

УДК 537.9

## МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОЛОВА

© 2012 С. В. Рябцев, О. А. Чувенкова, А. Е. Попов, Ф. М. Чернышов,  
Н. С. Рябцева, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 11.05.2012 г.

**Аннотация.** В процессе термического окисления тонких пленок олова обнаружено немонотонное изменение их электропроводности. Предложены и обоснованы механизмы окисления, объясняющие такое поведение. Вначале на поверхности металлических кристаллитов формируется высокоомная оксидная оболочка. При температуре выше 250—300 °С включается диффузионный механизм окисления. Особенностью этого механизма является преимущественная диффузия ионов олова через оксидную оболочку к поверхности кристаллитов, где олово взаимодействует с кислородом. В результате этого процесса нарушается стехиометрия оксидной оболочки, ее электропроводность растет. Основным типом дефектов в таких пленках оксида олова являются вакансии кислорода. Дальнейшее увеличение температуры приводит к восстановлению стехиометрии пленок.

**Ключевые слова:** SnO<sub>2</sub>, окисление олова, электропроводность, оптическая спектроскопия, дефектообразование, вакансии кислорода.

### ВВЕДЕНИЕ

SnO<sub>2</sub> — полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны для монокристаллических образцов  $E_g$  — 3.6 эВ. Тонкие пленки оксида олова прозрачны в видимой и ближней УФ области и при этом могут обладать высокой электропроводностью. Такое удачное сочетание оптических и электрофизических свойств определяет достаточно широкое применение этого материала на практике. Известно, что функциональные свойства оксида обеспечиваются различной степенью его нестехиометричности по кислороду, которая зависит от технологии его получения или последующей обработки. Цель работы — установление закономерностей процесса окисления тонких пленок олова и зависимости свойств оксида от режимов окисления.

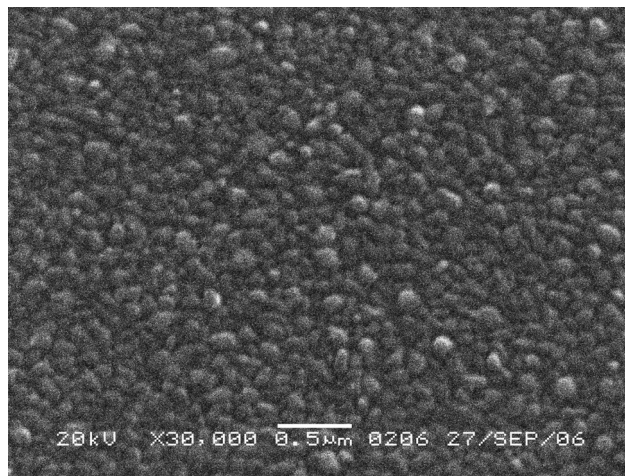
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовались пленки оксида олова, полученные путем магнетронного напыления на поликорковые (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) подложки слоя олова толщиной 30 нм и последующего его окисления на воздухе. Контроль температуры и времени окисления пленок позволяет воспроизводимо варьировать содержание кислорода в системе Sn—O. Полученные оксидные пленки имели поликристал-

лическое строение с размерами кристаллических блоков ~100 нм (рис. 1).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе окисления регистрировалось электрическое сопротивление пленок. Металлические пленки в ходе процесса окисления приобретают полупроводниковый или диэлектрический харак-



**Рис. 1.** Микрофотография образца SnO<sub>2</sub>, полученного путем окисления металлической пленки олова при 650 °С

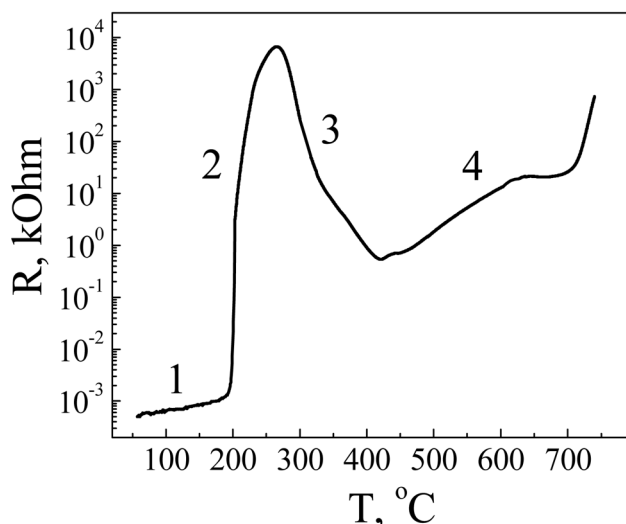


Рис. 2. Зависимость сопротивления окисляемого слоя Sn (30 нм) от температуры термообработки

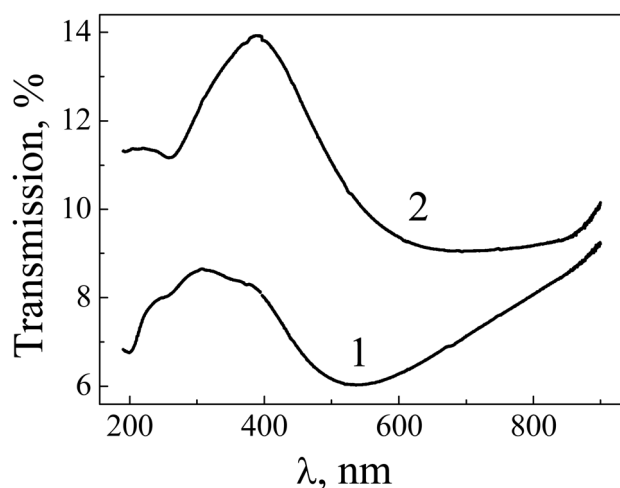


Рис. 3. Спектры пропускания тонких пленок Sn (30 нм): 1 — свежеприготовленная пленка металлического олова; 2 — пленка после 1 года хранения в атмосфере воздуха

тер, поэтому их сопротивление должно закономерно возрастать, однако в настоящей работе наблюдалось немонотонное изменение сопротивления пленок при повышении температуры (рис. 2). Такое необычное поведение пленок вызывает ряд вопросов.

Наблюдаемая закономерность (рис. 2) наиболее ярко проявляется для пленок толщиной ~30 нм. С увеличением толщины пленок немонотонность сопротивления сглаживается. Для пленок толщиной более 150 нм зависимость сопротивления от температуры окислительного отжига имеет обычный монотонный вид. Причиной этого является неоднородный по толщине состав «толстых» пленок, который нивелирует особенности резистивного поведения пленок.

При достаточно больших временах процесс окисления пленок олова происходит уже при комнатной температуре. Пленки олова толщиной 30 нм с начальным сопротивлением ~1 Ом, хранившиеся в атмосфере воздуха в течение года, приобретали сопротивление от сотен МОм до десятков ГОм. Пленки не утрачивали своего металлического блеска, но оптические спектры одной и той же полупрозрачной 30 нм пленки Sn, снятые с разницей в один год, показали различия в величине пропускания (рис. 3). Это связано с образованием на поверхности металлических кристаллитов тонкого, прозрачного слоя SnO<sub>2</sub>, доля которого увеличивается при длительной экспозиции на воздухе. Электропроводность такой системы лимитируется возникшими барьерами на границах кристаллитов.

Дальнейшие эксперименты проводились в условиях линейного подъема температуры с различными скоростями ее подъема. При высокой скорости подъема температуры пленок ~10 °С/сек. происходит резкое и необратимое возрастание сопротивления (рис. 5), которое связано с плавлением пленки и образованием капель микронного и субмикронного размера (рис. 4).

Очевидно, что в условиях быстрого подъема температуры образовавшаяся на поверхности металла оксидная оболочка имеет недостаточную толщину и прочность для удержания под ней слоя расплавленного олова, в отличие от случая рассмотренного далее.

Немонотонное изменение сопротивления окисляемых пленок было обнаружено при скоростях

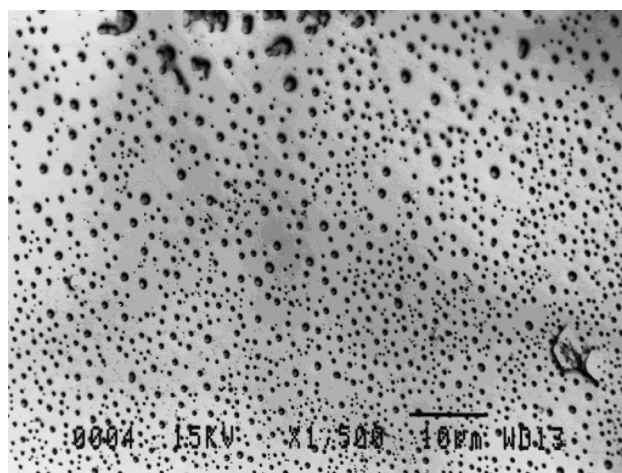
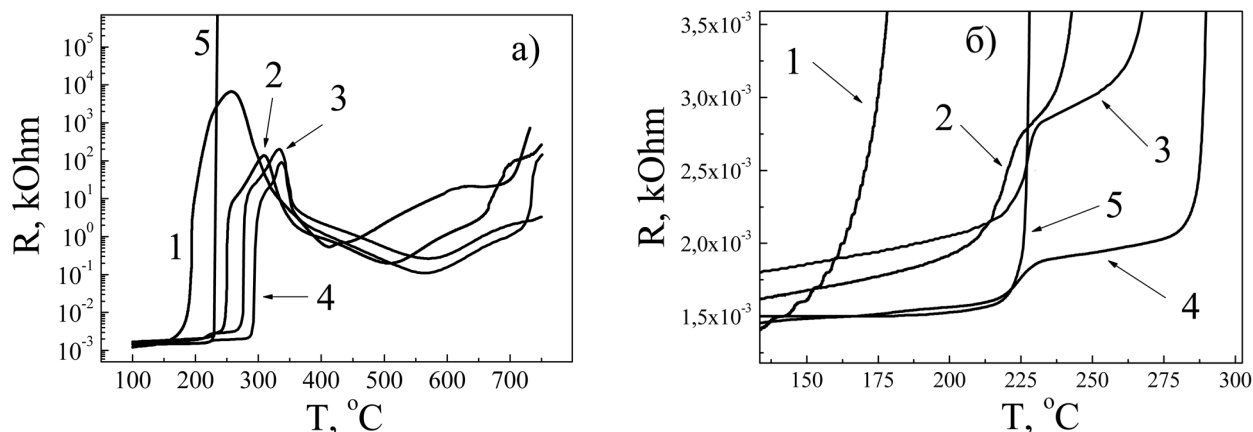


Рис. 4. РЭМ изображение пленки олова после быстрого нагрева в атмосфере воздуха



**Рис. 5.** Сопротивление пленок в зависимости от температурного режима их окисления (а): 1 — 0.004 °C; 2 — 0.1 °C; 3 — 1 °C; 4 — 3 °C; 5 — 10 °C; увеличенное изображение температурной области вблизи точки плавления олова (б) (231.9 °C)

подъема температуры 0.1, 1 и 3 °C/сек. Максимум значения сопротивления лежит в районе 300 °C. Скорость нарастания величины сопротивления пленки резко увеличивается около точки плавления олова (рис. 5а, 5б). Процесс плавления олова наблюдается по электропроводности пленки (рис. 5б) в виде ступеньки. Сдвиг температуры плавления олова в низкотемпературную область (~225 °C) относительно табличных данных ( $T_{пл.} = 231.9$  °C) может объясняться как размерным эффектом, описанным в литературе [1], так и систематической ошибкой в определении температуры подложки.

При еще меньших скоростях подъема температуры пленок (0.004 °C/сек.), происходит аналогичное немонотонное изменение сопротивления, но заметный рост сопротивления начинается ранее, чем достигается температура плавления олова (рис. 5а, 5б). Из всех образцов, представленных на графике, этот образец достигает наибольшего сопротивления в точке экстремума. Как было указано выше, еще большее сопротивление имеют пленки, окисленные при комнатной температуре. В этом случае оксидная оболочка, сформированная на металлических кристаллитах, имеет свойства близкие к диэлектрическим.

Данные по изменению сопротивления пленок олова, которые приведены на рис. 5, содержат информацию о нескольких одновременно протекающих процессах. Основными из них являются: изменение фазового состава пленок; изменение степени дефектности пленок и, следовательно, изменение характеристик межкристаллитных контактов; температурное изменение сопротивления

полупроводника в соответствии с выражением  $R(T) = 1/en_e(T) \cdot \mu_e(T)$ . Как показали специально проведенные исследования, зависимость сопротивления полупроводника от температуры несравнимо меньше, чем наблюдается в эксперименте (рис. 5), особенно это касается области температур 350—550 °C, где полупроводник имеет признаки вырождения. Таким образом, в данном случае этот фактор не имеет существенного значения.

Вернемся к анализу зависимости «сопротивление — температура», представленной на рис. 2. На характерном для этого процесса графике можно выделить 4 участка.

Первый участок определяется положительным термическим ходом сопротивления, обычным для металлической пленки.

Второй участок связан с образованием оксидной оболочки на поверхности металлических кристаллитов. Электропроводность здесь определяется межкристаллитными энергетическими барьерами.

Наибольший интерес представляет третий участок, на котором у отдельных образцов сопротивление падало до 4 порядков величины.

Вопросу окисления металлов посвящено большое количество монографий, обзоров и статей [2—7], однако данные по окислению олова в литературе практически отсутствуют.

Важно, что плотность оксидной пленки отличается от плотности олова не более чем на 10 %, т.е. не происходит ее саморазрушения из-за возникающих механических напряжений, и оксидный слой препятствует дальнейшему окислению металла [8]. Для таких металлов установленным фактом

является разграничение процесса окисления на 2 этапа: 1) начальный этап или низкотемпературное окисление; 2) диффузионный этап или высокотемпературное окисление [4—9].

Теория низкотемпературного окисления была разработана Кабрерой (Cabreza N.) и Моттом (Mott N. F.) [10, 11] и в дальнейшем была уточнена и модифицирована для конкретных систем другими авторами [5, 12, 13].

Определяющую роль на этапе низкотемпературного окисления играет электрическое поле с напряженностью до  $\sim 10^7$  В/см, которое возникает в результате хемосорбции кислорода на поверхности металла. Такое поле стимулирует массоперенос в виде катионов и анионов, а также туннелирование электронов, участвующих в процессе окисления. При достижении толщины оксидной пленки  $\sim 5$  нм напряженность поля и вероятность туннелирования электронов снижаются, и рост толщины пленки прекращается.

Дальнейший рост толщины оксидной пленки возможен только по высокотемпературному механизму, который описан Вагнером (Wagner C.) [12, 13]. Контролирующим процессом в этом случае является диффузионный процесс переноса реагентов через слой оксида, зависящий от температуры. В самом простом случае кислород должен двигаться в объем образца постепенно окисляя все более глуболежащие слои. Такой механизм характерен для металлов с большими ионными радиусами, например, висмута, свинца, лантана [5]. При окислении некоторых других металлов, напротив, ионы металлов диффундируют к поверхности и там окисляются [6, 7]. Это объясняется меньшим размером ионов металлов и меньшей энергией активации их диффузии. Сравнивая радиусы ионов кислорода и олова (ионный радиус  $O^{2-}$  — 132 пм;  $Sn^{+4}$  — 71 пм;  $Sn^{+2}$  — 93 пм) можно предположить, что окисление олова происходит за счет диффузии ионов олова из объема к поверхности. Это предположение подтверждается данными работы [14]. В ней, на основании выявленных кинетических закономерностей роста толщины оксидной пленки в процессе окисления олова, был сделан вывод об определяющей роли переноса металла к границе раздела пленки с кислородной средой.

Совместный анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, и литературных данных позволяет сделать вывод о том, что диффузия олова к поверхности кристаллитов является причиной нарушения стехиометрии ранее бездефектной оболочки, сформированной по низ-

котемпературному механизму. Резкое понижение сопротивления окисляемой пленки на участке 3 графика «сопротивление-температура» (рис. 2) определяется процессом дефектообразования. Со временем и/или при повышении температуры источник диффузионного потока металла исчерпывается, и стехиометрия поверхности кристаллитов, а затем и более глубоких областей кристаллитов, восстанавливается. Этому соответствует участок 4 рис. 2, на котором завершается процесс перехода от нестехиометрических составов —  $SnO_{2-x}$  к стехиометрическим —  $SnO_2$  с высоким сопротивлением и межкристаллитными барьерами.

Вопрос о форме, в которой реализуется нестехиометрическое состояние в  $SnO_2$ , был поставлен в работе [15]. Для  $SnO_2$  была рассмотрена возможность существования вакансий кислорода или межузельного олова. Термодинамический анализ равновесия собственных точечных дефектов в оксиде олова показал, что преобладающим типом дефектов в пределах области гомогенности  $SnO_2$ , являются дважды ионизированные вакансии кислорода. При этом надо учитывать, что между двухзарядными и однозарядными вакансиями кислорода в  $SnO_2$  имеется определенное равновесие. Однозарядные вакансии кислорода были обнаружены в оксиде олова методом ЭПР [16—18], т.к. они являются парамагнитными.

Еще одним подтверждением дефектного характера недоокисленных пленок оксида олова могут служить данные оптической спектроскопии [19].

На рис. 6 представлены спектры пропускания пленок Sn толщиной 30 нм, окисленных при 450, 550 и 750 °С. В ряду этих образцов наблюдается закономерное уменьшение интенсивности полосы поглощения с центром 340 нм, которую мы связываем с наличием вакансий кислорода в оксиде. В образце, окисленном при 750 °С, вакансии кислорода уже не обнаруживаются оптическими методами. Аналогичные особенности спектров, которые иногда встречаются и для оксидов других металлов, авторы статей [20—22] также связывают с оптически активными центрами-вакансиями кислорода.

Детали механизма дефектообразования в системе  $SnO_2$  — Sn остаются неизученными. Мы предполагаем, что на границе металл-оксид атомы олова достраивают катионную подрешетку, превращаясь в ионы  $Sn^{+2}$  и  $Sn^{+4}$ . Анионы из приграничной области кристалла переходят на поверхность для завершения внешней кристаллической плоскости, при этом на их прежнем месте образуются вакансии. Ионы  $Sn^{+2}$  диффундируют к поверх-

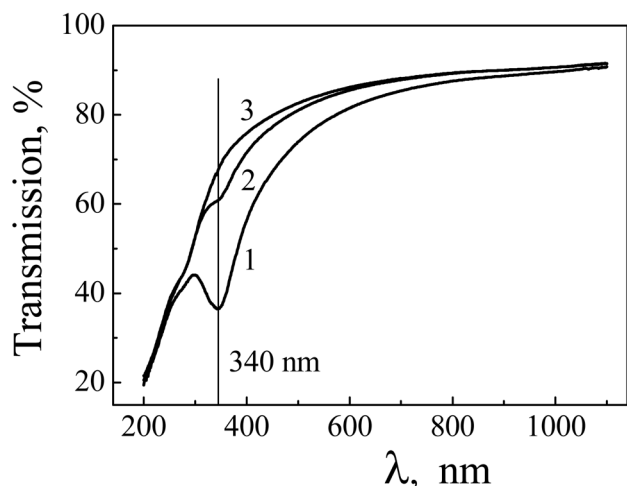


Рис. 6. Оптические спектры пропускания образцов  $\text{SnO}_{2-x}$ , окисленных при температурах: 1 — 450 °C; 2 — 550 °C; 3 — 750 °C

ности кристаллитов в соответствии с их концентрационным градиентом и там доокисляются. Подобный процесс образования анионных вакансий хорошо известен для кристаллов  $\text{NaCl}$ , обработанных в парах натрия. Избыток ионов натрия в поверхностном слое кристалла приводит к образованию вакансий хлора, которые захватывают электроны и превращаются в оптически активные F-центры.

В заключении следует упомянуть еще об одном интересном факте: пленки оксида олова, полученные с плавлением и без плавления олова во внутренней области кристаллитов (рис. 3), различаются по плотности электронных состояний в запрещенной зоне, которые обусловлены вакансиями кислорода. Методом спектроскопии электрического импеданса были обнаружены различия в электронной структуре оксида олова [19], полученного при различных режимах окисления (с плавлением олова во внутренних областях кристаллитов с оксидной оболочкой и без плавления). Можно предположить, что определяющую роль здесь также играют диффузионные процессы, скорость которых различается для жидкости и твердого тела вблизи температуры плавления, как минимум, на 3 порядка величины ( $D_{\text{жидк.}} \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{тв. тела}} \sim 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ) [23].

### ВЫВОДЫ

В ходе термического окисления тонких пленок олова обнаружена немонотонная зависимость «сопротивление-температура». Для ее объяснения предложен и обоснован литературными и собственными экспериментальными данными механизм

окисления тонких пленок олова, включающий 2 стадии: низкотемпературную стадию формирования бездефектной оболочки  $\text{SnO}_2$  на металлических кристаллитах, и стадию формирования дефектного по стехиометрии  $\text{SnO}_{2-x}$  при температурах  $\sim 350\text{—}550$  °C за счет диффузии ионов олова из внутренних областей кристаллитов к наружным. Минимальное значение сопротивления пленки при ее окислении в области  $\sim 400\text{—}550$  °C определяется именно процессом дефектообразования, причем основным типом дефектов являются вакансии кислорода. Установленные закономерности процесса окисления тонких пленок олова дают возможность управлять дефектностью оксида, что необходимо для создания материала с различными функциональными свойствами.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП (ГК 14.740.11.0599 и № 2012-1.1-12-000-2003-120).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bachels T. Güntherodt H-J., Schäfer R.* // Phys. Rev. Let. 2000. V. 85. № 6. P. 1250.
2. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара М.: Metallurgia, 1969. 318 с.
3. *Кубашевский О., Хопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1965. 428 с.
4. *Францевич И. Н., Войтович В. Ф., Лавренко В. А.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. К.: Гостехиздат, 1963. 357 с.
5. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов / Под ред. О. П. Колчина. М.: Мир, 1969. 392 с.
6. *Ховив А. М.* Лазерный метод формирования оксидных покрытий на поверхности проводящих твердых тел. (монография). Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1997. 97 с.
7. *Болтакс Б. И.* Диффузия в полупроводниках. М.: Гос. изд. Физ.-мат. литературы, 1961. 463 с.
8. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИИЛ, ч. 1. 1962. 414 с.
9. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузии и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: ИИЛ, 1975. 396 с.
10. *Cabrera N., Mott N. F.* // Rep. Progr. Phys. 1948. V. 12. P. 163.
11. *Cabrera N.* Semiconductor Surface Physics. Penn. Univ Press., 1957. P. 332.
12. *Wagner C.* // Corrosion and Material Protect. 1948. V.5. № 5. P. 9.
13. *Wagner C.* // Science. 1973. V. 13. P. 23.
14. *Ховив А. М., Логачева В. А., Новикова О. В.* // Вестник ВГУ, Сер. Химия. Биология. Фармация. 2004. № 1. С. 101—106.
15. *Богданов К. П., Дмитров Д. П., Луцкая О. Ф. и др.* // ФТП. 1998. Т. 32. № 10. 1158 с.

16. *Liu Y., Zhu W., Tan O.K., et al.* // Mat. Sci. 1996. № 7. P. 279.
17. *Das S., Kar S., Chaudhuri S.* // J. Appl. Phys. 2006. № 99. P. 114303.
18. *Popescu D. A., Herrmann J.-M., Ensuque A., et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys., 2001. № 3. P. 2522.
19. *Рябцев С. В.* Дисс.... д. ф-м.н. Воронеж, 2011. 273 с.
20. *Alves H., Pfisterer D., Romanov N.G., et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2003. № 340—342. P. 201.
21. *Вайнштейн И. А., Кортов В. С.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 7. 1223 с.
22. *Ang C., Yu Z., Cross L. E.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 1. P. 228.
23. *Бокштейн Б. С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 250 с.

*Рябцев С. В.* — к.ф-мат.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

*Чувенкова О. А.* — к.ф-мат.н., Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Попов А. Е.* — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Чернышов Ф. М.* — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Рябцева Н. С.* — студентка, Воронежский государственный университет; e-mail: RNS77@yandex.ru

*Домашевская Э. П.* — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный университет; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Ryabtsev S. V.* — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

*Chuvenkova O. A.* — PhD (Phys.-Math.), Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Popov A. E.* — postgraduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Chernyshov F. M.* — postgraduate student, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Ryabtseva N. S.* — student, Voronezh State University; e-mail: RNS77@yandex.ru

*Domashevskaya E. P.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru