z. Yu, L.E. Cross. Phys. Rev. B, **62** (1), 228 (2000).
- [6] L.A. Kappers, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, J.H.W. Liaw. Phys. Rev. B, **31** (10), 6792 (1985).
- [7] R. Gonzalez, G.P. Summers, Y. Chen. Phys. Rev. B, **30** (4), 2112 (1984).
- [8] R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa, Y. Nama. Phys. Rev. B, **39** (2), 1337 (1989).
- [9] Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Е.А. Тутов, Ю.А. Юраков, О.А. Чувенкова, А.Н. Лукин. Письма ЖТФ, **32** (18), 7 (2006).
- [10] Э.П. Домашевская, Ю.А. Юраков, А.Н. Лукин, С.В. Рябцев, О.А. Чувенкова, С.Б. Кушев, С.В. Канькин, С.Г. Конников. Изв. вузов, сер. Материалы электронной техники, № 1, 52 (2006).
- [11] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [12] W. Göpel. Progr. Surf. Sci., **20**, 9 (1985).
- [13] С.Н. Козлов. Изв. вузов, сер. Физика, № 4, 116 (1975).
- [14] В.Я. Сухарев, И.А. Мясников. ЖФХ, **60**, 3016 (1986).
- [15] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991).

Редактор Т.А. Полянская

#### Kinetics of the resistive response of $\text{SnO}_{2-x}$ thin films in gas environment

S.V. Ryabtsev, A.V. Yukish, S.I. Hango, Y.A. Yurakov, A.V. Shaposhnick, E.P. Domashevskaya

Voronezh State University,  
394006 Voronezh, Russia

**Abstract** The data on the gas sensitivity of  $\text{SnO}_{2-x}$  thin films in the environment of oxygen and hydrogen have been obtained. The films were made by oxidation of thin layers in air at various temperatures. Non-monotonous kinetics of a resistive response of  $\text{SnO}_{2-x}$  samples under the conditions of gas adsorption, is explained by the participation in interaction of semiconductor-adsorbent of biographic electronic states, whose density depends on the temperature regime for  $\text{SnO}_{2-x}$  obtaining.