

УДК 543.271:621.382

Д.М. МУХАМЕДШИНА, К.А. МИТЬ, Е.А. ДМИТРИЕВА, Н.Б. БЕЙСЕНХАНОВ

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ (O_2 , H_2) НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO_x , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Исследуется влияние обработки в водородной и кислородной плазмах тлеющего разряда на свойства тонких пленок SnO_x . Пленки толщиной 350–400 нм были синтезированы на стеклянной подложке методом магнетронного распыления в атмосфере аргон–кислород. Исследуется зависимость газочувствительности, структурных и оптических свойств пленок SnO_x от длительности обработки в плазме.

1. Введение

Разнообразие специфических и уникальных свойств SnO_2 способствует его широкому практическому применению. В частности, нанокристаллические пленки SnO_2 могут быть использованы в качестве чувствительного элемента при создания газовых сенсоров или прозрачных электропроводящих пленок для оптоэлектронных устройств [1].

Среди различных методов повышения чувствительности и селективности металлооксидных слоев, особый интерес представляет обработка в плазме различных газов (в основном, O_2 или H_2 -плазма) [2–5]. Исследование влияния обработки плазмой на электрофизические свойства создаваемых структур проводятся с помощью различных методик, таких как электронная и зондовая микроскопия, рентгеновская дифракция, измерение оптических и электрических характеристик.

В данной работе представлены результаты исследования влияния обработки водородной и кислородной плазмой тлеющего разряда на свойства пленок SnO_x , полученных магнетронным распылением.

2. Эксперимент

Пленки SnO_x толщиной ~300 нм, полученные методом реактивного магнетронного распыления, осаждены на микроскопные стеклянные слайды. Параметры осаждения: напряжение на катоде – 470 В, ток разряда – 35 мА, давление смеси $Ar-O_2$ внутри камеры – 1 – 2.7 Па, концентрация кислорода ~ 10%, скорость осаждения пленок ~ 0,05 нм/с, температура подложки 200°C. Толщина осажденных пленок составила ~350–400 нм.

Структура осажденных пленок изучалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколимированного (0.05×1.5) мм² монохроматического ($CuK\alpha$) пучка рентгеновских

лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца. Средний размер кристаллитов рассчитывался по методу Джонса из полуширины рентгеновских линий [6,7]. Исследование топографии пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе JSPM-5200, JEOL (Япония) полуконтактным методом.

Электрические характеристики пленок SnO_x были измерены в температурном интервале 20–270°C. Газочувствительность пленок SnO_x для различных концентраций паров этанола измерялась в температурном интервале 70–450°C.

Оптические параметры пленок оценивались из спектров пропускания, измеренных на двулучевых спектрофотометрах СФ-256 УВИ (190–1200) нм и СФ-256 (1100–2500) нм (ЛОМО, Россия).

Обработка кислородной и водородной плазмой мощностью ~ 20 Вт и частотой колебаний 27.12 МГц ± 0,6% проводилась при давлении 6,5 Па, температуре образцов ~100°C в течение 5, 10, 15 и 20 минут. Отжиг образцов проводился на воздухе в температурном интервале 50–550°C с шагом 50°C в течение 1 часа.

3. Результаты

3.1 Оптические и структурные свойства пленок SnO_x после обработки плазмой тлеющего разряда.

Анализ изменения оптических параметров, определенных из спектров пропускания, в сочетании с изменениями структурных характеристик на основе данных рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии может способствовать лучшему пониманию динамики изменения физических и структурных свойств изучаемых тонких пленок диоксида олова.

Изменение оптических спектров пропускания $T(\lambda)$ пленок SnO_x в зависимости от времени

обработки водородной либо кислородной плазмой тлеющего разряда приведены на рисунках 1 и 2, соответственно. Длительность обработки слабо влияло на измеренные спектры пропускания в диапазоне длин волн 300 до 1200 нм. Однако в диапазоне 1200–2500 нм картина существенно изменялась. При кратковременной обработке (5 мин), как O_2^- , так и H_2^- -плазмой наблюдается значительное падение $T(\lambda)$ в этой области длин волн, что связано с увеличением концентрации свободных носителей заряда. Последующее увеличение времени обработки (10 мин) привело к увеличению $T(\lambda)$. В этом случае изменения спектров пропускания идентичны для обеих плазменных обработок. Однако увеличение времени обработки в кислородной плазме до 15 мин повышает прозрачность пленки, в то время как в случае водородной плазмы наблюдается повторное уменьшение $T(\lambda)$.

Дальнейшее увеличение времени обработки O_2^- -плазмой (20 мин) ведет к увеличению $T(\lambda)$ и спектр пропускания практически идентичен спектру необработанной пленки, в то время как при обработке H_2^- -плазмой увеличение $T(\lambda)$ намного меньше. Рост абсорбции в ближней инфракрасной области после плазменной обработки может происходить из-за формирования субнанометрических кластеров Sn или кристаллитов Sn. Как было показано ранее [6] для пленок SnO_2 , полученных при давлении $Ag-O_2$ смеси в камере 2.7 Па, после отжига при низкой температуре ($-200^{\circ}C$) наблюдалось аномальное увеличение абсорбции в инфракрасной области в интервале длин волн (1500–2500) нм. Это было объяснено формированием наночастиц Sn.

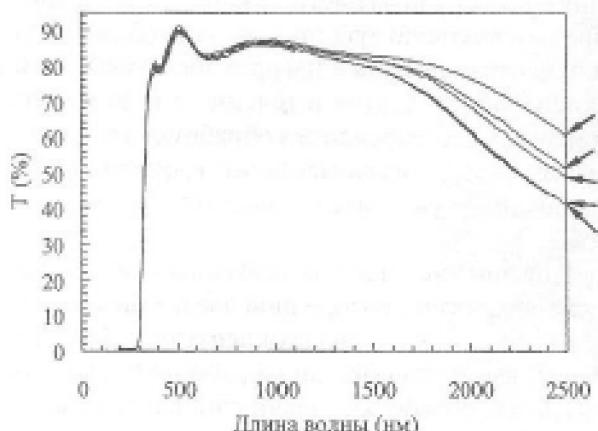


Рис. 1. Оптические спектры пропускания для пленки SnO_2 после осаждения (кривая 1) и обработки водородной плазмой тлеющего разряда в течение 5 мин (2); 10 мин (3); 15 мин (4); 20 мин (5)

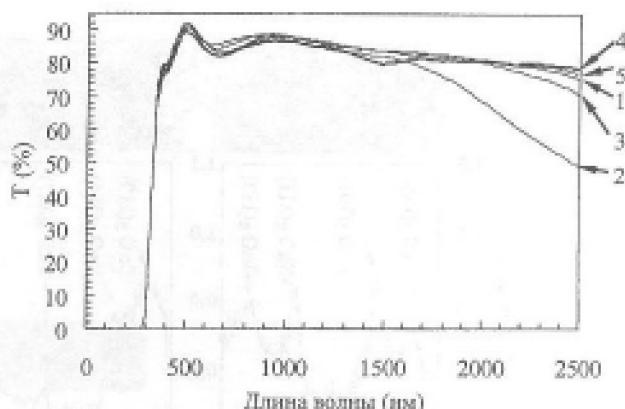


Рис. 2. Оптические спектры пропускания для пленки SnO_2 после осаждения (кривая 1) и обработки кислородной плазмой тлеющего разряда в течение 5 мин (2); 10 мин (3); 15 мин (4); 20 мин (5)

Приведенные выше результаты обработки в плазме пленок, полученных при давлении в камере 2.7 Па и состоящие в основном из кристаллитов SnO_2 (Рис. 3а), могут быть интерпретированы следующим образом. При коротких временах обработки (5 мин) O_2^- или H_2^- -плазмах, значительное уменьшение $T(\lambda)$ в интервале длин волн (1200–2500) нм вызвано формированием субнанометрических кластеров олова. Отсутствие линий поликристаллической фазы Sn на дебаеграммах после обработки в плазме говорит о малых размерах частиц олова. Как видно из рисунка 3б, уменьшение интенсивности линий SnO_2 и отсутствие линий Sn наблюдается после обработки в кислородной плазме.

Последующее увеличение времени обработки (10 мин) в H_2^- -или O_2^- плазмах ведет к увеличению $T(\lambda)$. По-видимому, это вызвано процессами распада кластеров Sn плазменной обработкой в течение 10 минут.

Увеличение времени обработки до 15 минут в O_2^- -плазме ведет к увеличению $T(\lambda)$, в то время как в случае водородной плазмы наблюдается уменьшение $T(\lambda)$. По-видимому, происходит значительное перемешивание атомов пленки в течение длительной 15 минутной обработки в плазме. В результате происходит сегрегация избыточных тяжелых атомов олова на границе «пленка–подложка» в случае водородной плазмы, как это наблюдалось в работе [7] после отжига при температурах выше точки плавления олова ($231,9^{\circ}C$). В этом случае можно ожидать уменьшения $T(\lambda)$, что и наблюдалось. В случае же обработки кислородной плазмой происходит формирование SnO_2 кластеров во время перемешивания атомов

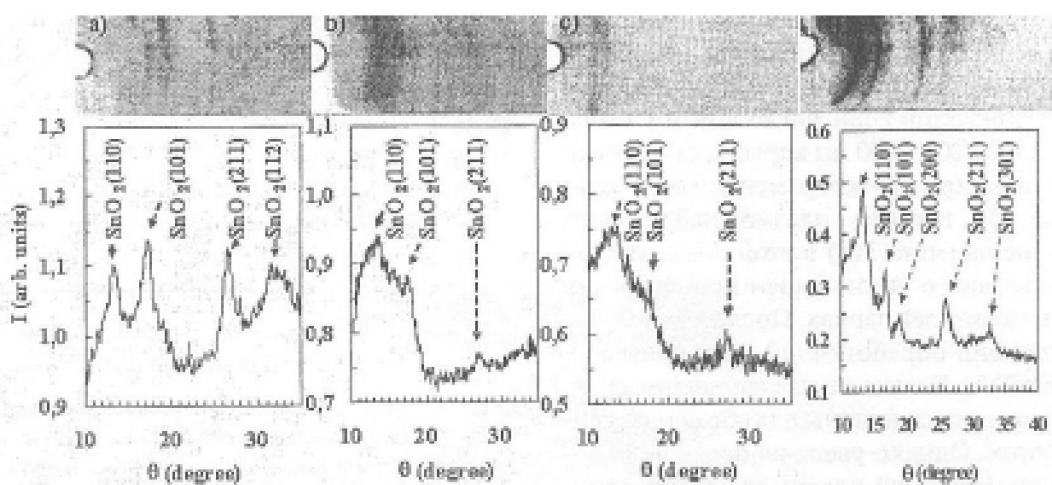


Рис. 3. Дебаеграммы и микроденситометрические кривые интенсивности для тонкой пленки SnO_2 после осаждения на стеклянную подложку (а), после обработки кислородной плазмой тлеющего разряда в течение б) 5 минут, в) 20 минут и д) отжига при 550°C в течение 1 часа.

и, соответственно, увеличение $T(\lambda)$. Наблюдаемое отличие вызвано скорее всего типом плазмообразующего газа.

Дальнейшее увеличение времени обработки O_2 -плазмой (20 мин) ведет к увеличению $T(\lambda)$. В этом случае спектр пропускания аналогичен спектру необработанной пленки. Такое же время обработки водородной плазмой вызывает увеличение $T(\lambda)$, но в значительно меньшей степени. По-видимому, увеличение $T(\lambda)$ в случае водородной плазмы связано с распылением Sn на границе "пленка-подложка" при длительной обработке в плазме [3]. Важно отметить, что конкурирующие процессы распада и кристаллизации происходят во время обработки в плазме. Даже после обработки в течение 20 минут в кислородной плазме данные рентгеновской дифракции указывают на присутствие кристаллитов SnO_2 (Рис.3с).

Как видно из рисунка 3б, интенсивность линий SnO_2 после обработки в кислородной плазме значительно уменьшается. Из рентгеновских дебаеграмм пленок после отжига при температуре 550°C (Рис.3д) можно видеть значительное увеличение интенсивности линий SnO_2 в сравнении с интенсивностью линий на дебаеграммах тех же пленок до отжига (Рис.3с). Это указывает на то, что после плазменной обработки до отжига пленки состоят в основном из кластеров, то есть имеют кластерную структуру. Это не противоречит результатам работы [3], где после длительной обработки в плазме наблюдалось разрушение кристаллитов с их трансформацией в кластеры субнанометрических размеров.

Таким образом, установлен важный технологический эффект кластеризации и доокисления пленок при воздействии 10-20 минутной обработки кислородной плазмой, который происходит в едином процессе в отличие от термических и других обработок пленок, полученных магнетронным распылением.

3.2 Газочувствительные свойства пленок SnO_x после обработки в плазме.

На рисунке 4 приведены зависимости чувствительности от концентрации паров этанола тонких пленок SnO_2 , полученных методом магнетронного распыления, после осаждения и обработки в кислородной плазме в течение 5 и 20 минут. Как видно из рисунка 4, пленки SnO_2 приобретают высокую чувствительность (более 50%) к концентрациям ниже 100 ppm после обработки в кислородной плазме в течение 5 и 20 минут. При этом кратковременная обработка в плазме в течение 5 минут оказалась более эффективна для увеличения чувствительности пленок SnO_2 (~70%).

Повышение газочувствительности пленок после обработки в водородной плазме может вызвано увеличением доли двуокиси олова. Действительно, как было показано в работах [6], пленка SnO_x после обработки в водородной плазме и отжига обладала большей прозрачностью в видимой области спектра (80-90%), чем пленка только после отжига (75-88%). Это свидетельствует об увеличении доли фазы SnO_2 , дающей существенный вклад в прозрачность пленки.

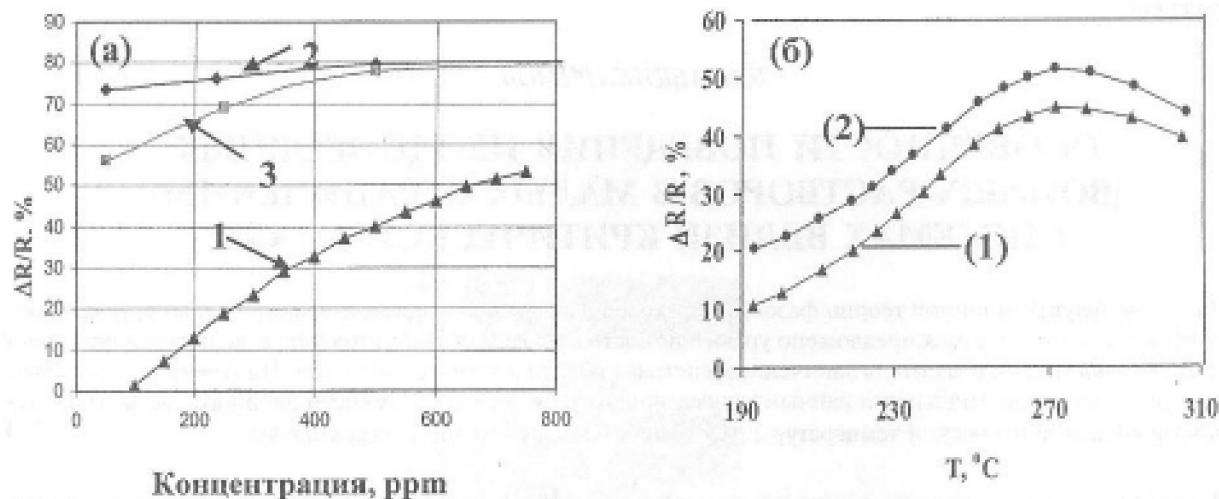


Рис. 4. Зависимость чувствительности пленок SnO_2 : (а) от концентрации паров этанола после осаждения (кривая 1) и обработки в кислородной плазме в течение 5 (кривая 2) и 20 (кривая 3) минут; (б) от температуры после осаждения (кривая 1) и обработки в водородной плазме в течение 5 мин (кривая 2)

4. Заключение

Выявлено, что при кратковременном воздействии (5 мин) O_2 - или H_2 -плазмы на осажденные методом магнетронного распыления при давлении 2.7 Па поликристаллические пленки SnO_2 , происходит формирование кластеров Sn субнанометрического размера. Увеличение времени обработки (10 и 20 мин) приводит к разрушению кластеров Sn и окислению олова под действием плазмы. 15-минутная обработка в H_2 -плазме вызывает выпадение в осадок избыточных атомов олова на границу «пленка-подложка».

Показано, что при обработке в кислородной плазме (5-20 минут) пленок SnO_2 , осажденных методом магнетронного распыления, происходит разрушение кристаллитов SnO_2 с их трансформацией в кластеры. Установлен важный технологический эффект кластеризации и доокисления пленок при воздействии 10-20 минутной обработки кислородной плазмой, который происходит в едином процессе в отличие от термических и других обработок пленок.

Обнаружено, что полученные методом магнетронного распыления тонкие пленки SnO_2 приобретают высокую чувствительность (более 50%) к малым концентрациям паров этанола 50-100 ppm после обработки в водородной плазме в течение 5 минут и в кислородной плазме в течение 5 и 20 минут. Установлено, что 5 минутная обработка в кислородной плазме более эффективно увеличивает газочувствительность пленок SnO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz., Mashnikov V.A., Tatirov Yu.M. // Thin Solid Films. 1997. 296. P.168.
2. Srivastava R., Dwivedi R. and Srivastava S.K. // Physics of Semiconductor Devices. 1998. Narosa Publishing House. New Delhi. India. P.526.
3. Jiang J.C., Lian K., Meletis E.I. // Thin Solid Films. 2002. 411. P.203.
4. Srivastava R., Dwivedi R., Srivastava S.K. // Microelectronics Journal. 1998. 29. P.833.
5. Minami T., Sato H., Nanto H. and Takata S. // Thin Solid Films. 1989. 176. P. 277.
6. Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A., Valitova I.V. and Botvin V.A. // Journal of High Temperature Material Processes. 2005. 9. 2. P.323.
7. Mukashev B.N., Tokmoldin S.Zh., Beisenkhanov N.B., Kikkart S.M., Valitova I.V., Glazman V.B. et.al. // Materials Science and Engineering. 2005. В 118. 1-3. P.164.

Резюме

SnO_2 жұқа таспаларының қасиеттеріне солғын разрядты сүтегі немесе оттегі плазмасымен өндөудің осері зерттеңгіштегі. Калыңдығы 350-400 нм таспалар шыны астарында аргон-оттегі атмосферасында магнетрондық то зандауда өдісімен синтезделген. SnO_2 таспаларының күрьылымдық, оптикалық және газсөзгіштік қасиеттерінің плазмалық өндөудің үзактығымен байланысы зерттелінген.

Summary

The influence of treatment by glow discharge hydrogen and oxygen plasma on properties of SnO_2 thin films has been studied. Films of ~ 350-400 nm thick have been synthesized on a glass substrate by magnetron sputtering in an argon-oxygen atmosphere. The dependences of structural, electrical and optical properties of SnO_2 films on plasma processing time have been investigated.

Алматы, Физико-технический институт

Поступила 17.03.09