

1. Савич П., Шальников А. И.//J. Phys. 1946. 10. P. 299.
2. Абрикосова И. И., Шальников А. И.//Приб. и техн. эксперимента. 1970. 2. С. 242.
3. Kuerten K. E., Clark J. W.//Phys. Rev. 1985. B32, N 5. P. 2952.
4. Гордон Е. Б., Межов-Деглин Л. П., Пугачев О. Ф.//Письма в ЖЭТФ. 1974. 19. С. 63.
5. Гордон Е. Б., Пельменев А. А., Попов Е. А. и др.//Физ. низ. температур. 1989. 15. С. 86.
6. Gordon E. B., Khmelenko V. V., Pelmenev A. A. et al.//Chem. Phys. Lett. 1989. 155. P. 301.
7. Болтнев Р. Е., Гордон Е. Б., Крушинская И. Н. и др.//Физ. низ. температур. 1992. 18, № 8. С. 819.
8. Gordon E. B., Khmelenko V. V., Pelmenev A. A. et al.//Chem. Phys. 1993. 170, N 3. P. 411.
9. Карлслюй Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
10. Dalfovo F.//Z. f. Phys. D. 1994. 29. P. 61.
11. Frochtenicht R., Toennies J. P., Vilesov A.//Phys. Rev. Lett. 1995. 30. P. 234.
12. Wong G. K. S., Crowell P. A., Cho H. A., Reppy J. D.//Phys. Rev. 1993. B48, N 6. P. 3858.
13. Crowell P. A., Reppy J. D., Mukherjee S. et al.//Phys. Rev. 1995. B51, N 18. P. 721.

Поступила в редакцию
26.01.96

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 5

УДК 546.814—31

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТРУКТУР ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК SnO_2 , ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И НИКЕЛЕМ

Б. А. Акимов, А. М. Гаськов, М. Лабо *), М. М. Осипова, М. Н. Румянцева, Л. И. Рябова

(кафедра физики низких температур; кафедра неорганической химии)

Электропроводность структур на основе пленок SnO_2 , легированных Cu и Ni, исследована в области температур 100—300 К. Установлено, что легирование приводит к возрастанию сопротивления R . В слабо легированных пленках энергия активации проводимости совпадает с энергией ионизации вакансии кислорода $E_a \approx 130$ мэВ. Определено влияние контактов на вид вольт-амперных характеристик структур.

Для определения концентрации в атмосфере ряда токсичных газов в настоящее время широко используются относительно простые твердотельные резистивные датчики на основе поликристаллических пленок SnO_2 . Основные характеристики датчика (селективность, быстродействие, чувствительность, временная стабильность и др.) в существенной степени определяются структурой и морфологией чувствительного элемента. Важными параметрами являются толщина пленки, размер зерен, вид легирующих добавок. Тем не менее в ряде случаев на основные параметры датчика оказывают существенное влияние материалы подложки, переходных слоев и контактных площадок [1]. Поскольку оптимизация параметров датчиков и решение новых технических задач невозможны без глубокого понимания физики процессов, изучению механизмов газовой чувствительности различного типа твердотельных сенсоров посвящено достаточно большое количество работ (см. обзоры [2, 3]).

*) Национальный политехнический институт г. Гренобля, Франция.

Конкретной задачей настоящей работы являлось исследование проводимости структур, содержащих поликристаллические пленки SnO_2 , легированные медью и никелем. Как сообщалось в работе [4], легирование медью приводит к резкому (на ~ 4 порядка величины) повышению сопротивления R исходных (неэкспонированных) пленок и появлению повышенной селективной чувствительности к сероводороду (см. также [5, 6]). В тех случаях, когда пленка достаточно высокоомна, то обстоятельство, что датчик представляет собой структуру, включающую подложку (иногда и переходные слои), контакты и непосредственно пленку, становится определяющим. В условиях повышенного сопротивления самого поликристаллического слоя вклад в проводимость пленки может и не быть доминирующим, а изменение R в газовой среде может в существенной степени зависеть от свойств структуры в целом. Таким образом, как понимание механизма физических процессов в структуре, так и поиск оптимальных режимов работы газового сенсора требуют определения вклада каждого отдельного элемента структуры в проводимость. Эта задача представляется достаточно сложной, и полученный в настоящей работе экспериментальный материал дает возможность внести коррекцию в ранее используемые технологии изготовления газовых сенсоров.

Исследованные образцы. Методика эксперимента

Синтез поликристаллических пленок диоксида олова и их одновременное легирование осуществлялись методом пиролиза аэрозоля. Подробное описание метода содержится в работах [7, 8]. В качестве прекурсоров были использованы 0,20 М раствор дибутилдиацетата олова в ацетилацетоне и 0,05 М раствор трифлюороацетилацетоната меди в бутаноле или этилгексаноат никеля. Для получения пленок с разным содержанием меди или никеля указанные растворы смешивались в различных пропорциях. В качестве газа-носителя использовался осушенный воздух. Пленки толщиной 1 и 1,5 мкм (см. таблицу) наносились на под-

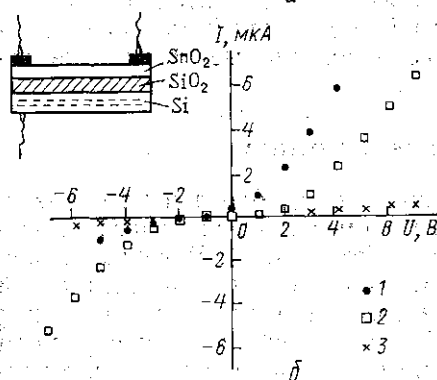
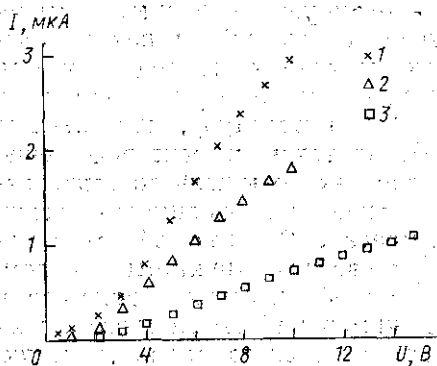
Характеристики исследованных структур

№	Вид примеси	C_i , ат. %	Подложка	$T_{\text{подл.}}$, °C	d , мкм	R_{273} , Ом	E_a *), мэВ
1	Ni	0,16	Si+SiO ₂	490	1,5	$5 \cdot 10^5$	120
2	Ni	0,45	—«—	490	1,5	$3 \cdot 10^6$	350 (430)
3	Ni	0,9	—«—	490	1,5	$5,6 \cdot 10^6$	380
4	Ni	1,25	—«—	490	1,5	$2 \cdot 10^7$	430
5	Ni	2,83	—«—	490	1,5	$2 \cdot 10^7$	480
6	Cu	1,0	—«—	510	1	$1,8 \cdot 10^6$	130 (500)
7	Cu	1,16	MgO	520	1,5	$1,1 \cdot 10^7$	130
8	—	—	Si+SiO ₂	520	1,5	$5,4 \cdot 10^4$	—

*) В скобках указано значение E_a , определенное из измерений с использованием золотых контактов.

ложки, в качестве которых был использован либо монокристаллический кремний, предварительно подвергнутый окислению на воздухе при температуре 1000 °C в течение 24 ч, либо MgO. Температура подложки в процессе выращивания указана в таблице. Фазовый состав и микроструктура пленок изучены методом рентгеновской дифракции на приборе Siemens. Во всех случаях обнаруживается только фаза SnO_2 . Элементный состав пленок определен методом локального рентгеноспект-

рального анализа (Сатеса—SX50). Содержание легирующих добавок в пленках также указано в таблице.



Исследованные пленки имели размеры 4×5 мм. Для проведения электрических измерений на контактные площадки пленок размерами 2×4 мм напылялся слой золота. Для измерений были использованы два типа контактов. Индиевые контакты (точнее, сплав 95 вес.% In + 4 вес.% Ag + 1 вес.% Au) наносились микропаяльником либо на золотую контактную площадку, либо непосредственно на пленку с использованием флюса Salycil. Общий вид исследованных структур схематически показан на вставке к рис. 1, б.

Измерения температурных зависимостей сопротивления R структур проводились в режиме стабилизированного напряжения U , величина

Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов $\text{SnO}_2(\text{Ni})$: а — пленка № 2 (1 — индиевые, 3 — золотые контакты) и № 3 (2). На вставке показан схематический вид исследованных структур; б — пленка № 4; 2 — при подсветке, 3 — в темноте, 1 — с контактов на пленке и подложке (см. текст)

на которого варьировалась в пределах 1—15 В для контроля линейности вольт-амперных характеристик (ВАХ). Измерения проводимости и емкости на переменном токе осуществлялись с использованием моста Е7—8 с опорной частотой 1 кГц. Образцы помещались в специальную металлическую камеру, практически полностью экранирующую структуры от фоновых излучений.

Экспериментальные результаты

Прежде всего отметим, что при введении Ni, так же как и Cu, в диоксид олова обнаруживается резкое увеличение сопротивления пленок (см. таблицу). Это обстоятельство весьма существенно для повышения газовой чувствительности соответствующих датчиков, однако оно резко усложняет измерения проводимости структур. Корректное определение сопротивления почти всех пленок, легированных никелем, затруднено тем, что ВАХ, снятые как с золотых, так и с индиевых контактов, являются нелинейными. Исключением является пленка № 1, для которой ВАХ в полях до 10 В является омической при измерениях и с индиевых, и с золотых контактов, так же как и ВАХ пленок, легированных медью (№ 6, 7), и нелегированной пленки № 8. Пленка № 1 характеризуется самым низким содержанием легирующей добавки и наиболее низким значением R среди исследованных легированных структур. Для остальных структур в таблице приведены формально определенные значения R при комнатной температуре T и $U=10$ В.

Указанные значения R получены для образцов с индиевыми контактами.

На рис. 1, а показан вид ВАХ для пленки № 2, снятых с золотых и индиевых контактов. На том же рисунке показан вид ВАХ для образца № 3. В последнем случае при напряжении $U < 1,5$ В образец практически «заперт», а при больших U ВАХ близка к линейной.

Нелинейный вид ВАХ обеих структур может быть обусловлен несколькими причинами. Во-первых, поскольку, по данным работы [9], нанесение золота на SnO_2 n -типа приводит к формированию барьера Шотки, вклад контактного сопротивления в проводимость структуры в этом случае может оказаться определяющим, обуславливая неомичность ВАХ и более высокие значения дифференциального сопротивления. Во-вторых, наличие межзеренных барьеров в самой пленке также может обуславливать отклонение ВАХ от закона Ома, что хорошо прослеживается для сравнительно низкоомных индиевых контактов в структуре № 2. В-третьих, нельзя исключить и влияние кремниевой подложки, проводимость которой выше проводимости наиболее высокоомных пленок. Это иллюстрирует рис. 1, б, где показаны ВАХ для образца № 4 в сравнении с ВАХ, измеренной с индиевого контакта на пленке и индиевого контакта на внешней стороне подложки, с части которой предварительно был сошлифован слой SiO_2 . Контакты располагались напротив друг друга. Таким образом, можно сделать вывод, что при существующей технологии нанесения переходного слоя SiO_2 полная изоляция высокоомной пленки от подложки не обеспечивается. Влияние подложки особенно сильно сказывается при измерениях на переменном токе, проведенных для структур № 1, 2 с использованием золотых контактов. Для образца № 2 величина проводимости при $U = 2$ В оказалась ниже соответствующего значения при постоянном напряжении приблизительно на 2 порядка величины. Для более низкоомной пленки № 1 значения проводимости на переменном и постоянном токе практически совпадают. Вольт-фарадная характеристика структуры № 2 в масштабе $1/C^2(U)$ оказалась линейной. Эти результаты свидетельствуют о том, что процесс проводимости данной структуры можно моделировать с помощью эквивалентной схемы, включающей набор сопротивлений и емкостей. Анализ экспериментальных результатов показал, что ввести некие разумные упрощения в этой эквивалентной схеме (например, предположить, что контактные емкости являются определяющими) не удастся. Если формально применить подход авторов работы [9], изучавших свойства единичного барьера Шотки структуры монокристаллический SnO_2 —Au, для интерпретации вольт-фарадной характеристики, то величина контактного барьера оказывается неоправданно малой. Во всяком случае такой барьер не смог бы существенно влиять на изменение энергии активации проводимости E_a при замене контактов с золотых на индиевые.

Существенное влияние на вид ВАХ высокоомных структур оказывает подсветка видимым светом. На рис. 1, б приведена ВАХ структуры № 4, измеренная на образце вне экранирующей камеры при обычном комнатном освещении. В условиях подсветки заметно изменяется и характер проводимости пленки № 1 на переменном токе. Величина проводимости возрастает при увеличении напряжения смещения до 10 В более чем в 2 раза, при этом вольт-фарадная характеристика $1/C^2(U)$ является нелинейной. Проводимость этой же структуры на постоянном токе изменяется при подсветке не более чем на 5% величины.

Вид температурных зависимостей $R(T)$ для структур, легированных никелем, показан на рис. 2. Для пленки № 1 вид зависимостей $R(T)$,

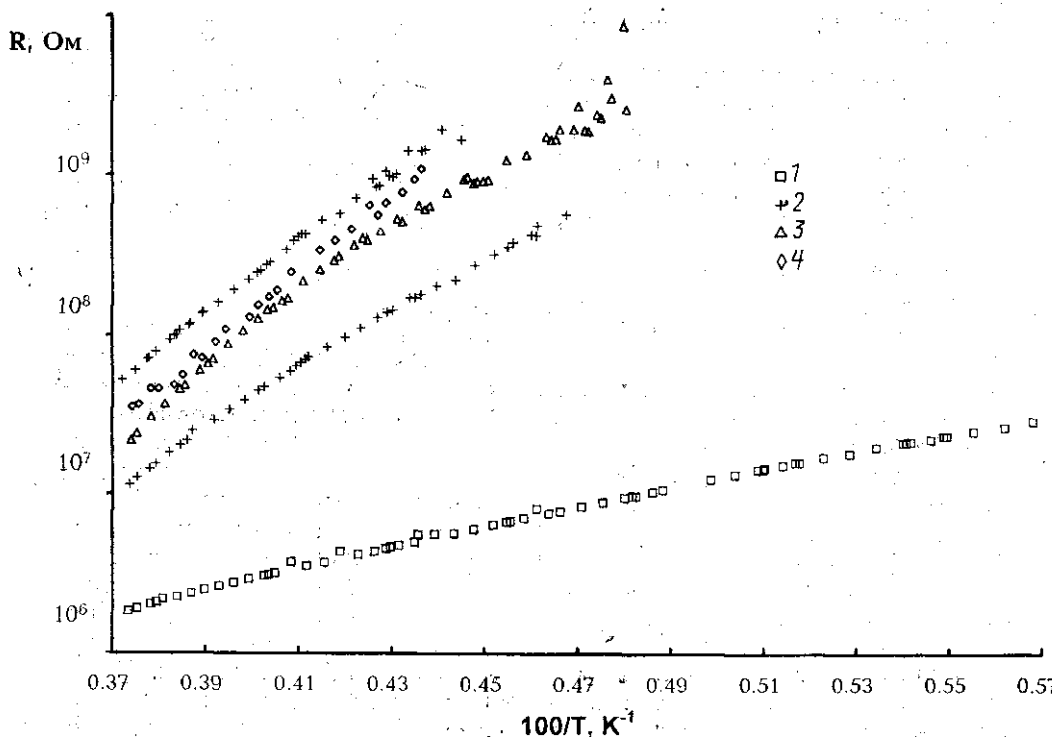


Рис. 2. Вид температурных зависимостей сопротивления образцов $\text{SnO}_2(\text{Ni})$: № 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5 (4) (см. текст)

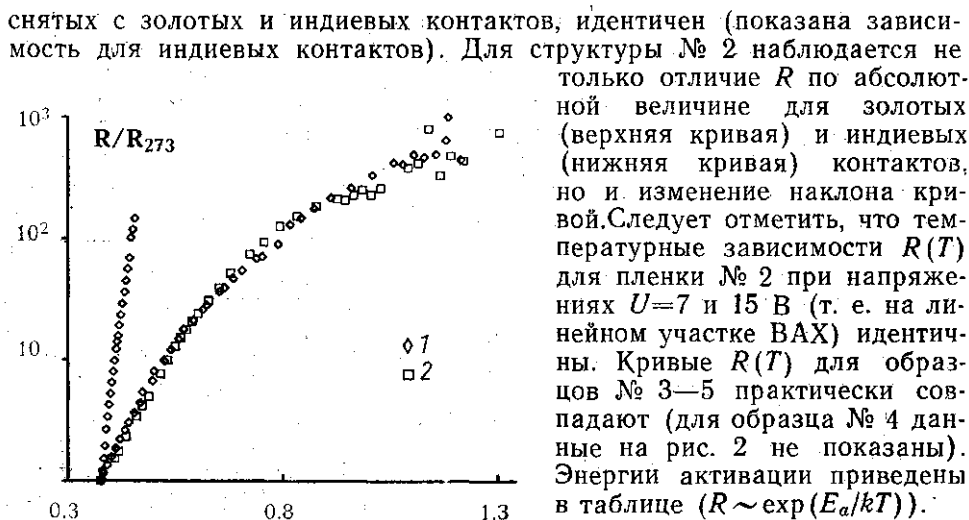


Рис. 3. Вид температурных зависимостей относительного сопротивления R/R_{273} образцов $\text{SnO}_2(\text{Cu})$: № 6 (1 — верхняя кривая — золотые контакты, $R_{273}=8,8 \cdot 10^6$ Ом; нижняя кривая — индиевые контакты, $R_{273}=1,8 \cdot 10^6$ Ом), № 7 (2 — индиевые контакты, $R_{273}=1,1 \cdot 10^7$ Ом)

снятых с золотых и индиевых контактов, идентичен (показана зависимость для индиевых контактов). Для структуры № 2 наблюдается не только отличие R по абсолютной величине для золотых (верхняя кривая) и индиевых (нижняя кривая) контактов, но и изменение наклона кривой. Следует отметить, что температурные зависимости $R(T)$ для пленки № 2 при напряжениях $U=7$ и 15 В (т. е. на линейном участке ВАХ) идентичны. Кривые $R(T)$ для образцов № 3—5 практически совпадают (для образца № 4 данные на рис. 2 не показаны). Энергии активации приведены в таблице ($R \sim \exp(E_a/kT)$).

Результаты, полученные для пленок, легированных никелем, имеют много общего с данными для образцов $\text{SnO}_2(\text{Cu})$. Ранее сообщалось о том, что зависимости сопротивления пленок $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ с разным содержанием меди, сня-

тые с золотых контактов, совпадают при $C_{Cu} > 1$ ат. % [4]. На рис. 3 представлены зависимости относительного сопротивления R/R_{273} двух пленок (№ 6, 7), синтезированных в аналогичных условиях на разных подложках (см. таблицу). (Приведены относительные значения сопротивления, так как пленки имеют разную толщину.) Кривые для пленок на разных подложках с индиевыми контактами совпадают, а зависимость, полученная для пленки № 6 с золотых контактов, характеризуется существенно большей энергией активации.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показывают, что легирование никелем, так же как и легирование медью [4], приводит к возрастанию сопротивления пленок SnO_2 . По-видимому, обе легирующие добавки, обладая акцепторным действием, компенсируют донорные вакансии кислорода, присутствие которых характерно для нелегированных пленок. В тех структурах, где содержание примеси не слишком высоко и наличие барьеров не оказывает решающего влияния на проводимость (образцы № 1, 6, 7), энергия активации E_a оказывается весьма близкой по величине к энергии ионизации вакансии кислорода [9]. В более высокоомных структурах соотносить наблюдаемую энергию активации E_a с какой-либо характерной энергией спектра SnO_2 неоправданно. По-видимому, в этих структурах определяющая роль в проводимости принадлежит процессам, связанным с наличием барьеров Шоттки. Однако установить, какие именно барьеры в каждом конкретном случае характеризует экспериментально определенное значение E_a , затруднительно в связи с уже упоминавшимися выше причинами: неоднородностью контактов, наличием утечек тока через переходный слой подложки, зернистой структурой самой пленки. Можно лишь сделать вывод о том, что при понижении уровня Ферми, обусловленном ростом степени компенсации пленки, доминирующую роль начинают играть именно процессы на барьерах. Несмотря на то что пока не удалось выяснить вклад самой пленки в фотопроводимость, обнаружение фоточувствительности у структур, используемых в качестве сенсоров, важно для определения оптимальных режимов функционирования этих датчиков. Отметим также, что, по предварительным данным, пленки, содержащие никель, оказываются избирательно чувствительными к парам этилового спирта, в отличие от $SnO_2(Cu)$, селективно чувствительных к сероводороду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schierbaum K. D., Kirner U. K., Geiger J. F., Gopel W.//Sensors and Actuators B. 1991. 4. P. 87.
2. Gopel W.//Progr. in Surf. Sci. 1985. 20. P. 9.
3. Lafauze R., Le Thiesse J. C., Pijolat C., Soustelle M.//Solid State Ionics. 1987. 12. P. 453.
4. Гаськов А. М., Рябова Л. И., Лабо М. и др.//Изв. АН, Неорганическая химия. 1996. 41, № 6. С. 989.
5. Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N.//Chem. Lett. 1991. 4. P. 575.
6. Tamaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N.//Sensors and Actuators. 1992. 9. P. 197.
7. Labeau M., Gautheron B., Celier F. et al.//J. Solid State Chemistry. 1993. 102. P. 379.
8. Labeau M., Rey P., Deschanvres J. L. et al.//Thin Solid Films. 1992. 213. P. 94.
9. Fonstad C. J., Rediker R. H.//J. Appl. Phys. 1971. 42. P. 2911.

Поступила в редакцию
05.02.96