

УДК 539.2

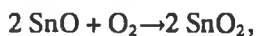
В. М. АНИЩИК, Л. И. КОНЮШКО, В. А. ЯРМОЛОВИЧ,
Д. А. ГОРБАЧЕВСКИЙ, Т. Г. ГЕРАСИМОВА

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

Using X-ray analysis the structure of tin oxide films was studied, as well as the change of electrical resistivity during thermal treatment.

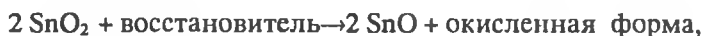
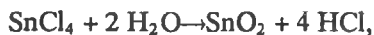
В последнее время пристальное внимание исследователей привлекают пленки диоксида олова (SnO_2), которые применяются как проводящие прозрачные покрытия для отвода в анодную цепь электронов с люминесцентного экрана и внутренних поверхностей стеклянных оболочек электровакуумных приборов, в качестве чувствительных элементов газочувствительных датчиков, в микроэлектронике для изготовления терморезисторов и резистивных проводников, а также в солнечных и фотоэлектрических преобразователях энергии и т. д. Применение SnO_2 в столь разных областях объясняется уникальным сочетанием оптических и электрофизических свойств пленок и достаточно простыми способами их изготовления, которые все время модернизируются.

Можно выделить четыре базовых способа получения пленок диоксида олова, каждый из которых имеет несколько модификаций. В основе первого лежат процессы пиролиза. Пленки получаются при испарении паров галоидных соединений вещества, в частности хлористого олова, которые конденсируются на поверхность подогретой до $450\text{--}480^\circ\text{C}$ подложки. При этом:



Образующаяся пленка состоит из диоксида олова, в которой равномерно распределены электропроводящие включения примеси окиси олова и элементарного олова в количестве $0,01\text{--}0,001\%$.

Суть второго способа заключается в нанесении с помощью пульверизатора или иным способом холодного раствора хлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на разогретую подложку. При этом происходят процессы гидролиза хлористого олова с образованием пленки, содержащей диоксид олова, окись олова и элементарное олово. Реакция происходит в присутствии восстановителя:



Восстановителем обычно служит спирт, ацетон, фенилгидразин и др.

Применяется также способ конденсации металлического олова на подложку в вакуумной камере с последующим его окислением. Если при

температуре от 200 °С до 380 °С окись олова и элементарное олово окисляются до SnO_2 ($2 \text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SnO}_2$; $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$), то при температуре выше 380 °С дополнительно идет распад окиси олова: $2 \text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$ [1]. В этом случае пленки обычно характеризуются высоким удельным электросопротивлением.

Четвертый способ заключается в погружении подложки в раствор пленкообразующего вещества с дальнейшей термообработкой.

Следует заметить, что применение разновидностей указанных способов, например напыление пленок с одновременной имплантацией кислородом [2], позволяет в широких пределах варьировать структуру пленок, концентрации легирующих примесей, а следовательно, ее проводимость и другие свойства. Появились сообщения и о получении эпитаксиальных пленок диоксида олова [3].

В данной работе исследовались структура и электрофизические свойства пленок диоксида олова на подложке из ситалла марки СТ-50-1. Пленки изготавливались путем нанесения холодного водного раствора пленкообразующего вещества [4] на подложку, которая вращалась в центрифуге со скоростью 3000 об/мин. Для кристаллизации образец помещался в печь с температурой 300 °С на 30 мин. Полученные таким образом пленки имели желтоватый оттенок и мелкодисперсную, поликристаллическую структуру. С целью изучения воздействия температуры проводился отжиг пленок в течение 30 мин при 350, 400, 450 °С с дальнейшим их быстрым охлаждением на воздухе (т. е. термообработка типа «мягкой закалки»). При этом наблюдалось частичное почернение пленок, увеличивающееся с ростом температуры термообработки, что характерно для присутствия фазы SnO.

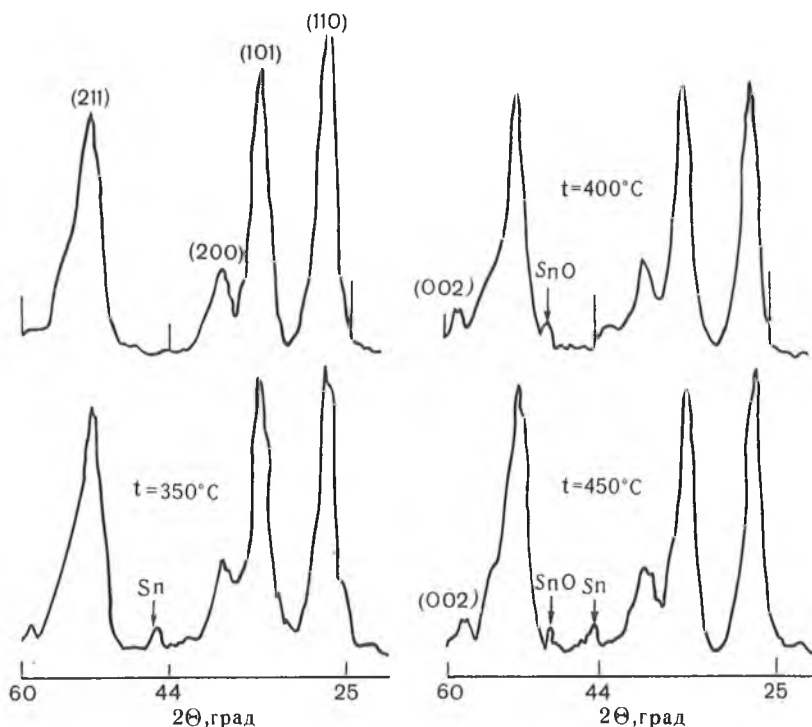


Рис. 1. Рентгенограммы исходной пленки SnO_2 и пленки после термообработки, полученные при фокусировке по Бреггу—Брентано

На рис. 1 представлен участок рентгенограмм пленок до и после термообработок. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-2 в медном излучении при фокусировке по Бреггу — Брентано.

На рентгенограммах видны рефлексы (110), (101), (200) и (211), что совпадает с данными [5]. Термообработка приводит к появлению реф-

лекса (002), интенсивность которого возрастает с ростом температуры закалки, что может быть связано с протеканием в пленках рекристаллизационных процессов.

Качественный фазовый анализ показывает, что в пленках SnO_2 , подвергнутых охлаждению с 350°C , присутствуют включения элементарного олова, которые не успели окислиться до SnO_2 , а в пленках, охлажденных с 400°C , обнаруживается фаза SnO . Поскольку, как показано в [1], при температурах выше 400°C интенсивно идет распад окиси олова ($2\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$), охлаждение от 450°C приводит к возникновению фаз SnO и Sn .

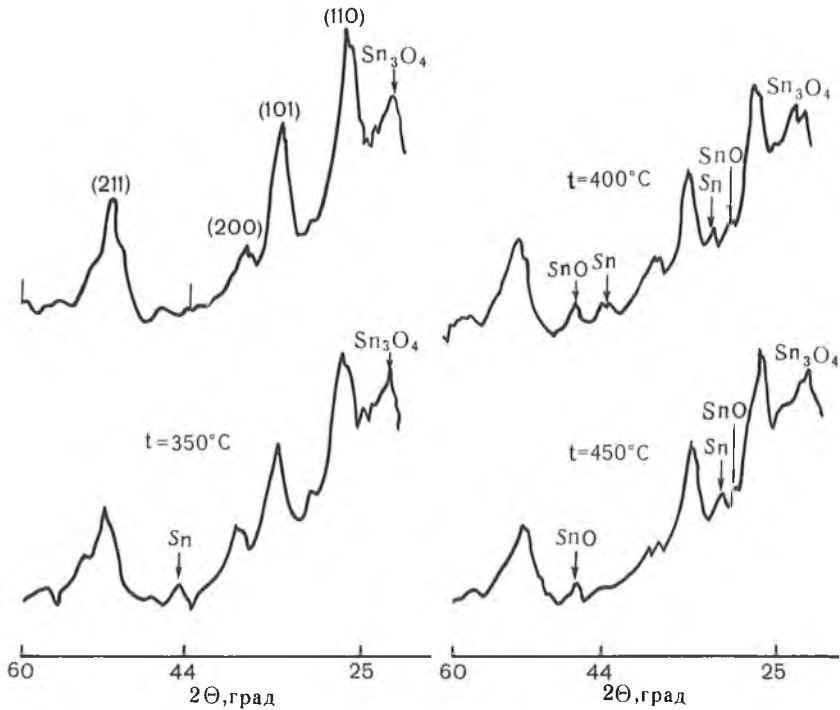


Рис. 2. Рентгенограммы исходной пленки SnO_2 и пленки после термообработок, полученные в условиях скольжения рентгеновского пучка под углом $\alpha = 3^\circ$ к поверхности пленки

Для исследования приповерхностных слоев пленок дифрактограммы снимались при падении первичного пучка рентгеновских лучей под углами $\alpha = 1^\circ, 3^\circ$ (метод скользящего пучка). На рис. 2 представлены рентгенограммы пленок при $\alpha = 3^\circ$. Глубина проникновения рентгеновского излучения в этом случае не превышает $0,4 \mu\text{м}$. На рисунке видно появление рефлекса, соответствующего Sn_3O_4 , что согласуется с [2]. Эта фаза устойчива и сохраняется при термообработках ($350\text{--}500^\circ\text{C}$). Отсутствие этой фазы при съемках с фокусировкой по Бреггу — Брентано объясняется ее расположением в поверхностных слоях пленки. Охлаждение образцов от температур $400, 450^\circ\text{C}$ приводит к «замораживанию» на поверхности пленок фаз элементарного олова и его окиси, так как Sn и SnO не успевают окислиться до SnO_2 .

Следует отметить, что структура приповерхностного слоя метастабильна. При повышении температуры пленок до 500°C и последующем охлаждении на рентгенограммах наблюдались следующие изменения: исчезали рефлексы решеток Sn и SnO и возвращался к исходному цвет. Различие в рентгенограммах исходных пленок и отожженных с медленным охлаждением только в наличии отражений от плоскости (002), т. е. за время отжига произошли необратимые процессы рекристаллизации.

Из рис. 3, на котором представлено изменение логарифма электропроводности исходной пленки R от температуры t в условиях двух

циклов квазистатических процессов нагревания и охлаждения, следует, что электросопротивление обладает значительным гистерезисом. На первом этапе (приблизительно до 240 °С) изменения R полностью обратимы, что указывает на отсутствие взаимодействия пленки с кислородом. Это хорошо согласуется с диаграммой реакций в системе $\text{SnO}_2\text{—SnO—Sn}$ [1]. Уменьшение электросопротивления с ростом температуры на этом этапе может быть обусловлено увеличением концентрации носителей заряда вследствие их перехода с примесных уровней в зону проводимости. Энергия активации по величине сильно различается (по данным разных авторов) вследствие различной технологии и качества изготовления пленок и по порядку величины составляет сотые доли электрон-вольта [1].

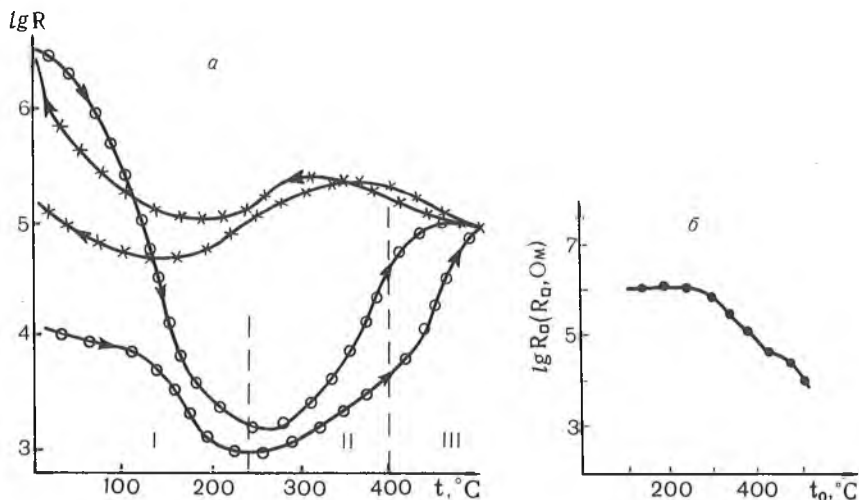


Рис. 3. Изменение логарифма электросопротивления пленок от: а — температуры (о — нагрев, х — охлаждение); б — температуры термообработки t_0

Дальнейшее увеличение температуры приводит к необратимым изменениям R . Условно можно выделить температурный интервал $240^\circ\text{C} \leq t \leq 400^\circ\text{C}$, в котором электросопротивление при нагреве переходит от минимума к увеличению. Рост электросопротивления в основном обусловлен характером реакций в системе $\text{SnO}_2\text{—SnO—Sn}$, поскольку идет окисление Sn и SnO до SnO_2 , т. е. $2\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$, и $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$. Отметим, что стехиометрические пленки SnO_2 обладают большой величиной удельного электросопротивления и перенос заряда в них осуществляется по кислородным вакансиям [1]. Еще одним фактором, вносящим вклад в изменение электросопротивления в этом интервале температур, являются рекристаллизационные процессы, что подтверждается появлением кристаллитов, дающих отражение от плоскости (002). На третьем этапе (в области температур $t > 400^\circ\text{C}$) конкурируют два процесса, один из которых приводит к росту электросопротивления вследствие химических реакций, описанных на втором этапе, а другой стремится его уменьшить вследствие распада окиси олова: $2\text{SnO} \rightarrow \text{Sn} + \text{SnO}_2$ [1], происходящего при температуре выше 400°C . Следует отметить, что значительное возрастание электросопротивления после медленной циклической обработки указывает на большую стехиометричность пленок SnO_2 по сравнению с исходным состоянием.

На рис. 3 представлены значения электросопротивления квадрата пленки в зависимости от температуры термообработки t_0 (в данном случае при каждой температуре образцы перед охлаждением выдерживались в течение 20 мин). Уменьшение величины электросопротивления с ростом температуры термообработки обусловлено в основном наличием проводящих фаз Sn и SnO. Эта зависимость коррелирует с данными рентгенофазового анализа (см. рис. 1, 2). Следует отметить, что уменьшение величины электросопротивления при $t_0 > 450^\circ\text{C}$ свидетельствует

о «замораживании» фаз Sn и SnO в процессе охлаждения. Вообще говоря, поскольку процесс быстрого охлаждения после отжига является термодинамически неравновесным, то строгое использование диаграммы реакций в системах SnO₂—SnO—Sn от температуры является не совсем корректным, так как эти реакции построены для термодинамически равновесного процесса. Замедление темпа уменьшения электросопротивления в области температур $t_0 \sim 400$ °С, вероятно, обусловлено включением нового механизма, связанного с распадом окиси олова на элементарное олово и SnO₂.

1. Кузнецов А. Я. // Физика твердого тела. 1960. Т. 11. Вып. 1. С. 3.
2. Ram Lab, Rajni Grover, Vispule R. D. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 206. № 1—2. P. 88.
3. Semancix S., Cavicchi R. F. // Ibid. 1991. V. 206. № 1—2. P. 81.
4. Пат. 1809846 СССР // Бюл. № 14. 1993.
5. Sapon G., Rup R., Mansingh A. // Thin Solid Films. 1990. V. 190. № 2. P. 287.

Поступила в редакцию 18.04.94.

УДК 621.318:538.26

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ

ДИСКРЕТНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ УГЛА ПОВОРОТА

The design of discrete angular transducer, stable to the axis displacements of rotor, is described. A study of the magnetic field in working clearance is conducted and its parameters are determined.

При автоматизации и оснащении робототехнических комплексов необходимы разнообразные преобразователи механических величин. В данной работе рассмотрен преобразователь угла поворота на основе эффекта Холла, позволяющий задавать дискретные угловые перемещения, и который может быть успешно применен в различных узлах транспортных средств [1].

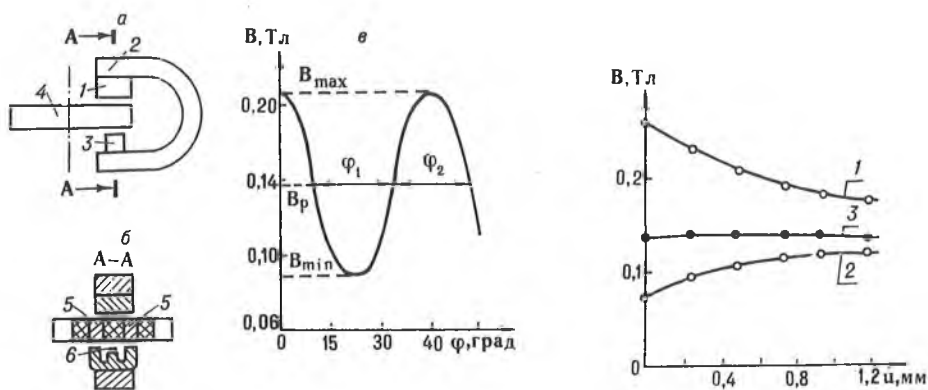


Рис. 1. Схема преобразователя вращения (а), его сечение по А—А (б) и изменение индукции магнитного поля при вращении ротора (в)

Рис. 2. Зависимости B_{\max} (1), B_{\min} (2) и B_p (3) от величины зазора u

Дискретный преобразователь угла поворота, схема и сечение по А—А которого приведены на рис. 1 (а, б), состоит из магнитной системы и датчика Холла. Магнитная система устройства включает постоянный магнит 1, магнитопровод 2, Ш-образный концентратор 3 и ротор 4 с ферромагнитными стержнями 5. Постоянный самарий-кобальтовый магнит имеет форму цилиндра, диаметр и высота которого равны 10 и 6 мм соответственно. Магнитопровод и Ш-образный концентратор изготовлены из технического железа. Концентратор имеет три выступа, между которыми находятся два зазора по 2 мм. Ротор, изготовленный из неферромагнитного материала, содержит ферромагнитные стержни в