

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦЕЗИЙВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

Б.М. Хуболов¹, В.П. Подлинов²

¹ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ), Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173;

²ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский федеральный университет (СКФУ), Россия, 355029, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2
e-mail: boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

STUDY OF THERMAL DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY OF CESIUMTUNGSTEN BRONZES' AMORPHOUS THIN FILMS

B.M. Khubolov¹, V.P. Podlinov²

¹Federal State Budget-funded Educational Institution of Higher Education "Kabardino-Balkarian State University n.a. Kh.M. Berbekov (KBSU)",
173 Chernyshevskogo str., Nalchik, 360004 Russia;

²Federal State Budget-funded Educational Institution of Higher Education "North-Caucasus Federal University (NCFU)",
2 Kulakova str., Stavropol, 355029 Russia
e-mail: boris_khubolov@rambler.ru, boris_khubolov@mail.ru

Исследована температурная зависимость проводимости на постоянном и переменном токах аморфных тонких пленок цезийвольфрамовых бронз гексагональной структуры, полученных методом вакуумной конденсации на стеклянные и ситталовые подложки, термостатированные при трех, представляющих технологический интерес, значениях температуры: 373К, 473К и 573К. Рассмотрены возможные механизмы переноса.

The temperature dependence of the conductivity on direct and alternating currents of amorphous thin films of cesium-tungsten bronzes with hexagonal structure obtained via the vacuum condensation method on glass and sittal substrates, thermostated at three temperatures of 373K, 473K and 573K, which are of technological interest, has been studied. Possible mechanisms of transport have been considered.

Введение

Исследование температурной зависимости проводимости в аморфных тонких пленках цезийвольфрамовой бронзы представляет большой интерес как в фундаментальном, так и в прикладном плане при реализации данного проекта по следующим причинам:

- наряду с другими оксидами переходных металлов (WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 и др.) сложные оксиды вольфрама образуют группу фото- и электроактивных материалов, находящихся применение в устройствах записи и обработки информации;
- требования к воспроизводимости параметров подобных систем определяют необходимость широких исследований механизмов переноса в них;
- измерения электропроводности в зависимости от температуры аморфных тонких пленок (α -ТП) оксидов переходных металлов, к которым относятся бронзы, является важным источником экспериментальных фактов об аморфных материалах.

Измерения температурной зависимости проводимости в монокристаллах и в аморфных тонких пленках оксида вольфрама WO_3 и оксидных вольфрамовых бронз M_xWO_3 ($M=Li, Na, K, \dots$ $0 < x < 1$) немногочисленны и достаточно противоречивы. Так, в работе [1] измерения для номинально стехиометрических монокристаллов WO_3 выполнены в температурном интервале 130÷330К. Наблюдавшиеся при этом два скачка проводимости авторы связывают с двумя

фазовыми переходами, указывая на металлический характер проводимости при $T \geq 300\text{K}$. В работе [2] приведены данные по температурной зависимости проводимости в стехиометрических монокристаллах WO_3 , допированных примесями Na, K, Ti, V, Nb, Ta, полученные на постоянном и переменном токах в диапазоне частот 50 Гц ÷ 10 МГц в интервале температур 130 ÷ 300К.

Интересна и достаточно обоснована попытка авторов [3] объяснить экспериментальные кривые в рамках модели переноса по локализованным состояниям вблизи зоны проводимости. Температурная зависимость проводимости в аморфных тонких пленках WO_3 интерпретировалась на основе теории протекания [4], прыжковой проводимости [5], активизационной проводимости, переходящей в термически облегченное туннелирование [6].

Однако, нам представлялось обоснованным провести измерение температурной зависимости проводимости в аморфных тонких пленках цезийвольфрамовых бронз (α -ТП ЦВБ) в том температурном интервале, который является “рабочим” как в процессе получения пленок, так и в процессе эксплуатации, т.е. в интервале 300 ÷ 700К. Так как аморфные пленки оксидов при нагреве интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, то в первом цикле измерений нами была выбрана восстановительная атмосфера – вакуум.

Эксперимент и полученные результаты

ТП ЦВБ получали методом вакуумной конденсации на ситталовые подложки с предварительно нанесенными золотыми контактами. При конденсации подложки термостатировались при трех температурах: 373К, 473К, 573К. Испарение проводилось из молибденового испарителя прямого нагрева при дискретном испарении порошка монокристаллов (размер частиц 50 ÷ 120 мкм) исходной кристаллической бронзы. Конденсация производилась в остаточной восстановительной атмосфере при давлении $1 \div 5 \times 10^{-5}$ Торр после тщательной термической и ионной очистки камеры, испарителя и подложек.

Полученные пленки имели толщину $\sim 0.2 \div 0.6$ мкм и были по данным ДМЭ-анализа аморфны; РФА-граммы указывали на некоторую степень текстурированности этих пленок, а визуальное и фото- наблюдения на сканирующем электронном микроскопе давали изображение столбчатых кристаллитов, растущих перпендикулярно подложке, с сечением от 10Å до 500Å в зависимости от температуры подложки.

Так как в данном цикле измерений нас интересовали не абсолютные величины проводимости, а качественный вид кривой температурной зависимости проводимости, мы сочли возможным применить двухзондовый метод. Для исключения влияния кислорода и водяных паров атмосферы измерения проводились в той же вакуумной камере и в той же восстановительной атмосфере, в которой производилась конденсация α -ТП, сразу после остывания конденсированных образцов до температуры 300К. Контакт обеспечивался напыленными на подложку площадками из золота (99,99%) с нормированными геометрическими размерами и золотыми прижимными контактами к ним. Подобная схема позволяла избежать сложности при создании контакта со стороны свободной поверхности пленки, но в то же время позволяла измерять лишь поперечную (т.е. вдоль границы подложка/тонкая пленка) проводимость в тонкопленочных аморфных образцах. Нагрев производился кондуктивно со стабилизацией температуры через каждые 10К в точках измерения. Измерение проводимости осуществлялось одновременно на постоянном и переменном (частотой 10^4 Гц) токах с использованием измерительного моста Р-5058. Измерения проводились в процессе нагрева образцов от 300К до 700К и последующего их остывания до 300К.

Кривые изменения электропроводности с температурой сложны и представляют собой совокупность прямолинейных и криволинейных отрезков в координатах $\lg \sigma - 10^3/T$. На рис. 1А представлены кривые температурной зависимости электропроводности тонких пленок, конденсированных при температуре подложки $T_{\text{подл}} = 373\text{K}$. Температурная зависимость электропроводности пленки, снятая на постоянном токе, имеет активационный характер во всем температурном интервале. Свеженапыленная тонкая пленка имела следующие значения электропроводности на постоянном и переменном токах:

$$\sigma_{\text{п}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, \quad \sigma_{\text{в}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}.$$

Кривые температурной зависимости электропроводности тонких пленок, конденсированных при $T_{\text{подл}} = 473\text{K}$, представлены на рис. 1Б. На обеих кривых $\sigma(10^3/T)$, полученных на постоянном и переменном токах и сливающихся при температурах нагрева выше 500-510К, имеются два прямолинейных участка с близкими по величине энергиями активации.

Электропроводность свеженанесенной пленки на постоянном и переменном токах имела следующие значения:

$$\sigma_{\sim} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}, \sigma_{=} = 5.3 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Температурная зависимость электропроводности тонких пленок, конденсированных при $T_{подл} = 573\text{К}$, приведена на рис. 1В. Характер этих кривых тот же, отличия имеются в начальных значениях электропроводности, энергиях активации и наличии больших интервалов нелинейности в координатах $(\lg \sigma - 10^3/T)$. Величины проводимости на постоянном и переменном токах для этих пленок следующие:

$$\sigma_{=} = 4.1 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}, \sigma_{\sim} = 2.3 \times 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

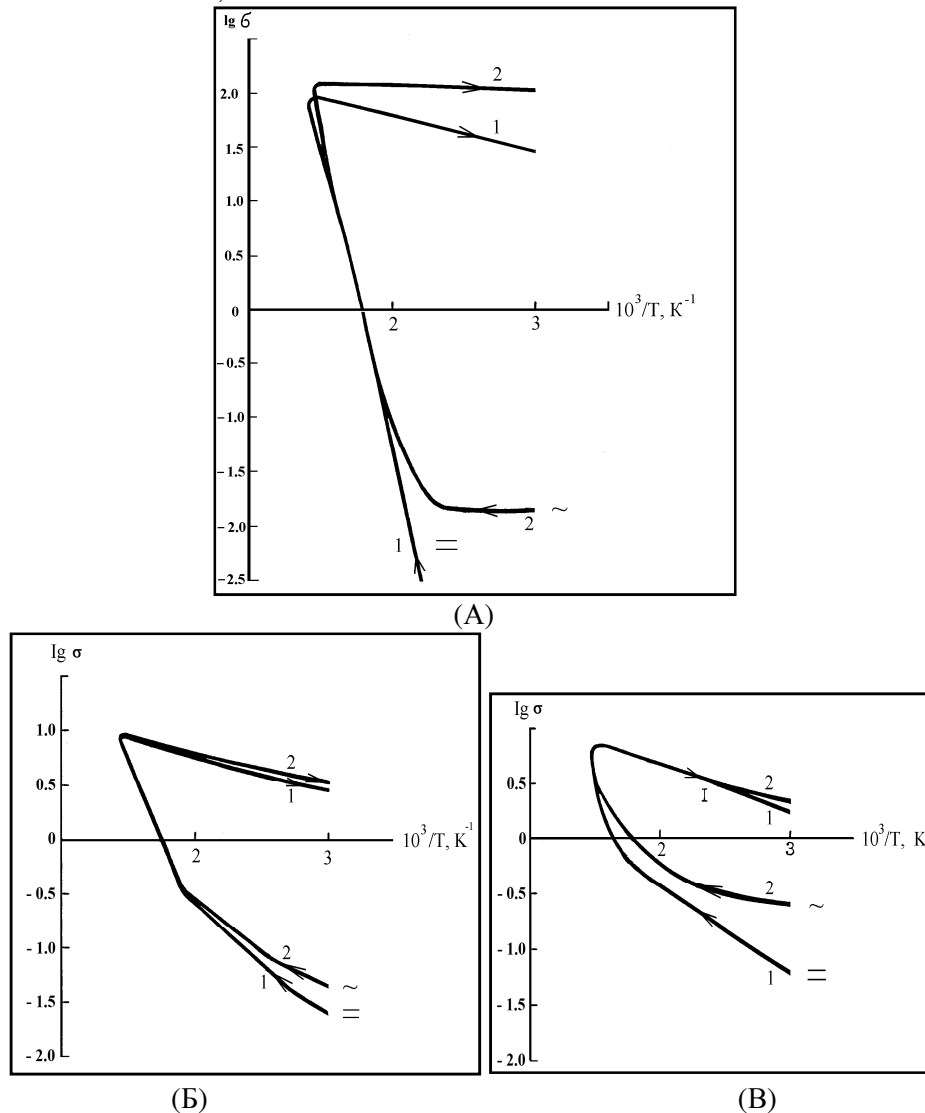


Рис. 1 - Температурные зависимости проводимости ТП ЦВБ состава $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_3$, конденсированные при: $T_{подл} =$ (А) 373К, (Б) 473К и 573К (В). 1 – измерения на постоянном токе в процессе нагрева до 693 К. 2 – Измерения на переменном токе в процессе нагрева до 693 К

Факт, что экспериментальные графики зависимости $\lg \sigma$ от $10^3/T$ в неупорядоченных материалах хорошо совпадают с прямой в исследуемых интервалах температур и, следовательно, могут быть описаны уравнением вида $\sigma = S \exp(-E/kT)$, впервые был отмечен в работах Б.Т. Коломийца и Венгеля Т.И. [7,8], а так же Дж. Штуке [9,10].

В общем случае, в аморфном полупроводнике или изоляторе можно ожидать три составляющие проводимости $\sigma = C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT) + C_3 \exp(-E_3/kT)$, соответствующие трем механизмам проводимости, которые принято рассматривать, следуя Моттовской модели [11] плотности состояний и подвижности в некристаллических материалах:

а) проводимости σ_{\sim} и $\sigma_{=}$ (на переменном и постоянном токах), связанные с носителями, которые возбуждаются в нелокализованные (распространенные) состояния;

б) проводимости σ_{\sim} и $\sigma_{=}$, связанные с носителями, которые возбуждаются в локализованные состояния на краях зон;

в) проводимости σ_{\approx} и σ_{\sim} , связанные с носителями, которые совершают перескоки или туннелируют между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми.

Так же общепринято модельное представление аморфной структуры поликристаллом с последовательно уменьшающимся размером зерна. Такое представление находит и экспериментальное подтверждение: аморфные, по данным ДМЭ-анализа, тонкие пленки ЦВБ имеют, по данным РФА-анализа, ту или иную степень текстурированности, что однозначно указывает на наличие кристаллитов, размеры которых колеблются от 10\AA до 500\AA и более, в зависимости от температурных условий конденсации пленок.

Очевидно, что на всех стадиях этого мысленного эксперимента сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы [12]. Первая представлена кристаллитами, вторая – межкристаллитными (МКГ), или межзеренными (МЗГ), или межфазными границами (МФГ). Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что электрические свойства аморфных и поликристаллических материалов зависят от МФГ в них. Именно поэтому при рассмотрении процессов переноса в аморфных материалах необходимо рассмотрение, кроме указанных выше трех механизмов проводимости, еще и механизма сквозной проводимости, сопровождающейся классическими переходами через потенциальные барьеры на МФГ.

По данным многих исследователей межкристаллитные потенциальные барьеры (МПБ) в оксидных некристаллических материалах обусловлены в основном различными формами хемосорбции кислорода. Вид кривых температурной зависимости проводимости на постоянном (σ_{\sim}) и переменном (σ_{\approx}) токах, полученных нами, может однозначно определяться во многом двумя формами хемосорбированного кислорода: низкотемпературной O_2^- , устойчивой при температурах $T \leq 448\text{K}$, и высокотемпературной O^- , устойчивой при температурах $448\text{K} \leq T \leq 558\text{K}$ [13].

Именно энергетический спектр хемосорбционных поверхностных состояний (ПС), его чувствительность к электрическому полю, по нашему мнению, является и общим, и первым определяющим фактором в нелинейных электронных и оптоэлектронных приборах на основе оксидов переходных металлов, в том числе и в наших тонких пленках, т.к. и процессы электронного переноса, и процессы заселения электронных состояний как в объеме, так и на поверхности электрохромного материала полностью определяются динамикой изменения этого энергетического спектра ПС.

Рассчитанное нами значение энергии активации процесса проводимости на переменном и постоянном токах для α -ТП $Cs_{0.3}WO_3$ (рис. 1F), конденсированных при температуре подложки 373K, равно 0.48 эВ. Эта энергия близка к энергии перехода иона O^- в активированное состояние, предшествующее десорбции, приводимой в работе [13] для процессов адсорбции кислорода на поверхности полупроводников *n*-типа: ZnO, TiO_2 и V_2O_5 .

Достаточно убедительным свидетельством наличия лишь одной формы хемосорбированного на МКГ кислорода, высокотемпературной O^- , могут служить и результаты проведенных нами оценочных измерений ЭПР. Характерный для ионов O_2^- триплет резонансных пиков в наших измерениях не наблюдался. Энергии активации для α -ТП, полученных при температурах подложки 473K и 573K (рис. 1Б и 1В), на порядок меньше и, следовательно, механизмы переноса имеют другую природу, уже не связанную с преодолением межкристаллитных потенциальных барьеров (МПБ).

На этих пленках не наблюдается и металлическая проводимость объема кристаллитов, четко прослеженная на α -ТП, конденсированных на подложки с температурой 373K. Можно было бы предположить, что металлическая проводимость обусловлена большой концентрацией Cs в структурных туннелях вольфрамoxidного остова, т.к. по данным многих авторов при $x \sim 0.25$ происходит переход от активационной к металлической проводимости. Как известно, такой переход может быть либо переходом Андерсона, либо переходом Мотта, либо переходом Лифшица.

Природа такого перехода широко обсуждалась, но детальный механизм явления не ясен до сих пор. При более высоких температурах подложки, вследствие более интенсивных процессов реиспарения Cs с поверхности конденсации, возможно уменьшение концентрации периодически расположенных в вольфрамoxidном остове атомов цезия, образующих узкую примесную зону, расщепленную на занятую и пустую подзоны вследствие электрон-электронного взаимодействия, приводящее к переходу Мотта металл – диэлектрик. Однако мы не имеем данных о нарушении химического состава α -ТП $Cs_{0.3}WO_3$ при вакуумной конденсации из исходного материала того же состава на подложки, термостатированные при различных температурах.

Выводы

Измерения температурной зависимости проводимости в α -ТП ЦВБ, выполненные в условиях, близких к условиям изготовления этих пленок, позволяют нам сделать следующие три вывода:

- в процессах электронного переноса в подобных аморфных тонкопленочных системах существенную роль играют поверхностные состояния хемосорбционной природы, в частности, кислорода в высокотемпературной форме хемосорбции O^- с энергией активации процесса инжекции электрона с поверхностных состояний в объеме тонкой пленки ~ 0.48 эВ;
- механизм снятия металлической проводимости при нагреве в вакууме α -ТП ЦВБ, конденсированных на подложки с температурой ~ 373 К, по нашему мнению, является квазиклассическим приближением перехода Андерсона. Что касается механизма снятия металлической проводимости в α -ТП ЦВБ, конденсированных при более высоких температурах подложки, то пока не ясен даже вопрос о типе перехода;
- сохранение ближнего порядка в α -ТП, конденсированных при различных условиях, проявилось в наших измерениях в неизменности величины энергии активации процесса “вымораживания” проводимости при охлаждении в вакууме. Как правило, неизменность ближнего порядка проявлялась лишь в оптических процессах, скажем, межзонном поглощении света, в процессах же переноса считалось, что ближний порядок не проявляется. По нашему мнению, с учетом обнаруженной закономерности процессы переноса в неупорядоченных структурах регулируются двумя факторами: переменным, вносимым неупорядочением, и постоянным, определяемым ближним порядком, характерным и для неупорядоченной структуры, и для кристаллической структуры конкретной оксидной системы.

Работа выполнена в рамках проекта СТАРТ ФОНДА СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 1306ГС/21792

Список использованных источников:

1. *Berak J.M., Sienko M.J.* // Sol. St. Chem. 1970. -V. 2. - № 1. - P. 109.
2. *Grunin B.S., Makarov V.O., Patrino I.B. and Razumenko M.Y.* // Statistic. Phys. 1988. - V. 30. - № 10. - P. 3091.
3. *Allpriss J.G., Tilley P.J., Sienko M.J.* // Sol. St. Chem. 1971. - V. 3. - № 2. - P. 440.
4. *Webmar J.W., Jorther J., Corin M.H.* // Phys. Rev. Lett. 1976. - V. 13. - P. 713.
5. *Crandall P.S., Faughnan B.W.* // Phys. Rev. Lett. 1977. - V. 39. - P. 232.
6. *Гриценко С.Н., Меерсон Е.Е., Райзин Я.О., Свиташиев К.К.* // ФТТ. 1994. - Т. 36. -№ 9. - С. 2700.
7. *Коломиец Б.Т., Венгель Т.И.* // ЖТФ. 1957. - Т. 27. - С. 2484.
8. *Коломиец Б.Т., Венгель Т.И.* // ЖТФ. 1955. - Т. 25. - С. 2069.
9. *Stuke J.* // Non-Cryst. Sol. 1969. - V. 9. - P. 46.
10. *Stuke J.* // Non-Cryst. Sol. 1970. - V. 4. - P. 19.
11. *Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: «Мир». 1974. 472 с.
12. *Квасков В.Б.* Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью. М.: «Энергоатомиздат». 1988. 126 с.
13. *Моррисон С.Р.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: «Мир». 1980. 488 с.