

©1995 г.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

*Р.М.Воцилова, Д.П.Димитров, Н.И.Долотов, А.Р.Кузьмин,  
А.В.Махин, В.А.Мошников, Ю.М.Таиров*

Государственный электротехнический университет,  
197376, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 17 ноября 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Методом реактивного магнетронного распыления получены пленки диоксида олова. С помощью рентгеновского дифрактометрического анализа исследован фазовый состав пленок, полученных в разных технологических режимах. Сняты температурные зависимости сопротивления отожженных слоев на воздухе и в парах этанола. Показано, что стабилизация в процессе отжига сопротивления и газочувствительных свойств пленок на основе диоксида олова в значительной мере обусловлена формированием стабильной кристаллической структуры чувствительного слоя.

### Введение

Метод магнетронного распыления рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных для создания групповой технологии полупроводниковых газовых сенсоров на основе диоксида олова. В то же время проблема стабильности сенсоров, полученных методом магнетронного распыления, на сегодняшний день не решена. Авторы [1] отмечают, что сопротивление и газочувствительные характеристики слоев  $\text{SnO}_2$ , сформированных реактивным магнетронным распылением (РМР), оставались нестабильными в течение длительного времени после их изготовления. Для стабилизации свойств слоев требовался отжиг в течение нескольких недель.

Отметим, что для понимания процессов, ответственных за стабилизацию свойств слоев, и для научно обоснованного выбора режимов их формирования необходим анализ физико-химических, в частности структурных, параметров и их изменения во времени. В настоящей работе проведены исследования структурных характеристик слоев, полученных методом РМР.

Для получения слоев диоксида олова путем прямого сплавления в вакууме синтезировали сплав на основе олова, содержащий 1 ат% сурьмы. Формирование слоев производили методом магнетронного распыления в атмосфере, содержащей аргон и кислород. Распыление производилось на установке UNIVAC MHL-50. Параметры режима напыления: мощность на магнетроне — (1.0 ÷ 2.0) кВт, общее давление в камере 0.53 Па. Температура подложки варьировалась в пределах 100 ÷ 400°C, причем заметного влияния температуры подложки на свойства слоев выявлено не было. Концентрация кислорода изменялась от 0 до 100%.

Скорость напыления контролировалась встроенным в установку кварцевым резонаторным датчиком непосредственно в процессе формирования слоев. Время напыления выбиралось в соответствии с показаниями датчика скорости таким образом, чтобы обеспечить толщину получаемых слоев 0.5 мкм. Зависимость скорости напыления слоев  $r$  от концентрации кислорода в камере ( $C$ ) приведена на рис. 1. На зависимости выделяются три характерных участка, указанные на рисунке для кривой, соответствующей мощности на магнетроне 1 кВт. С увеличением мощности на магнетроне кривая рис. 1 смещается в сторону больших концентраций кислорода, причем при мощности 2 кВт ширина области, соответствующая участкам 2 и 3, составляет не более 5 об% по содержанию кислорода, что делает невозможным точное задание режима напыления.

Величины скорости напыления на участке 1 соответствовали величинам, характерным для скоростей неактивного напыления металлов на используемом оборудовании. При этом слои обладают высокой проводимостью и характерным металлическим блеском. Это позволяет сделать заключение, что состав слоев соответствует металлической фазе на основе олова. Процессы, протекающие при окислении пленок металлического олова, были рассмотрены нами ранее [2].

Слои, сформированные в условиях, соответствующих участку 2, обладали высоким сопротивлением, характеризовались черным цветом и зеркально-гладкой поверхностью. Контроль сопротивления и газочувствительности таких слоев проводился в диапазоне температур от комнатной до 400°C, что соответствует реальному диапазону

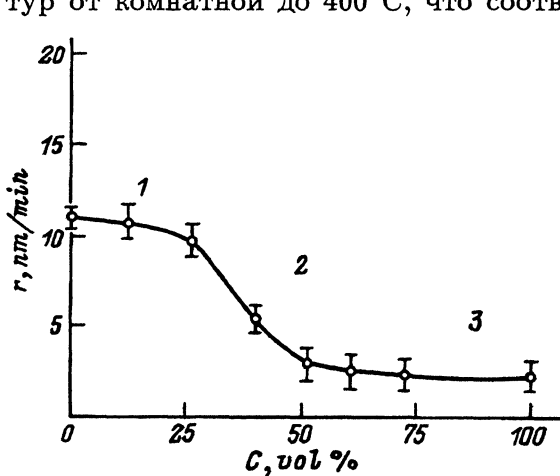


Рис. 1. Зависимость скорости напыления слоев ( $r$ ) от концентрации кислорода ( $C$ ) в вакуумной камере.

возможных рабочих температур сенсоров. Контроль газочувствительности проводился по методике [3]. В указанном диапазоне температур сопротивление слоев было нестабильно при термоциклировании и под воздействием атмосферы, содержавшей 0.1% CO, не изменялось в пределах погрешности измерений.

Слои, полученные в условиях, отвечающих участку 3 рис. 1, были прозрачными, характеризовались бледно-желтым цветом, имели зеркально-гладкую поверхность — это характеристики, свойственные диоксиду олова. Скорости напыления на участке 3 при этом имели величины, типичные при напылении оксидов в условиях полного окисления распыляемого материала. При этом сопротивление слоев при одинаковой толщине существенно превосходило сопротивление слоев, полученных в условиях, соответствующих участку 2.

### Структурные характеристики слоев

Полученные слои подвергались рентгеновскому дифрактометрическому анализу на дифрактометре ДРОН 3.0. Съёмка производилась на излучении  $CuK\alpha$  (длина волны 1.5418 Å) с фильтрацией от излучения серии  $K\beta$  при максимальной чувствительности системы регистрации. Скорость записи составляла 1 град/см. Юстировка дифрактометра производилась непосредственно по обратной стороне подложки. Для идентификации рефлексов использовались данные картотеки ASTM [4].

На дифрактограммах слоев, полученных в условиях, соответствующих участку 2, непосредственно после их получения не было выявлено дифракционной картины от материала пленки, что позволило сделать заключение о его аморфной структуре. На дифрактограммах слоев, полученных в условиях участка 3, также сразу после получения была выявлена система рефлексов, соответствующая кристаллической структуре диоксида олова, при этом рефлексы были сильно уширенными. Результаты рентгеновских дифрактометрических исследований слоев сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Результаты рентгеновских дифрактометрических измерений

Образец с участка 2 после отжига		Образец с участка 3 непосредственно после напыления		Образец с участка 3 после отжига		Идентификация и индексы Миллера
$2\theta$ , град	$d$ , Å	$2\theta$ , град	$d$ , Å	$2\theta$ , град	$d$ , Å	
26.65	3.345	26.4	3.376	26.60	3.352	$SnO_2\{110\}$
28.85	2.993	—	—	—	—	$SnO\{101\}$
33.95	2.641	33.7	2.695	33.90	2.646	$SnO_2\{101\}$
39.0	2.309	—	—	38.90	2.315	$SnO_2\{111\}$
41.70	2.166	41.6	2.171	41.65	2.168	$SnO_2\{210\}$
51.80	1.764	51.5	1.774	51.70	1.768	$SnO_2\{211\}$
54.75	1.676	54.4	1.687	54.65	1.679	$SnO_2\{220\}$
62.0	1.497	—	—	61.90	1.500	$SnO_2\{310\}$
78.60	1.217	—	—	78.45	1.219	$SnO_2\{321\}$

Таблица 2. Уширение рефлексов

Рефлекс	Уширение рефлекса, град			
	Данные для структурно совершенных пленок	Отожженный образец с участка 2	Неотожженный образец с участка 3	Отожженный образец с участка 3
$\text{SnO}_2\{110\}$	0.1	0.18	0.35	0.16
$\text{SnO}_2\{101\}$	0.21	0.25	0.70	0.26
$\text{SnO}_2\{210\}$	0.12	0.15	0.17	0.14
$\text{SnO}_2\{211\}$	0.18	0.25	0.45	0.22
$\text{SnO}_2\{220\}$	0.26	0.28	0.51	0.26

Примечание. Уширение рефлекса определялось как половинная ширина на уровне интенсивности 1/2 от максимальной. Инструментальное уширение — 0.1 град.

Слои, полученные на участках 2 и 3 рис. 1, были подвергнуты отжигу в течение 30 ч при температуре  $550^\circ\text{C}$ , при этом в процессе отжига контролировалось изменение сопротивления слоев. Зависимость сопротивления слоев от времени отжига показана на рис. 2. Результаты дифрактометрического контроля отожженных образцов также сведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, после отжига для образцов с участка 2 появляется дифракционная картина, что соответствует формированию кристаллической структуры слоев. Одновременно с этим происходило уменьшение сопротивления слоев (рис. 2). При этом на дифрактограммах образцов были выявлены также рефлексы от кристаллографических плоскостей монооксида олова. При дополнительном отжиге этих образцов в течение 20 ч наблюдалось дальнейшее уменьшение их сопротивления. При этом на образце, отожженном в течение 50 ч, по-прежнему выявлялся рефлекс при  $\theta = 14.42$  град, соответствующий отражению от плоскостей  $\{101\}$  фазы  $\text{SnO}$ . Относительная интенсивность этого рефлекса уменьшалась, что, по-видимому, связано с доокислением фазы  $\text{SnO}$ .

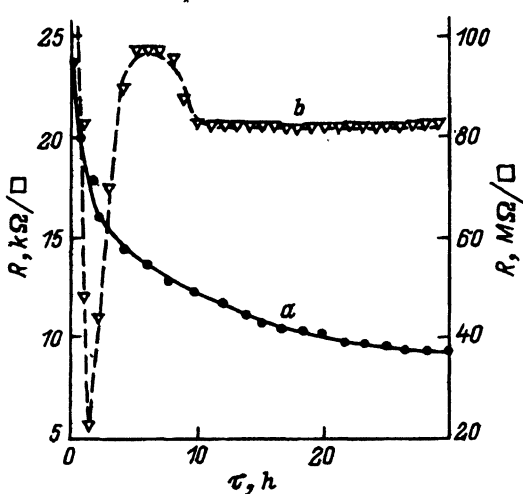


Рис. 2. Зависимость сопротивления слоев ( $R$ ) от времени отжига  $\tau$  для слоев, полученных в условиях, соответствующих участкам 2 (a) и 3 (b) на рис. 1.

Таким образом, слои, полученные на участке 2, непосредственно после пыления характеризуются существенным дефицитом кислорода по отношению к стехиометрическому составу диоксида олова и неформированной кристаллической структурой. На начальном этапе отжига происходит формирование структуры слоев. При этом образуется гетерофазная структура, содержащая монооксид и диоксид олова, причем монооксид доокисляется в процессе дальнейшего отжига до  $\text{SnO}_2$ .

Сопrotивление слоев, полученных на частке 3, изменялось при отжиге сложным образом (рис. 2), причем на температурной зависимости сопротивления от времени окисления наблюдался участок насыщения при времени отжига свыше 15 ч. На дифрактограммах как только что полученных, так и отожженных образцов наблюдались рефлексy только от кристаллографических плоскостей  $\text{SnO}_2$ . Как видно из табл. 2, уширение рентгеновских рефлексов для слоев непосредственно после получения магнетронным распылением существенно превосходит уширение рефлексов от слоев, подвергнутых отжигу, при этом часть слабых рефлексов, наблюдаемых на отожженных слоях (табл. 1), для неотожженных слоев не выделяется на уровне фона. Это свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры, а также о возможном присутствии в материале только что полученных слоев областей с неформированной кристаллической структурой. Сопrotивление слоев, а также уширение рефлексов и их относительные интенсивности оставались неизменным после проведения дополнительного отжига.

Таким образом, существенной причиной нестабильности электрических свойств слоев, полученных магнетронным распылением, по-видимому, следует считать несовершенство их кристаллической структуры, обусловленное, в частности для метода магнетронного распыления, существенным отличием условий получения слоев от равновесных.

Наблюдения отожженных пленок в электронном микроскопе (увеличение  $\times 10000$ ) показали, что пленки того и другого типа обладали рыхлой поликристаллической структурой. Максимальный размер кристаллита не превышал 100 мкм. По данным об уширении рефлексов на отожженных слоях по методике [5] был оценен минимальный размер кристаллитов. Сопоставление результатов наблюдений в электронном микроскопе и рентгеновского анализа позволяет считать, что размеры кристаллитов в отожженных образцах, полученных в режимах, соответствующих как участку 2, так и участку 3 рис. 1, распределены в интервале  $30 \div 100$  нм.

### Сопrotивление и газочувствительность слоев

На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости сопротивления  $R$  отожженных слоев, полученных на участках 2 и 3 кривой рис. 1 соответственно, как в отсутствие в окружающей атмосфере восстанавливающих газов, так и при воздействии паров этанола с концентрацией 0.1 об%. Качественный характер зависимостей воспроизводится для образцов, полученных на различных подложках, как для образцов участка 2, так и для образцов участка 3. Существенное изменение сопротивления под воздействием этанола наблюдается при температурах свыше  $300^\circ\text{C}$ , однако в диапазоне температур  $150 \div 300^\circ\text{C}$  наблюдается участок слабой чувствительности, с максимумом при температуре порядка  $240^\circ\text{C}$ .

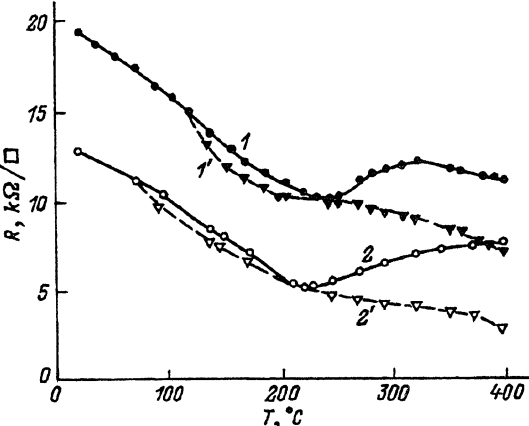


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления отожженных слоев, полученных в условиях участка 2 рис. 1. Условия получения: 1, 1' — на подложке из ситалла СТ-38; 2, 2' — на подложке из поликора; 1, 2 — в отсутствие восстанавливающих газов; 1', 2' — под воздействием 0.1% этанола.

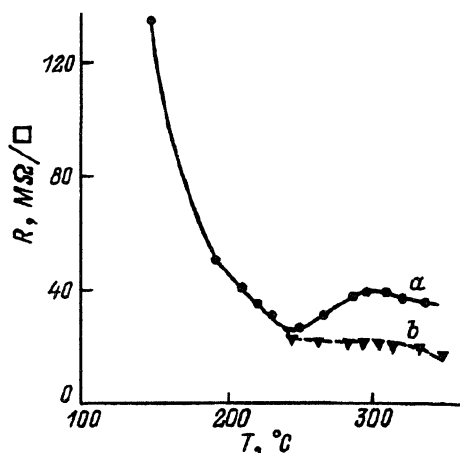


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления отожженного слоя, полученного в условиях участка 3 рис. 1. Условия получения: а — в отсутствие восстанавливающих газов; б — под воздействием 0.1 об% этанола.

Отметим, что указанные зависимости воспроизводились как для независимо полученных серий образцов, так и при многократных повторных измерениях на одном и том же образце. При этом для образцов, полученных в режимах, соответствующих участку 2, при сохранении качественного характера зависимостей  $R = f(T)$  наблюдалось изменение сопротивления слоя как в чистой атмосфере, так и под воздействием паров этанола, связанное, по-видимому, с доокислением включений монооксида олова.

### Обсуждение результатов

Результаты рентгеновских исследований свидетельствуют, что полученные реактивным магнетронным распылением слои диоксида олова как в режимах, соответствующих дефициту кислорода, так и в режимах, соответствующих образованию полного оксида, обладают неформированной или сильно несовершенной кристаллической структурой. По-видимому, эта особенность обуславливает отсутствие газочувствительности у слоев с участка 2 и нестабильность сопротивления и чувствительности образцов с участка 3. Формирование кристаллической структуры слоев происходит на начальном этапе отжига, причем в слоях с дефицитом кислорода образуется гетерофазная система, содержащая монооксид и диоксид олова. При дальнейшем отжиге этих образцов монооксид олова окисляется до  $\text{SnO}_2$ . Этот процесс обуславливает долговременное изменение сопротивления образцов, полученных в режимах дефицита кислорода. Соответственно для стабилизации свойств таких образцов требуется длительное время отжига. Поэтому для получения газочувствительных слоев  $\text{SnO}_2$  целесообразно производить напыление в условиях, обеспечивающих формирование пленки с составом, соответствующим полному оксиду. Однако только

что полученные в таких режимах пленки по-прежнему обладают не совершенной кристаллической структурой, возникающей вследствие сильно неравновесных процессов, протекающих при распылении и конденсации пленок методом РМР [6]. Это обуславливает необходимость стабилизирующего отжига. В процессе отжига происходит также формирование микроструктуры материала, причем размеры кристаллитов стабилизируются в пределах  $30 \div 100$  нм.

Газочувствительные свойства слоев формируются также в процессе отжига, что позволяет связать это с формированием структуры слоя. Отметим, что на чувствительность сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  к восстанавливающим газам и их стабильность существенное влияние может оказывать также и изменение концентрации собственных дефектов — вакансий кислорода, образующих донорные центры с энергией ионизации не более 0.15 эВ [7]. Стабильность во времени сопротивления отожженных образцов, полученных в режимах участка 3, в чистой атмосфере позволяет предположить, что в процессе отжига достигается также равновесие между собственными дефектами и кислородом воздуха.

### Заключение

Показано, что стабилизация в процессе отжига сопротивления и газочувствительных свойств пленочных полупроводниковых газовых сенсоров на основе диоксида олова, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, в значительной мере обусловлена формированием стабильной кристаллической структуры чувствительного слоя. При этом для слоев, полученных в режимах дефицита кислорода, дополнительным механизмом, приводящим к дрейфу характеристик со временем, является доокисление включений монооксида олова.

### Список литературы

- [1] Н.Р. Hubner, E. Obermeier. *Sensors and actuators*, 17, 351 (1989).
- [2] Н.И. Долотов, А.Б. Зильберман, Ю.Л. Ильин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Д.А. Яськов. *Неорг. матер.*, 30, 83 (1994).
- [3] Е.В. Андреева, А.Б. Зильберман, Ю.Л. Ильин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Д.А. Яськов, *ФТП*, 27, 1095 (1993).
- [4] *Картотека дифракционных спектров ASTM*, NN 21-1250, 6-0395, 4-0673, 7-195, 16-737.
- [5] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1982).
- [6] *Технология тонких пленок*, под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга (М., Сов. радио, 1977) т. 1.
- [7] J.A. Marley, R.C. Dockerty, *Phys. Rev. A*, 40, 307 (1965).

Редактор Л.В. Шаронова

**Formation of the structure of gas-sensitive tin dioxide layers prepared by reactive magnetron sputtering**

*R.M.Voshchilova, D.Z.Dimitrov, N.I.Dolotov, A.R.Kuzmin, A.V.Machin, V.A.Moshnikov, Yu.M.Tairov*

St.Petersburg State Electrotechnical University, 197022 St.Petersburg, Russia

---