

УДК 543.271:621.382

*Д. М. МУХАМЕДШИНА, Н. Б. БЕЙСЕНХАНОВ, К. А. МИТЬ,  
И. В. ВАЛИТОВА, Е. А. ДМИТРИЕВА, В. А. БОТВИН*

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В РАЗЛИЧНЫХ АТМОСФЕРАХ НА ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА

Изучено влияние отжига в различных атмосферах на свойства нелегированных тонких пленок  $\text{SnO}_x$ . Пленки толщиной ~400 нм были осаждены на стеклянную подложку методом магнетронного распыления в атмосфере аргон-кислород при давлении внутри камеры 0,9 и 2,7 Па. Исследовалась зависимость структурных и оптических свойств пленок  $\text{SnO}_x$  от температуры отжига на воздухе, в вакууме и в атмосфере водорода. Обнаружена корреляция между структурными и оптическими свойствами пленок оксида олова.

**Введение.** Разнообразие специфических и уникальных свойств  $\text{SnO}_2$  способствуют его многим применениям. Это один из немногих электрических проводников, который прозрачен в видимой области длин волн в нелегированном виде, что дает возможность использовать его в качестве прозрачных проводящих покрытий при изготовлении фотопреобразователей и оптоэлектрических приборов. Газочувствительные слои  $\text{SnO}_2$  широко используется для изготовления индикаторов контроля утечек токсичных и горючих газов [1-4].

Целью работы является изучение влияния термической обработки пленок  $\text{SnO}_x$  в атмосфере водорода, вакууме и на воздухе на оптические и структурные свойства.

Наблюдаемые зависимости оптических параметров пленок оксида олова от состава атмосферы, в которой производится термообработка, дали возможность сделать выводы относительно динамики происходящих в них процессов.

### Эксперимент

Пленки  $\text{SnO}_x$  были получены методом реактивного магнетронного распыления в высоковакуумной камере, изготовленной фирмой Torr (USA), в которой с использованием комбинации форвакуумного и турбомолекулярного насосов достигался предельный вакуум  $10^{-6}$  Torr. Диаметр распыляемой мишени составлял ~50 мм, толщина 3 мм. Мишень изготавливалась из чистого олова (99,99%). Напряжение на катоде 470 В, ток разряда – 35 мА и давление аргонно-кислородной смеси внутри камеры 0,9; 2,7 Па. Концентрация кислорода была ~10%, скорость осаждения пленок не превышала 0,05 нм/с. Температура

подложки была 200 °С. Пленки  $\text{SnO}_x$  осаждались на микроскопные стеклянные слайды (Corning 7059), которые помещались на вращающийся столик, температура которого могла поддерживаться в диапазоне от комнатной до 450 °С. Рядом со столиком для образцов помещался толщиномер модели МСМ-160 фирмы McVac, который измерял толщину напыленного на него слоя по плотности материала мишени и изменению резонансной частоты кварцевого резонатора. Толщина осажденных пленок была ~400 нм.

Изохронный термический отжиг пленок оксида олова проводился на воздухе, в вакууме ( $6,6 \cdot 10^{-4}$  Па) и в потоке водорода при давлении 6,6 Па. Пленки, нанесенные на микроскопные слайды из стекла отжигались при температурах 200, 300, 400, 500, 550 °С в течение 1 часа.

Структура осажденных пленок контролировалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного ( $0,05 \times 1,5$ ) мм<sup>2</sup> монохроматического ( $\text{CuK}_\alpha$ ) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца. Интенсивность рентгеновских отражений вдоль дебаеграммы измерялась через каждые  $2\theta = 0,05^\circ$  на микроденситометре MD-100. Средний размер кристаллитов рассчитывался из полуширины рентгеновских линий по методу Джонса [5].

Оптические спектры пропускания измерялись на двухлучевом спектрофотометре в диапазоне длин волн 190-1100 нм на СФ-256 УВИ и в диапазоне 1100-2500 нм на СФ-256 БИК. Оптические параметры пленки (показатель преломления, ширина запрещенной зоны, толщина пленки и коэффициент экстинкции) для пленок оксида олова оценивались из спектров пропускания.

## Результаты и обсуждения

Как показано в работах [6, 7], качество пленок полученных реактивным магнетронным распылением определяется такими условиями осаждения, как температура подложки, давление внутри камеры, концентрация кислорода в аргон-кислородной смеси и др.

В наших экспериментах, как концентрация кислорода, так и температура подложки в процессе осаждения тонких пленок оксида олова были идентичны. Осаждение проводилось при давлении в камере 0,9 и 2,7 Па. Полученные пленки имели гладкую зеркальную поверхность желтоватого оттенка после осаждения при давлении 0,9 Па, и белого цвета после осаждения при 2,7 Па.

Пленки, осажденные при различных давлениях в камере, были отожжены при температурах 200, 300, 400, 500, 550°C на воздухе, вакууме и атмосфере водорода в течение 1 часа. Оптические спектры пропускания и структурные свойства пленок исследовались после каждого этапа отжига.

### Оптические свойства.

Оптические постоянные пленок оксида олова рассчитывались методом огибающих из спектров пропускания [4]. Согласно методу огибающих кривых, оптические постоянные тонких пленок могут быть определены из измерений оптического пропускания только, когда пленка имеет низкий коэффициент поглощения и оптическую толщину. Максимум и минимум пропускания появляются, когда оптическая толщина является кратной четверти и половине длины волны, что

используется для расчета коэффициента преломления ( $n$ ) и толщины пленок ( $d$ ) из огибающих кривых в максимуме и минимуме пропускания, соответственно. Коэффициент поглощения оценивался методом, описанным в работе [4].

На рис. 1, а, б представлены спектры пропускания для пленок  $\text{SnO}_x$ , осажденных на стеклянную подложку при давлении внутри камеры 0,9 Па после отжига при температурах 200 и 550°C в течение 1 часа на воздухе, вакууме и атмосфере водорода.

Как видно из рисунка, более высокую прозрачность пленка имеет после отжига на воздухе по сравнению с отжигом в вакууме или атмосфере водорода. Это может быть вызвано абсорбцией кислорода и лучшей стехиометрией состава пленки. Увеличение прозрачности в области коротких длин волн после отжига при 550°C указывает на формирование поликристаллической фазы  $\text{SnO}_2$  [8].

На рис. 2 представлены спектры пропускания пленок  $\text{SnO}_x$  осажденных на стеклянную подложку при давлении внутри камеры 2,7 Па. Пленки были отожжены при температурах от 200°C до 550°C в течение 1 часа в различных атмосферах: а) на воздухе, б) в вакууме, в) в атмосфере водорода.

Как видно из рис. 2, сразу после осаждения получена пленка с высокой прозрачностью во всем интервале рассмотренных длин волн (200–2500 нм). Сравнивая эти спектры с подобными на рис. 1, можно предположить, что условия осаждения (давление 2,7 Па и др. [7]) являются

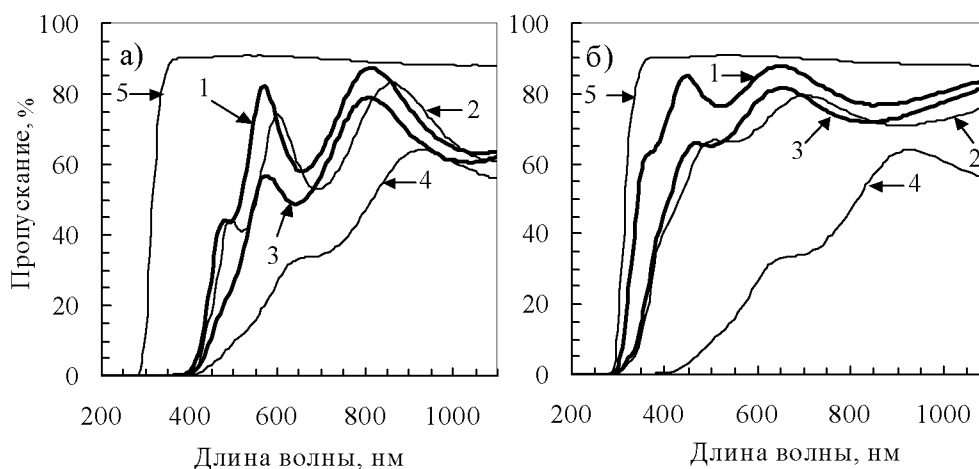
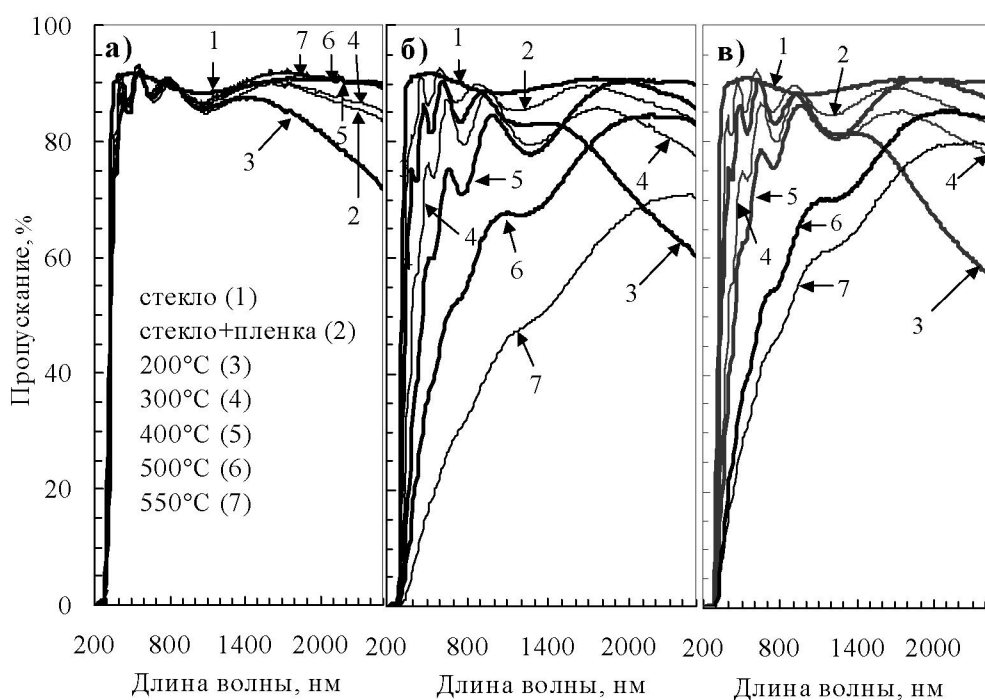


Рис. 1. Спектры пропускания пленок  $\text{SnO}_x$ , осажденных на стеклянную подложку при давлении 0,9 Па и отожженных при температурах а) 200°C и б) 550°C в течении 1 часа в атмосферах:

1 – воздух, 2 – вакуум; 3 – водород, 4 – пленка  $\text{SnO}_x$  сразу после осаждения, 5 – подложка (стекло)



**Рис. 2.** Спектры пропускания пленок  $\text{SnO}_x$  осажденных на стеклянную подложку при давлении внутри камеры 2,7 Па и отожженных при температурах 200, 300, 400, 500 и 550°C в течение 1 часа в различных средах: а) – воздух, б) – вакуум; в) – водород

оптимальными для получения прозрачных пленок  $\text{SnO}_x$ . Дальнейший отжиг на воздухе (рис. 2, а) не приводит к существенным изменениям в прозрачности пленки, но при температуре 200°C прозрачность уменьшается с ростом длины волны. Подобный эффект наблюдается также для отжига в вакууме и в атмосфере водорода. Т.е., наблюдаемое явление скорее всего не связано с присутствием атомов кислорода, водорода и их соединений. Более вероятно, что это явление вызвано присутствием частиц олова. Учитывая, что точка плавления олова 231,9°C, можно ожидать, что в процессе твердофазной кристаллизации при упорядочении структуры слоя  $\text{SnO}_x$  формируются металлические микрочастицы атомов олова при 200°C. Как было отмечено в работе [9], электрон-электронное взаимодействие для металлических микрочастиц ведет к увеличению поглощения в инфракрасной области. Действительно, значительное поглощение в инфракрасной области не наблюдается при 300°C, т.е. при температуре выше чем точка плавления олова.

Из рис. 2, б, в видно, что увеличение температуры отжига в вакууме или в атмосфере водорода приводит к значительному уменьшению прозрачности. Это может происходить вслед-

ствие десорбции кислорода из пленки в вакуум, или вследствие формирования молекул воды в пленке в случае отжига в атмосфере водорода. Все эти результаты приводят к нарушению стехиометрии в пленке  $\text{SnO}_2$  и, соответственно, к снижению прозрачности.

В таблице представлены оптические параметры для пленок  $\text{SnO}_x$ , приготовленных при давлении в камере 2,7 Па.

На рис. 3 представлены оптические параметры  $\text{SnO}_x$  пленок осажденных на стекло при давлении внутри камеры 0,9 и 2,7 Па и отожженных при температурах 200-550°C в течение часа на воздухе, в вакууме или атмосфере водорода. Как видно из рис. 3, а, ширина запрещенной зоны  $E_g$  пленок после осаждения, полученных при 2,7 Па, значительно превышает ширину запрещенной зоны пленок полученных при 0,9 Па. Изохронный отжиг в диапазоне температур 200-550°C не привел к увеличению  $E_g$ . Более того, отжиг в вакууме или в атмосфере водорода привел к уменьшению  $E_g$ . Ширина запрещенной зоны для пленок полученных при 0,9 Па достигает тех же значений только после отжига при 500-550°C. По-видимому, это является результатом формирования поликристаллической фазы  $\text{SnO}_2$

**Оптические параметры пленок SnO<sub>2</sub> осажденных на стеклянную подложку при давлении внутри камеры 2,7 Па и отжиге при температурах 200–550 °С в течение 1 часа на воздухе, в вакууме и в водороде**

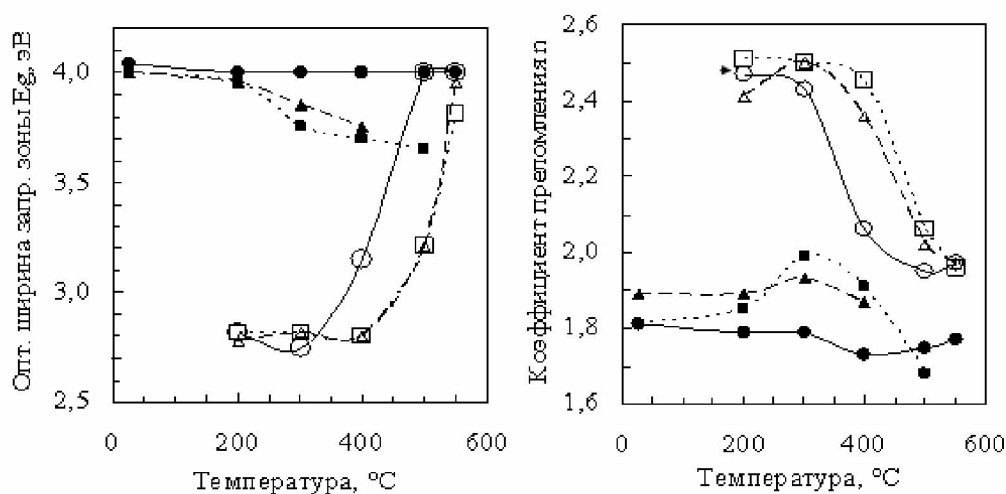
Оптические параметры	Температура					
	Атмосфера	T <sub>к</sub>	200 °С	300 °С	400 °С	550 °С
Толщина D (нм)	воздух	453	446	447	452	446
	вакуум	491	493	488	519	–
	водород	487	491	491	514	–
Показатель преломления (n)	воздух	1,81	1,79	1,79	1,73	1,77
	вакуум	1,81	1,85	1,99	1,91	–
	водород	1,89	1,89	1,93	1,87	–
Коэффициент экстинкции	воздух	6,5×10 <sup>-3</sup>	6,1×10 <sup>-3</sup>	5,5×10 <sup>-3</sup>	6,6×10 <sup>-3</sup>	5,6×10 <sup>-3</sup>
	вакуум	6,2×10 <sup>-3</sup>	8,8×10 <sup>-3</sup>	8,5×10 <sup>-3</sup>	1,5×10 <sup>-2</sup>	–
	водород	5,7×10 <sup>-3</sup>	9,2×10 <sup>-3</sup>	8,7×10 <sup>-3</sup>	1,2×10 <sup>-2</sup>	–
Оптическая запрещенная зона E <sub>g</sub> (eV)	воздух	4,04	4,00	4,00	4,00	4,00
	вакуум	4,00	3,95	3,75	3,70	–
	водород	4,00	3,95	3,85	3,75	–

при этих температурах. Можно сделать вывод, что после осаждения при 2,7 Па были получены пленки с самой высокой E<sub>g</sub> без последующего отжига.

Из рис. 3 можно видеть, что показатель преломления (n) пленок, полученных при 0,9 Па, уменьшается после изохронного отжига от ~2,5 до ~1,9. Показатель преломления более резко уменьшается после отжига на воздухе, чем в вакууме или атмосфере водорода. Это может быть связано с более интенсивным формированием поликристаллической фазы SnO<sub>2</sub> на возду-

хе. Как видно из рис.3, показатель преломления пленок полученных при давлении в камере 2,7 Па ~1,8 и незначительно изменялся в процессе отжига. Отсюда следует, что непосредственно после осаждения при этом давлении в камере состав пленок уже был близким к SnO<sub>2</sub>.

В таблице не приведены параметры пленок для температуры 550 °С в случае отжига в вакууме и атмосфере водорода. На рис.3 эти же параметры не приведены после осаждения из-за трудностей определения экстремумов с достаточной степенью точности.



**Рис. 3.** Оптические параметры пленок SnO<sub>2</sub> осажденных на стеклянную подложку при давлении внутри камеры 0,9 и 2,7 Па и отожженных при температурах 200-550 °С в течение 1 часа на воздухе, в вакууме и в водороде. 2,7 Па: ● – воздух, ■ – вакуум, ▲ – водород; 0,9 Па: ○ – воздух, □ – вакуум, △ – водород

**Структурные свойства.**

Исследования методом рентгеновской дифракции структуры  $\text{SnO}_x$  пленки, полученной при давлении в камере 2,7 Па, показывают, что непосредственно после осаждения структура пленки является поликристаллической, состоящей из

кристаллитов  $\text{SnO}_2$  (рис. 4, а). Фаз Sn и SnO обнаружено не было. Расчет размеров кристаллитов по методу Джонса для линий  $\text{SnO}_2$  с индексами Миллера (110), (101) и (211) показывает, что средний размер кристаллитов в этих плоскостях составляет 3,8; 3,8 и 4,1 нм, соответственно.

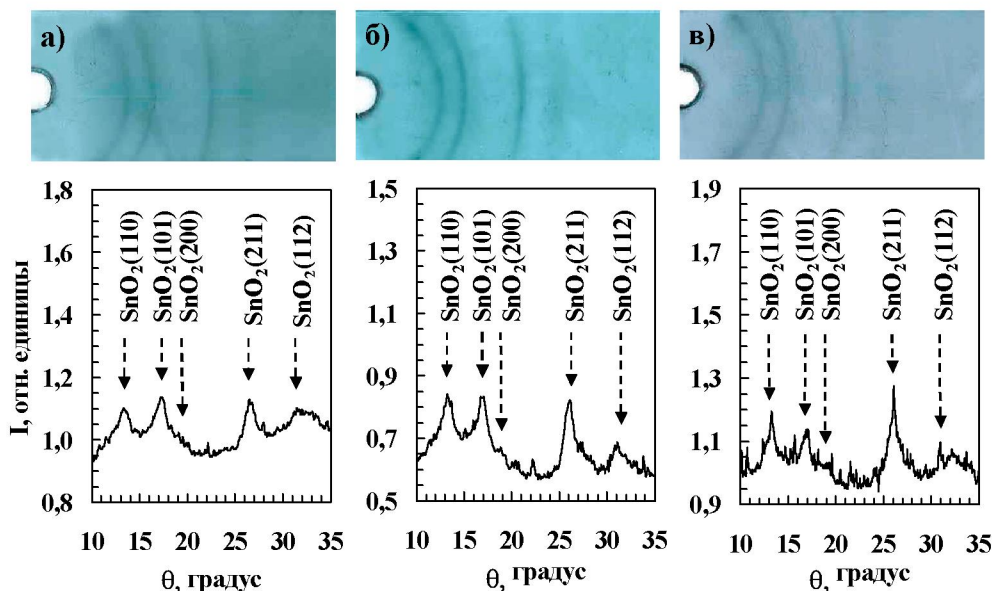


Рис. 4. Рентгенограммы и микроденситометрические кривые интенсивностей для тонких пленок  $\text{SnO}_2$  на стеклянной подложке после осаждения (а), после отжига при 200°C (б) и 300°C (в)

После отжига при 200°C фазовый состав пленок не изменился. Размеры кристаллитов  $\text{SnO}_2$  увеличиваются до значений 4,4; 6,2 и 6,9 нм для вышеуказанных плоскостей. Интегральная интенсивность линий также возрастает для всех трех линий. Из этого следует, что объем поликристаллической фазы  $\text{SnO}_2$  увеличивается за счет аморфной фазы. После отжига при 300°C размеры кристаллитов продолжают расти (7,1; 6,8; 8,9 нм), тогда как интегральная интенсивность линий уменьшается. В этом случае, рост размеров кристаллитов можно объяснить их объединением в процессе отжига. Объединение может происходить в результате частичного, либо полного разрушения дефектных кристаллитов во время отжига с присоединением их атомов к более совершенным кристаллитам. Уменьшение объема фазы также возможно за счет испарения атомов Sn в процессе отжига [10].

Рентгеновские данные объясняют результаты, представленные на рис. 3, где показано, что оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  достигает высокого значения, приблизительно 4 эВ, не

только после отжига, но и сразу после осаждения. Очевидно, это вызвано формированием поликристаллической фазы  $\text{SnO}_2$  во время осаждения. Тем же самым эффектом можно объяснить низкие значения индекса преломления (n) для пленок, полученных при 2,7 Па непосредственно после осаждения.

На рентгенограммах после отжига при 200°C поликристаллической фазы  $\beta\text{-Sn}$  не обнаружено, хотя имеет место снижение прозрачности пленки с увеличением длины волны. В работах [11, 12] было показано влияние сегрегации атомов олова на электрические и оптические свойства пленок  $\text{SnO}_2$ , где при температурах ниже точки плавления олова (231,9°C) наблюдалось формирование кристаллических зерен  $\beta\text{-Sn}$  в объеме пленки, что приводило к уменьшению сопротивления [11] и прозрачности пленки [12]. Последующий отжиг при температурах выше точки плавления приводил к распаду кристаллических зерен  $\beta\text{-Sn}$  в объеме пленки. Избыток олова сегрегировался на границе пленка-подложка как крупные агрегаты  $\beta\text{-Sn}$ , изолированные друг от друга кристалличес-

кими зернами SnO [11]. При этом наблюдалось увеличение сопротивления [11] и прозрачности [12]. Однако, все это показано для пленок, полученных в условиях дефицита кислорода. В этой же работе, для пленок, полученных при давлении 2,7 Па мы имеем достаточно кислорода для формирования SnO<sub>2</sub> во время осаждения. Поэтому, в случае незначительного избытка атомов олова сегрегация олова может вызвать формирование мелких металлических наночастиц, размер которых может быть недостаточен для формирования кристаллитов β-Sn и соответствующих линий на рентгенограмме, но достаточен для роста ИК-поглощения.

**Заключение.** После осаждения пленок при давлении 2,7 Па в кислород-аргонной смеси в камере были получены поликристаллические пленки SnO<sub>2</sub> с высокой прозрачностью и широкой оптической запрещенной зоной без последующего отжига. Обнаружен рост поглощения в инфракрасной области для пленок отожженных при 200°C в различных атмосферах. Предполагается, что это явление вызвано присутствием металлических наночастиц олова. Увеличение температуры отжига в вакууме или в атмосфере водорода приводит к уменьшению прозрачности пленок вследствие нарушения стехиометрии состава. Отжиг на воздухе приводит к росту размеров кристаллитов SnO<sub>2</sub> без значительного изменения оптических параметров.

Уменьшение давления кислород-аргонной смеси до 0,9 Па приводит к значительному уменьшению оптической запрещенной зоны и прозрачности и к увеличению показателя преломления пленок. Отжиг при 550°C необходим для улучшения оптических параметров этих пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M. // *Thin Solid Films*. 1997. Т. 296. P. 168.
2. Song S.K. // *Physical Review B*. 1999. Т.60(15). P.11137.
3. Lamelas F.J., Reid S.A. // *Physical Review B*. 1999. Т. 60. P. 9347.
4. Karapatnitski I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B. // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Т. 151-152. P. 76.
5. Тейлор А. Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 665 с.
6. Stjerna B., Granqvist C.G. // *Thin Solid Films*. 1990. Т. 193/194. P. 704.
7. Gorley P.M., Khomyak V.V., Bilichuk S.V., Orletsky L.G., Horley P.P., Grechko V.O. // *Materials Science and Engineering*. 2005. Т. 118. P. 160.
8. Botvin V.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M. // *The Proc. of 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Sol. State Phys.* Almaty, 2004. P. 143.
9. Шкловский Б.И. // *ЖЭТФ*. 1982. Т. 36. С. 287.
10. Minami T., Sato H., Nanto H., Takata S. // *Thin Solid Films*. 1989. Т. 176. P. 277.
11. Mukashev B.N., Tokmoldin S.Zh., Beisenkhanov N.B., Kikkarin S.M., Valitova I.V., Glazman V.B., Aimagambetov A.B., Dmitrieva E.A., Veremenithev B.M. // *Materials Science and Engineering*. 2005. Т. 118. P. 164.
12. Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A., Valitova I.V., Botvin V.A. // *Journal of High Temperature Materials Processing*. 2005. Т. 9(2). P. 323.

#### Резюме

Өртүрлі атмосфераларда қоспаланбаған SnO<sub>x</sub> жұқа таспасының қасиеттеріне күйдірудің әсері зерттелінген. Қалыңдығы ~ 400 нм таспалар аргон-оттегі атмосферасында камера ішінде 0,9 және 2,7 Па қысым жағдайында магнетрондық тозаңдау әдісімен шыны төсенішке қондырылған. SnO<sub>x</sub> таспаларының құрылымдық және оптикалық қасиеттерінің ауада, вакуумда және оттегі атмо-сферасында күйдіру температурасына тәуелділігі зерттелінген. Қалайы тотығының таспаларындағы құрылымдық және оптикалық қасиеттерінің корреляциясы анықталған.

#### Summary

An influence of the annealing in various atmospheres on properties of undoped thin SnO<sub>x</sub> films is studied. The films of thickness of ~ 400 nm were deposited on glass substrate in Ar-O<sub>2</sub> atmosphere by magnetron sputtering technique at pressure inside the chamber 0.9 and 2.7 Pa. The dependences of structure and optical properties of SnO<sub>x</sub> films on the temperature of annealing in air, in vacuum and in hydrogen are studied. A correlation between structural and optical properties of tin oxide films is found.

Физико-технический институт  
МОН РК, г. Алматы

Поступила 10.12.07г.