

Влияние адсорбции кислорода на проводимость тонких пленок оксида олова

© В.В. Кисин[†], В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов*, В.В. Симаков

Саратовский государственный технический университет,
410054 Саратов, Россия

* Саратовский государственный университет,
410026 Саратов, Россия

(Получена 23 апреля 1999 г. Принята к печати 4 октября 1999 г.)

Рассмотрено изменение проводимости однородной тонкой пленки оксида олова под влиянием адсорбции кислорода. С помощью модели, построенной в приближении плоских зон, дано описание зависимости концентрации свободных электронов в пленке от парциального давления кислорода в окружающей атмосфере. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными.

Известно, что присутствие ионов кислорода на поверхности поликристаллических металлоокисных слоев влияет на их проводимость [1]. Адсорбированный кислород захватывает свободные электроны из объема, в результате чего объем обедняется свободными носителями заряда. При этом параметры области пространственного заряда зависят от величины плотности заряда на поверхности и могут изменяться вследствие изменения давления кислорода в окружающей атмосфере или при экспозиции слоев в среде, содержащей восстанавливающие реагенты (H_2 , CO и т.д.). Описанные процессы лежат в основе работы датчиков газа резистивного типа [2], чем и определяется необходимость исследования их особенностей.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет нерешенная до настоящего времени задача математического описания влияния давления кислорода на проводимость слоев в случае обеднения слоя носителями на всю толщину, поскольку максимальная газочувствительность поликристаллических слоев наблюдается при условии полного обеднения зерен, когда длина экранирования L_D превышает средний размер кристаллита L_C в образце [3]. В этом случае теоретический анализ ситуации существенно упрощается, так как процессы переноса носителей заряда в сильно обедненном слое допустимо анализировать в приближении плоских зон, пренебрегая как неоднородностью распределения носителей по объему зерна, так и скачками подвижности на границах зерен [4].

Цель данной работы — изучение влияния адсорбции кислорода на проводимость поликристаллических пленок оксида олова n -типа, средний размер зерна которых меньше величины L_D , а также получение выражения, описывающего зависимость концентрации основных носителей заряда в зерне от давления кислорода.

Экспериментальные исследования проводились на пленках $SnO_2 : Cu$. Электрические и газочувствительные свойства подобных слоев исследовались разными авто-

рами (см., например, [5–9]). В данной работе пленки получались методом высокочастотного магнетронного распыления мишени, приготовленной из порошка SnO_2 , содержащего разное количество примеси CuO . Условия осаждения пленок описаны в работах [9,10]. Процесс формирования пленок завершался двухчасовым отжигом в потоке кислорода при $700^\circ C$.

Кристаллическая структура и морфология поверхности пленок изучалась с помощью рентгеновского дифрактометра "Дрон-2.0" (излучение $CuK\alpha$) и электронного микроскопа ЭВМ-100БР. Толщина пленок измерялась с помощью профилометра модели SE-4A (KOSAKA Laboratory Company LTD, Япония) или интерференционного микроскопа МИИ-10.

Электрические характеристики пленок исследовались с помощью измерительного микротермостата [11], помещенного в вакуумную камеру установки типа УВП-2М. Рабочая температура пленок устанавливалась вблизи $350^\circ C$. Давление кислорода в камере регулировалось системой напуска газов типа СНА-2. Для повышения устойчивости давления в камере вакуумный насос дресселировался.

Данные рентгеноструктурного анализа и электрограммы показали, что пленки были монофазными (SnO_2), поликристаллическими и обладали текстурой в направлении [110], перпендикулярном плоскости подложки. Толщина пленок составляла $1 \mu m$, а средний размер зерна в них — 100 nm .

На рис. 1 представлены результаты измерения зависимости проводимости пленок, полученных из мишеней с разным содержанием меди, от парциального давления кислорода в камере (P). В диапазоне P от 0.1 до 10 mTorr наблюдалась степенная зависимость проводимости пленок от давления с показателем степени 0.6 – 0.8 . В области высоких давлений происходило насыщение этой зависимости. Для образцов с большим содержанием меди отмечалась тенденция к насыщению и в области низких давлений. Увеличение концентрации CuO в мишени приводило к росту проводимости пленок во всем исследованном диапазоне давлений кислорода.

[†] E-mail: vkissine@star.sstu.runnet.ru
Fax: +7 (8452) 506740

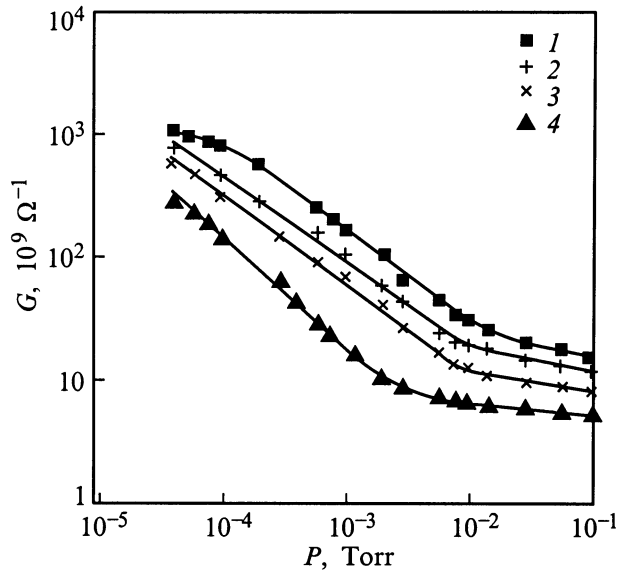


Рис. 1. Зависимость проводимости G пленок $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ от парциального давления кислорода P в камере. Пленки получены из мишеней с содержанием CuO , вес %: 1 — 4, 2 — 2, 3 — 1, 4 — 0.5.

Величина проводимости пленок в области насыщения при малых концентрациях кислорода в камере (кривая 1, давление 0.1 мТорр) была использована для оценки концентрации свободных носителей заряда в необходимом зерне n_0 и длины экранирования [12] в исследуемом материале

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T_c}{e n_0}},$$

где $\varepsilon \approx 15$ [13] и ε_0 — диэлектрические проницаемости материала и вакуума соответственно, k — постоянная Больцмана, T_c — температура полупроводника. Для подвижности $\mu \approx 10 \text{ см}^2 \text{ (В} \cdot \text{с)}$, которая обычно наблюдается в поликристаллических пленках SnO_2 [14], рассчитанные значения составляют $n_0 \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $L_D \approx 500 \text{ нм}$, что согласуется с оценками других исследователей [14]. Возможное влияние глубоких уровней при выполнении этих оценок не учитывалось.

Поскольку средний размер зерна в исследованных пленках составлял около 100 нм и был существенно меньше, чем полученная оценка величины L_D , при описании зависимости проводимости пленок от давления кислорода применялось приближение плоских зон.

При построении математической модели были использованы следующие основные предположения.

1. Слой полупроводника является сплошным, равномерно обедненным на всю глубину, а его поверхность находится в равновесии с газовой фазой, которое поддерживается за счет нейтральной формы адсорбции. Подвижность носителей заряда в слое постоянна, электронный газ невырожден.

2. Рабочая температура слоя такова, что мелкие донорные уровни полностью ионизованы, а собственные переходы еще можно не учитывать.

3. На поверхности полупроводника существует один тип адсорбированных частиц, которые могут находиться в заряженной или нейтральной формах адсорбции (O_2^- или O_2^0). Частицы адсорбируются в один слой и не взаимодействуют друг с другом. Закрепление кислорода приводит к образованию поверхностных акцепторных уровней, которые заполняются электронами в соответствии с положением уровня Ферми.

В рамках этих допущений условие электронейтральности пленки в целом записывается как

$$\left(N_d - n + \frac{n_i^2}{n}\right) V = N_a^- S, \quad (1)$$

где N_d — концентрация мелких, полностью ионизованных доноров, n и n_i — концентрации электронов в пленке и материале с собственной проводимостью соответственно, S — площадь поверхности, V — объем пленки ($V = SL_c$, L_c — толщина слоя), N_a^- — поверхностная плотность ионизованных акцепторов. Левая часть уравнения (1) описывает заряд в объеме пленки, правая — на ее поверхности.

Заряд на поверхности определяется как плотностью адсорбированных частиц N_a , так и положением уровня Ферми E_F , т.е. концентрацией электронов в объеме: $E_F = E_c + kT_c \ln(n/N_c)$, где E_c — энергия дна зоны проводимости, N_c — эффективная плотность состояний на краю зоны проводимости. Учитывая, что кислород создает на поверхности SnO_2 уровни акцепторного типа, запишем плотность заряженных частиц на поверхности в виде [12]

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_a - E_F}{kT_c}\right)}, \quad (2)$$

где E_a — энергия акцепторного уровня.

Обозначив через n_a удвоенную концентрацию электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с E_a ,

$$n_a = 2N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_a}{kT_c}\right) \quad (3)$$

и исключив E_F из соотношения (2), получим уравнение, связывающее плотность адсорбированных на поверхности пленки частиц с концентрацией свободных электронов в ее объеме:

$$N_a = \left(N_d - n + \frac{n_i^2}{n}\right) \left(1 + \frac{n_a}{n}\right) L_c. \quad (4)$$

С другой стороны, плотность адсорбированных частиц N_a можно найти из уравнения баланса потоков молекул на поверхности пленки [15]

$$\alpha P(N_s - N_a) = \nu N_a^0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_c}\right), \quad (5)$$

где α — кинетический коэффициент изотермы Лэнгмюра, N_s — число центров адсорбции, приходящееся на еди-

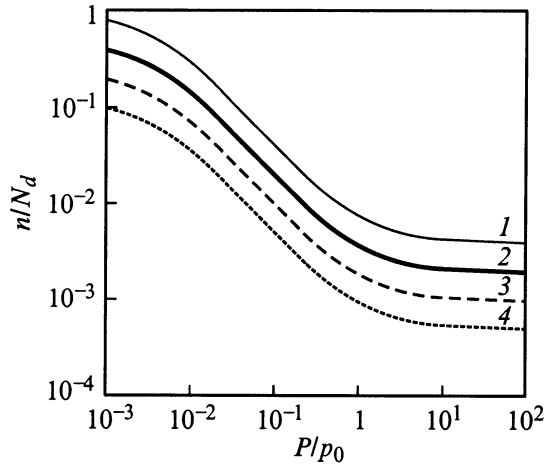


Рис. 2. Влияние давления кислорода P на концентрацию свободных электронов n в обедненном полупроводниковом слое (расчет). Параметры расчета: $N_d^0 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_a = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $n_s = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $n_i = 0$; относительная концентрация ионизованных доноров N_d/N_d^0 : 1 — 1, 2 — 0.5, 3 — 0.25, 4 — 0.125.

ницу площади поверхности слоя, $\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — характерная частота фонона, $N_a^0 = N_a - N_a^-$ и Q — соответственно поверхностная плотность и теплота десорбции частиц, адсорбированных в нейтральной форме. Левая часть уравнения (5) характеризует частоту прилипания атомов кислорода на свободных центрах адсорбции, правая — десорбцию частиц. Так как вероятность десорбции частиц кислорода, находящихся в заряженном состоянии, значительно меньше вероятности десорбции электрически нейтральных молекул, десорбция заряженных частиц в уравнении (5) не учитывается.

Из уравнения (5) следует изотерма Волькенштейна в виде

$$N_a = \frac{N_s}{1 + \frac{p_0 N_a}{P(n+n_a)}}, \quad (6)$$

где

$$p_0 = \frac{\nu}{\alpha} \exp\left(-\frac{Q}{kT_c}\right).$$

Исключив величину N_a из уравнений (4), (6) и обозначив $n_s = N_s L_c$, получим соотношение, связывающее концентрацию свободных носителей в объеме слоя с давлением кислорода в окружающей атмосфере:

$$\frac{P}{p_0} = \frac{n_a(n_i^2 + N_d n - n^2)}{n^3 + (n_s + n_a - N_D)n^2 - (n_i^2 + N_d n_a)n - n_i^2 n_a}. \quad (7)$$

С помощью уравнения (7), учитывая зависимость проводимости от концентрации свободных носителей заряда, легко связать проводимость пленки с давлением кислорода в окружающей атмосфере. Если концентрация свободных электронов значительно превышает концентрацию дырок, то проводимость слоя просто пропорциональна концентрации электронов в нем.

Серия кривых, рассчитанных в соответствии с (7), показана на рис. 2. Параметром расчета является концентрация доноров в пленке N_d . Форма кривых согласуется с результатами экспериментов по исследованию зависимости проводимости от давления кислорода (рис. 1). Кратность изменения проводимости и отношение значений давлений на границах диапазона, в котором наблюдается изменение проводимости, по порядку величины также согласуется с данными эксперимента.

Качественная картина газочувствительности тонкой пленки, соответствующая предложенной модели, состоит в следующем. При постоянном давлении кислорода в окружающей атмосфере поток частиц, поступающих на поверхность слоя в единицу времени, остается неизменным. Количество закрепившихся частиц определяется величиной этого потока и наличием пустых центров адсорбции. Десорбция электрически нейтральных частиц происходит в соответствии с заполнением центров адсорбции, температурой слоя и величиной соответствующей энергии активации. Рабочая температура слоя выбирается так, чтобы на поверхности удерживались только частицы, находящиеся в заряженном состоянии. По мере заполнения центров адсорбции заряженными частицами уровень концентрации электронов в объеме пленки снижается, уровень Ферми смещается в глубь запрещенной зоны, уменьшая долю заряженных акцепторов и стимулируя десорбцию. Когда уровень Ферми достигает положения акцепторных уровней, созданных на поверхности пленки адсорбированными частицами, эти уровни перестают заполняться электронами. Стационарные значения заполнения центров адсорбции и концентрации свободных носителей заряда в слое устанавливаются в результате конкуренции потоков адсорбирующихся и десорбирующихся частиц. Проводимость пленки в этом случае стабилизируется. Равновесное значение проводимости пленки оказывается напрямую связанным с давлением кислорода в окружающей атмосфере и перестает зависеть от него в двух случаях: 1) количество адсорбированных частиц из-за низкого давления кислорода в окружающей среде значительно меньше общего числа свободных электронов в слое или 2) слой из-за высокого давления кислорода обедняется настолько, что уровень Ферми приближается к энергетическому уровню, создаваемому частицами при адсорбции.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что модель плоских зон в рамках сделанных предположений позволяет удовлетворительно описать зависимость проводимости слоя от давления кислорода в окружающей атмосфере. Эта зависимость может быть использована для измерения давления кислорода в вакууме или инертном газе, например, при разработке манометрических преобразователей для вакуумных установок реактивного распыления, работающих на смеси газов Ag и O_2 .

Список литературы

- [1] M.J. Madou, S.R. Morrison. *Chemical Sensing with Solid State Devices* (London, Academic Press, 1991) p. 67.
- [2] *Semiconductor Sensors in Physico-chemical Studies*, ed. by L.Yu. Kupriyanov (Amsterdam, Elsevier, 1996).
- [3] N. Yamazoe, N. Miura. *Chemical Sensor Technology*, ed. by S. Yamauchi (Amsterdam, Elsevier, 1992) v. 4, p. 4.
- [4] V. Demarne, R. Sanjines. *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments*, ed. by G. Sberveglieri (Dordrecht, Kluwer, 1992) ch. 3, p. 89.
- [5] N. Yamazoe. *Sens. Actuators B*, **5**, 7 (1991).
- [6] Р.М. Ващилова, Д.П. Димитров, Н.И. Долгов, А.Р. Кузьмин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. *ФТП*, **29** (11), 1987 (1995).
- [7] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо, М.Н. Румянцева, А.И. Рябова. *ФТП*, **31** (4), 400 (1997).
- [8] A. Galdikas, A. Mironas, D. Senulienc, A. Setkus. *Thin Sol. Films*, **323**, 275 (1998).
- [9] V.V. Kissine, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev. *Thin Sol. Films*, **348**, 307 (1999).
- [10] V.V. Kissine, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev. *Sens. Actuators B*, **55**, 55 (1999).
- [11] В.В. Кисин, В.А. Елистратов, Б.М. Гурьев. *ПТЭ*, № 5, 244 (1993).
- [12] П.С. Киреев. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).
- [13] Z.M. Jarzebski, J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (10), 333C (1976).
- [14] F.J. Gutierrez, L. Ares, J.I. Robla, J.M. Getino, M.C. Horrilo, I. Sayago, J.A. de Agapito. *Sens. Actuators B*, **15–16**, 98 (1993).
- [15] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of oxygen adsorption on the SnO₂ thin film conductance

V.V. Kissin, V.V. Sysoev, S.A. Voroshilov*,
V.V. Simakov

Saratov State Technical University,
410054 Saratov, Russia

* Saratov State University,
410026 Saratov, Russia

Abstract The change in conductance of homogeneous SnO₂ thin film caused by an oxygen adsorption has been studied. The mathematical description of free electron concentration in the film vs an oxygen partial pressure is given with the help of a model based on a flat-band assumption. The calculation results are consistent with the experimental data.