



II Международная научно-практическая конференция
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ (SnO_2/C)_n

И.В.Бабкина, А.В.Ситников, С.Ю.Панков,
В.А.Макагонов, О.И.Ремезова, Д.Н.Мосолов,
ivbabkina@mail.ru

16-18 сентября 2020 г
Воронеж, Россия





«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Введение

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ ТОНКОПЛЕЧНОЙ СИСТЕМЫ (SnO₂/C)_n

Широкозонные оксидные полупроводники являются основными функциональными материалами для резистивных газовых сенсоров. Нанокристаллическая структура оксида является необходимым условием высокой сенсорной чувствительности оксида олова. Многослойная пленка (SnO₂/C)_n с наноразмерными толщинами слоев, где углерод имеет ограниченную растворимость в оксиде олова (до 1 ат. %), может быть хорошим объектом для создания стабильных нанокристаллических функциональных покрытий после процесса рекристаллизации образцов.



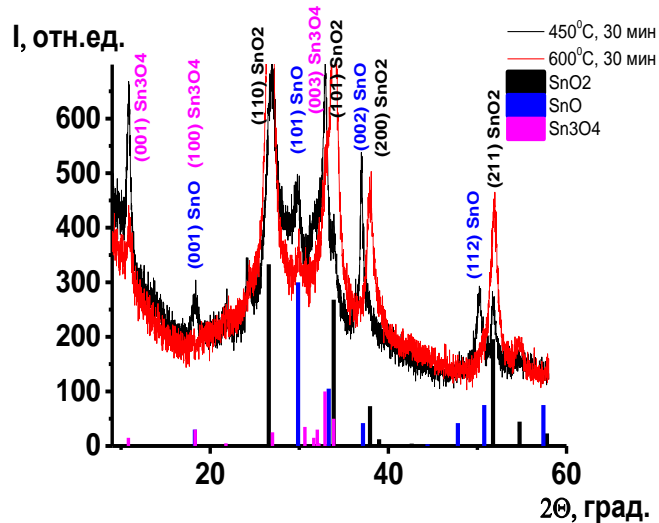
«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Методика эксперимента

Образцы для исследований получены методом ионно-лучевого распыления двух мишеней (диоксида олова и углерода) на вращающуюся подложку из монокристаллического кремния. Для равномерного изменения толщины пленки между мишенью и подложкой размещался V – образный экран. Пленка многослойной гетерогенной структуры состояла из 77 бислоев. Толщина пленки изменялась от 54 нм до 270 нм в зависимости от расположения подложки относительно мишени. Структура пленок в исходном состоянии и после отжига в вакууме в интервале температур от 300 °С до 600 °С с шагом 50 °С в течение 30 мин. изучалась методом рентгеновской дифракции в интервале двойного брегговского угла $2\theta=2^{\circ}$ - 60° .



Результаты и обсуждение



Дифрактограммы пленок $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ в исходном состоянии соответствовали рентгеноаморфной структуре. Для малоугловой рентгеновской дифракции максимумы выявлены только в пленках, которые имеют толщину h больше 0,165 мкм, что можно интерпретировать, как наличие многослойной структуры пленок. В образцах с $h=0,87$ мкм и 0,053 мкм малоуглового дифракционного максимума не наблюдалось.

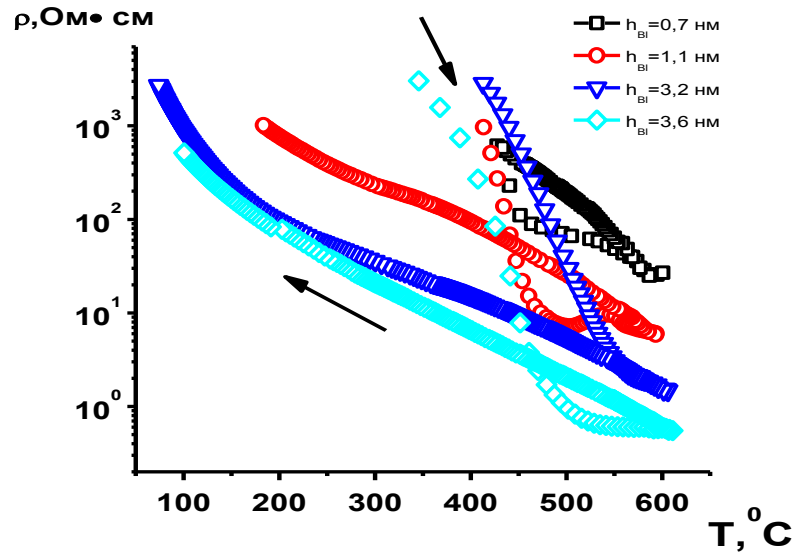
Анализ рентгеновской дифракции от образца толщиной 0,245 мкм (толщина бислоя – 3,2 нм) после термообработки показал, что процесс кристаллизации начинается при температуре 450 °C с образованием кристаллитов трех оксидов: оксиды SnO_2 и SnO имеют тетрагональную структуру и оксид Sn_3O_4 - триклинную структуру (см. рис.). При увеличении температуры отжига до 600 °C в процессе рекристаллизации уменьшается объемная доля оксидов SnO и Sn_3O_4 , тогда как фаза SnO_2 увеличивает свое весовое присутствие в пленке.

Рентгеновская дифракция от пленок $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ после термической обработки



Размер областей когерентного рассеивания от фаз SnO_2 , SnO и Sn_3O_4 пленки $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ после термической обработки			
Температура отжига, °C	Размер области когерентного рассеивания SnO_2 , нм	Размер области когерентного рассеивания SnO , нм	Размер области когерентного рассеивания Sn_3O_4 , нм
450	-	19,9	~ 10
500	7,7	6,2	-
550	10,4	<5	-
600	11,9	-	-

По размерам областей когерентного рассеивания, оцененных по максимумам дифракции, принадлежащим различным фазам, определены изменения размеров зерен различных оксидов (см. табл.). Малоугловые зависимости рентгеновской дифракции от пленок $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ с толщиной бислоя 3,2 нм, подвергнутых термообработке при различных температурах, показали, что при температуре кристаллизации многослойная структура образцов разрушается. Наиболее важным отличием многослойных структур оксида олова с прослойками углерода от гомогенных пленок является образование кристаллитов неопределенных оксидов при кристаллизации образцов. Также выявлено некоторое увеличение температуры кристаллизации с 400 °C до 450 °C в многослойных пленках. После отжига вплоть до 600 °C в системах с присутствием С наблюдается более мелкий размер кристаллитов Sn-O, что может быть связано с уменьшением скорости рекристаллизации пленки $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ из-за повышенной концентрации атомов С в межкристаллитном пространстве (отдельной углеродсодержащей фазы не выявлено).



Температурная зависимость удельного сопротивления пленки (при различной толщине бислоя $\text{SnO}_2/\text{C}_{77}$)

Пленки $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ имеют монотонную зависимость $\rho(T)$, что представлено на рисунке. При комнатной температуре величина электрического сопротивления составляла значение более 100 МОм, что является верхним пределом измерения используемой аппаратуры. Для всех исследуемых пленок характерно резкое уменьшение удельного электрического сопротивления в диапазоне температур от ~ 400 °С до 500 °С. В области температур от 550 до 600°С кривая $\rho(T)$ значительно уменьшает скорость своего изменения. Причины такого поведения температурной зависимости удельного электросопротивления были исследованы методом рентгенофазового анализа. Ход кривых $\rho(T)$ в процессе охлаждения характеризуется зависимостью $\ln(\rho(T)) \sim T$ характерной для термоактивированной проводимости в полупроводниках. Удельное электрическое сопротивление образцов после отжига увеличивается с уменьшением толщины пленки.



«Альтернативная и интеллектуальная энергетика»

Выводы

Пленки $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$, полученные послойным нанесением оксида олова и углерода, имеют аморфную структуру.

При эквивалентной толщине бислоя $h_{\text{бл}} < 2,1$ нм пленки $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ состоят из смеси аморфных фаз SnO_2 и C. С увеличением эквивалентной толщины бислоя более 2,1 нм образуется многослойная структура, состоящая из аморфных слоев SnO_2 и C. Кристаллизация системы $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ наблюдается при температуре 450°C , что несколько выше, чем для гомогенных пленок SnO_2 (400°C). В результате кристаллизации пленок $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ образуются три оксида: SnO_2 и SnO с тетрагональной структурой, и Sn_3O_4 с триклинной структурой. После отжига до 600°C в системах $(\text{SnO}_2/\text{C})_{77}$ наблюдается более мелкий размер кристаллитов оксида олова, чем в пленках SnO_2 , что может быть связано с уменьшением скорости рекристаллизации структуры пленки широкозонного полупроводника из-за повышенной концентрации атомов углерода в межкристаллическом пространстве.

После отжига при 600°C в течение 30 мин. кривые $\rho(T)$ характеризуются зависимостью $\ln(\rho(T)) \sim T$ характерной для термоактивированной проводимости в полупроводниках.



Спасибо за внимание