

06;12

## Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова

© В.В. Кисин, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев, В.В. Симаков

Саратовский государственный технический университет,  
410054 Саратов, Россия  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410601 Саратов, Россия

(Поступило в Редакцию 24 февраля 1998 г.)

Рассмотрен процесс осаждения пленок оксида олова методом реактивного распыления стехиометрической мишени. Установлены условия, при которых можно сформировать кристаллическую структуру слоя и получить газочувствительность без последующего высокотемпературного отжига.

Пленки  $\text{SnO}_2$ , полученные в вакууме из стехиометрического источника, становятся газочувствительными после их отжига в кислороде [1]. Это связано с тем, что во время процесса осаждения часть кислорода неизбежно откачивается из области формирования пленки. В результате осаждается аморфный или гетерофазный слой, содержащий Sn, SnO и  $\text{SnO}_2$ , гомогенизация которого требует последующей многочасовой обработки при высоких температурах [2,3], что затрудняет интеграцию активного слоя в сложные, например интеллектуальные, сенсоры.

Вместе с тем однородные поликристаллические пленки  $\text{SnO}_2$  можно получать в результате низкотемпературного процесса путем введения кислорода в реактор, не прибегая к высокотемпературной обработке. Однако условия формирования слоя с заданной стехиометрией остаются неопределенными, о чем свидетельствует использование разными исследовательскими группами газовых смесей с различным содержанием кислорода [4–6]. Очевидно, состав растущего слоя зависит не только от величины расхода кислорода.

Целью настоящей работы являлось построение и экспериментальная проверка модели процесса низкотемпературного формирования газочувствительного слоя методом реактивного распыления стехиометрической мишени, позволяющей связать состав осаждаемого слоя с параметрами технологического процесса и оборудования.

Рассмотрим реактивное распыление с высокочастотным смещением мишени  $\text{SnO}_2$ . Будем считать, что металл и кислород распыляются с одинаковой постоянной скоростью  $f$ . Атомы Sn осаждаются на стенки и подложку, а кислород увеличивает парциальное давление кислорода  $p$  в камере. На величину  $p$  влияет также поступление кислорода из внешнего источника. При расходе  $q_0$  количество молекул кислорода в камере увеличивается со скоростью  $N_a q_0 / V_0$ , где  $N_a$  — число Авогадро,  $V_0$  — объем одного моля при нормальных условиях. Откачка вызывает уменьшение числа молекул кислорода со скоростью  $pSN_a/P_0V_0$ , где  $P_0$  — атмосферное давление,  $S$  — скорость откачки насоса. При проектировании вакуумных технологических систем обычно добавляются

независимости  $S$  от  $p$ . Наконец, из области с давлением  $p$  в соответствии с молекулярно-кинетической теорией за единицу времени на единицу поверхности стенок камеры и подложки поступает поток атомов кислорода, равный  $F = 2p/(2\pi mkT)^{1/2}$ , где  $m$  — масса молекулы кислорода,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Учитывая, что хемосорбция кислорода происходит с захватом свободного электрона, и считая, что в результате различия в концентрациях свободных носителей заряда атомы кислорода прилипают к SnO хуже, чем к Sn, а к  $\text{SnO}_2$  не прилипают совсем, получаем условие постоянства давления кислорода в камере

$$q = \Psi(\sigma + \alpha + \eta\beta),$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — доли поверхности стенок камеры и подложки, покрытые Sn, SnO и  $\text{SnO}_2$  соответственно;  $\eta$  — коэффициент прилипания кислорода к SnO;  $q = 1 + q_0 N_a / V_0 f A_t$  — натекание кислорода;  $\sigma = SN_a p / F_0 V_0 A_s$  — эффективность откачки;  $\Psi = FA_s / 2fA_t$  — относительный поток кислорода на

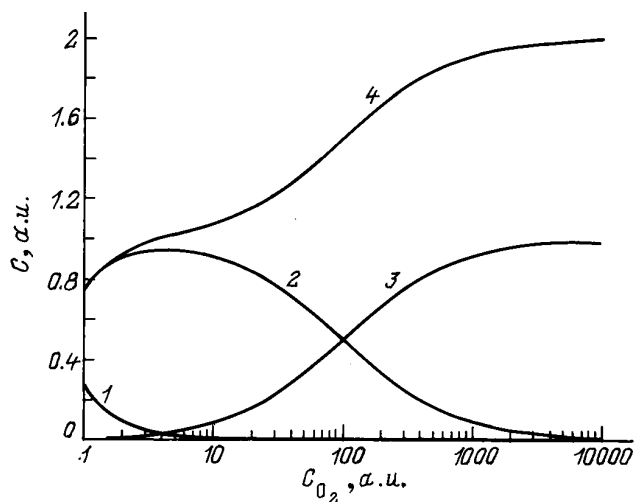
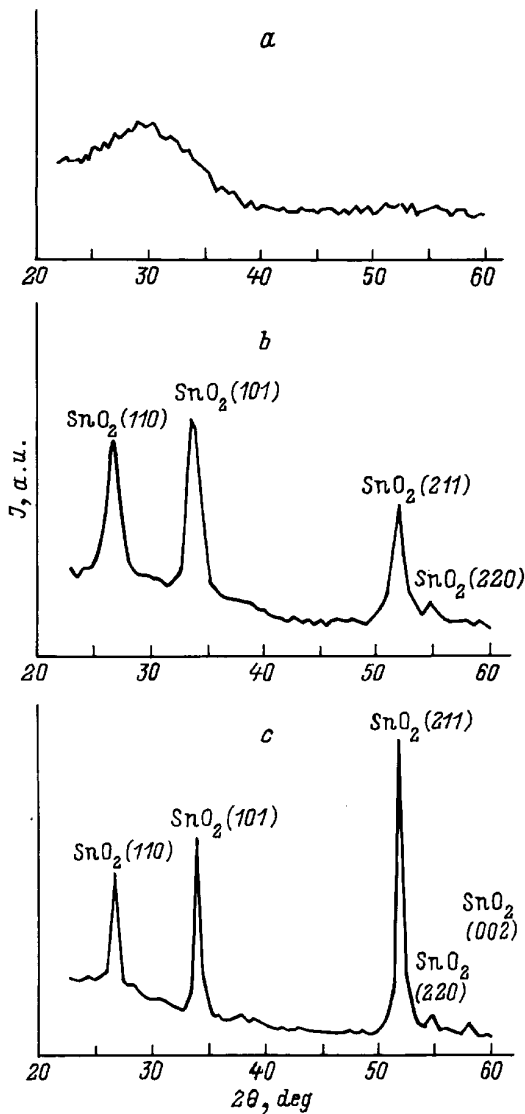


Рис. 1. Зависимость состава пленки оксида олова от натекания кислорода: 1–3 — доли Sn, SnO и  $\text{SnO}_2$  соответственно; 4 — отношение  $\text{O}_2$  к Sn в слое.



**Рис. 2.** Дифрактограммы формируемых слоев оксида олова: *a* — осаждение в атмосфере Ar без термообработки, *b* — с термообработкой в потоке O<sub>2</sub>, *c* — осаждение в газовой смеси Ar/O<sub>2</sub> 1 : 3.

стенки камеры и подложку;  $A_f$  и  $A_s$  — площади мишени и осаждаемой пленки соответственно.

Площадь, занимаемая металлом, увеличивается за счет напыления Sn на SnO, а уменьшается — за счет окисления. Площадь, занимаемая SnO<sub>2</sub>, увеличивается за счет окисления SnO и уменьшается при напылении на нее металла. В стационарных условиях  $\Psi\alpha = \beta$ ,  $\eta\Psi\beta = \gamma$ .

Результаты расчета зависимости состава пленки от поступления кислорода в камеру представлены на рис. 1. В отсутствие внешнего напуска кислорода ( $q = 1$ ) пленка состоит из смеси фаз Sn, SnO и SnO<sub>2</sub>. С ростом величины расхода кислорода формируется пленка, близкая по составу к SnO, а при дальнейшем увеличении  $q$  — к SnO<sub>2</sub>. Если создавать на подложке условия, пре-

пятствующие кристаллизации SnO, то можно ожидать, что при малых расходах кислорода будут формироваться аморфные слои, а при больших — поликристаллические.

Экспериментальная проверка модели проводилась с помощью установки типа УВП-2М. Пленки оксида олова осаждались методом магнетронного распыления стехиометрической мишени SnO<sub>2</sub>. Во время процесса общее давление аргоно-кислородной смеси составляло 3 мТорр, мощность разряда — около 100 W/cm<sup>2</sup>. Температура подложки выбиралась равной 170°C, чтобы за счет диспропорционирования SnO не происходила кристаллизация слоя в решетке, отличной от решетки типа рутила. Образцы получались осаждением в аргоне с последующим отжигом в атмосфере кислорода или осаждением в смеси аргон–кислород. Толщина пленок выбиралась в соответствии с моделью газочувствительности тонких пленок [7]. Рентгеноструктурные исследования проводились с помощью дифрактометра типа ДРОН-2.0, измерения электрических свойств выполнялись по схеме трехэлектродного датчика газа [8].

Пленки, выращенные в аргоне, были рентгеноаморфными (рис. 2, *a*) и не обладали газочувствительностью. Двухчасовой отжиг в атмосфере кислорода при температуре 700°C вызывал кристаллизацию слоев (рис. 2, *b*), изменение электропроводности и появление газочувствительности. Напуск кислорода в камеру приводил к формированию газочувствительных поликристаллических пленок в ходе осаждения без дополнительной термообработки (рис. 2, *c*). Максимум газочувствительности наблюдался у пленок, осажженных в смеси 1 : 3 аргон–кислород, что для нашей установки соответствовало натеканию  $q = 10^3$ . Дальнейшее увеличение расхода вызывало рост сопротивления слоев за счет снижения концентрации собственных доноров и, как следствие, ухудшение их газочувствительности.

Таким образом, предложенная модель позволила связать состав осаждаемого слоя с параметрами технологического процесса и оборудования, а также определить условия, при которых газочувствительные слои могут быть сформированы при низких температурах.

**Список литературы**

- [1] Fang Y.K., Lee J.J. // Thin Solid Films. 1989. Vol. 169. P. 51–56.
- [2] Williams G., Coles G. // Sensors and Actuators. 1995. Vol. B24-25. P. 469–473.
- [3] Huang J.-L., Kuo D.-W., Shew B.-Y. // Surf. and Coat. Technol. 1996. Vol. 79. P. 263–267.
- [4] Kaciulis S., Mattogno G., Galdikas A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. Vol. 14. N 6. P. 3164–3168.
- [5] Di Giulio M., Serra A., Tepore A. et al. // Mater. Sci. Forum. 1996. Vol. 203. P. 143–148.
- [6] Andreev S.K., Popova L.I., Gueorguiev V.K., Manolov E.B. // Vacuum. 1996. Vol. 47. N 11. P. 1325–1328.
- [7] Kisin V.V., Sysoev V.V., Simakov V.V., Voroshilov S.A. // Proc. of 10<sup>th</sup> Europ. Conf. on Solid State Transducers "Euroensors X". Leuven (Belgium), 1996. Vol. 3. P. 977–980.
- [8] Кусин В.В., Ворошилов С.А., Сысоев В.В., Симаков В.В. // ПТЭ. 1995. № 5. С. 178–181.