

# Физические свойства пленок SnO<sub>2</sub>, обработанных некогерентным импульсным излучением

© С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза\*,<sup>¶</sup>, Т.В. Свистова, О.И. Борсякова

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

\* Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Получена 12 апреля 2005 г. Принята к печати 25 апреля 2005 г.)

Приведены результаты исследований электрофизических свойств тонких пленок SnO<sub>2</sub>, полученных методом реактивного магнетронного напыления. Исследована кристаллизация пленок под действием интенсивного некогерентного импульсного светового излучения с помощью промышленной установки УОЛП-1. Показано, что кратковременный импульсный отжиг в течение долей секунды приводит к кристаллизации пленки и высоким значениям ее газовой чувствительности. Установлено, что характер взаимодействия с газами поликристаллической пленки, обработанной изотермически, аналогичен особенностям взаимодействия газов с пленками, кристаллизованными импульсным отжигом.

PACS: 81.40.Tv, 81.40.Wx, 61.80.Ba

## 1. Введение

Поликристаллические пленки SnO<sub>2</sub> широко используются в качестве газочувствительных слоев в датчиках газов [1]. Газовая чувствительность пленок SnO<sub>2</sub> тем выше, чем меньше размер зерна поликристаллов, так как взаимодействие поверхности полупроводниковой пленки SnO<sub>2</sub> с газом проявляется в изменении области пространственного заряда и поверхностного электросопротивления пленки [2]. Размер зерна поликристалла зависит от температуры и условий кристаллизации аморфной пленки [3].

При изотермическом отжиге высокотемпературному воздействию подвергается не только газочувствительная пленка, но и подложка, и все конструкционные элементы датчика. Это может приводить к возникновению различных термических процессов в пленке и в подложке, например к ускорению диффузии атомов и к химическим взаимодействиям пленки и элементов датчика с воздухом, с подложкой и с границей раздела. При импульсном отжиге световое излучение ксеноновых ламп, соответствующее фундаментальным оптическим переходам в SnO<sub>2</sub>, характеризуется большим коэффициентом поглощения ( $\alpha \approx 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ ), т.е. световой поток в основном поглощается пленкой на толщине  $\sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}$ . Кратковременность воздействия световых импульсов уменьшает эффективность диффузионных процессов на границе раздела пленка-подложка и между отдельными зернами поликристаллов. Возникновение большого числа зародышей кристаллизации в неравновесных условиях снижает вероятность образования крупных зерен по сравнению с последствиями изотермической обработки.

При кристаллизации пленки с помощью импульсного лазерного воздействия удастся значительно сократить время термообработки без ухудшения физических

свойств пленки [4]. В данной работе представлены результаты исследований влияния режимов интенсивного некогерентного импульсного светового излучения на физические свойства пленок SnO<sub>2</sub>, полученных методом реактивного магнетронного распыления.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Пленки SnO<sub>2</sub> были получены методом реактивного магнетронного распыления оловянной мишени в атмосфере Ag + O<sub>2</sub> по методике, описанной нами ранее [5]. Импульсному фотонному отжигу (ИФО) были подвергнуты образцы пленок SnO<sub>2</sub> толщиной от 1 до 2 мкм и с поверхностным сопротивлением от 80 до 1800 Ом/□.

Импульсный отжиг на воздухе некогерентным световым излучением ксеноновых ламп осуществлялся на промышленной установке лучевой обработки УОЛП-1 с диапазоном длин волн излучения от 200 до 1600 нм. Излучательными элементами установки являются три ксеноновые газоразрядные лампы ИНП-16250А, работающие в импульсном режиме. Выбор длительности импульса 0.3 с обусловлен тем, что это время оказалось достаточным для полного прогрева пленки SnO<sub>2</sub> толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$  при световом воздействии с одной стороны образца. Плотность энергии излучения и температура образцов определялись расчетным методом [6].

Режимы воздействия на пленку SnO<sub>2</sub> при импульсном фотонном отжиге

№ образца	Температура, °С	Длительность импульса, с	Мощность, Вт/см <sup>2</sup>
1	400	0.3 (×3)	8
2	465	0.3 (×2)	9
3	530	0.3 (×2)	10
4	600	0.3	12

<sup>¶</sup> E-mail: rembeza@phys.vsu.ru

Режимы воздействия ИФО на пленки  $\text{SnO}_2$  представлены в таблице.

До и после импульсной обработки осуществлялся контроль электросопротивления пленок в интервале температур 20–400°C четырехзондовым методом с помощью установки ЦИУС-1, измерялись концентрации и подвижность свободных носителей заряда методом Ван-дер-Пау с помощью эффекта Холла. Величина газовой чувствительности определялась как  $S = R_a/R_g$ , где  $R_a$  — сопротивление пленки на воздухе,  $R_g$  — сопротивление пленки в смеси исследуемого газа и воздуха [5]. Коэффициент пропускания пленок определялся с помощью спектрофотометра СФ-16.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для определения условий оптимизации воздействия ИФО на электрофизические свойства пленок осуществлялись измерения их оптических и электрических параметров до и после импульсного отжига. Результаты измерения оптического пропускания до и после ИФО позволили выбрать режимы (длительность и температуру) импульсных термообработок. При многократном импульсном фотонном отжиге при температурах 400, 465, 530°C оптическое пропускание изменяется незначительно. Стабилизация величины коэффициента пропускания достигается при температуре 400°C уже после трехкратного воздействия импульсами длительностью по 0.3 с каждый, а при температурах 465 и 530°C — после двукратного воздействия импульсами по 0.3 с каждый. В случае ИФО при 600°C наблюдается стабилизация оптических параметров уже после первого воздействия импульса длительностью 0.3 с.

Исследовались температурные зависимости поверхностного сопротивления пленок  $\text{SnO}_2$  до и после ИФО при разных температурах. Анализ экспериментальных данных показал, что отжиг при  $T \approx 400^\circ\text{C}$  приводит к стабилизации поверхностного сопротивления после трехкратного воздействия импульсов длительностью 0.3 с каждый; при  $T \approx 465$  и  $T \approx 530^\circ\text{C}$  температурная зависимость сопротивления стабилизируется уже после двукратного ИФО по 0.3 с; ИФО при  $T \approx 600^\circ\text{C}$  приводит к незначительному уменьшению сопротивления, и температурная зависимость поверхностного сопротивления стабилизируется уже после первого раза воздействия импульса длительностью 0.3 с.

Таким образом, наибольший интерес представляют образцы, подвергшиеся импульсному отжигу при температурах 530°C (двукратное воздействие по 0.3 с) и 600°C (однократное воздействие длительностью 0.3 с), физические свойства которых будут описаны далее.

Типичные температурные зависимости подвижности свободных носителей заряда после ИФО при температурах 530 и 600°C представлены на рис. 1.

Характер температурной зависимости подвижности свободных носителей заряда после ИФО при температурах

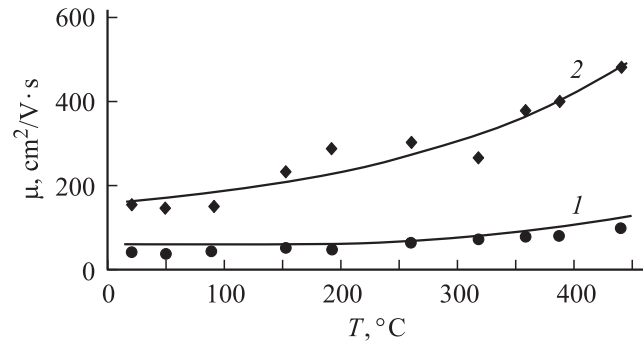


Рис. 1. Температурная зависимость подвижности свободных носителей заряда в пленках  $\text{SnO}_2$  после ИФО: 1 — при  $T = 530^\circ\text{C}$  (двукратное воздействие импульсами длительностью по 0.3 с), 2 — при  $T = 600^\circ\text{C}$  (однократное воздействие импульсом 0.3 с).

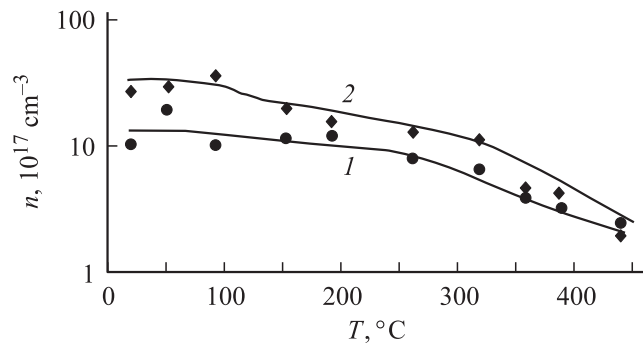
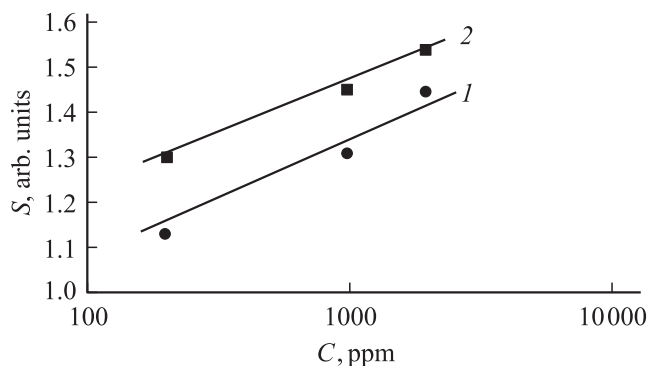


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда в пленках  $\text{SnO}_2$  после ИФО: 1 — при  $T = 530^\circ\text{C}$  (двукратное воздействие импульсами длительностью по 0.3 с), 2 — при  $T = 600^\circ\text{C}$  (однократное воздействие импульсом 0.3 с).

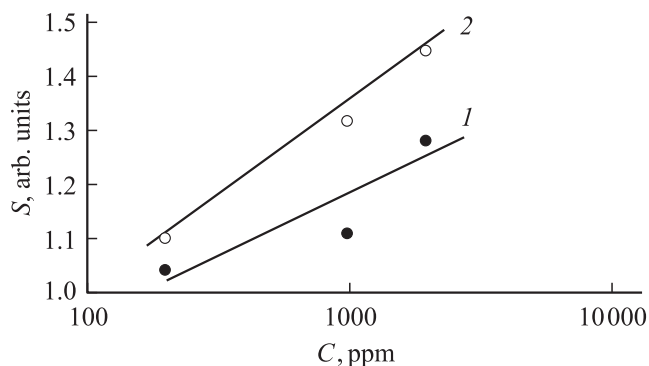
турах 530 и 600°C совпадает с характером зависимостей подвижности после проведения изотермического отжига [5]. Рост подвижности с ростом температуры может быть обусловлен рассеянием носителей зарядов на ионах примеси. Однако для установления особенностей этого процесса требуются дополнительные исследования.

Типичные температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда после ИФО при температурах 530 и 600°C представлены на рис. 2. После ИФО при температурах 530 и 600°C характер изменения концентрации практически не отличается. В обоих случаях при температурах 20–200°C концентрация свободных носителей заряда практически остается постоянной. С ростом температуры выше 200°C концентрация уменьшается в среднем на порядок, что аналогично поведению пленок при изотермическом отжиге [5]. Этот эффект может быть связан с механизмом адсорбции кислорода из воздуха кислородными вакансиями пленки  $\text{SnO}_2$ .

В соответствии с существующими представлениями [7] на вакансиях кислорода в пленке  $\text{SnO}_2$  могут



**Рис. 3.** Статические характеристики газовой чувствительности пленок SnO<sub>2</sub> к парам этилового спирта до ИФО (1) и после двукратного воздействия ИФО (2) при температуре отжига 530°C (образец 3).



**Рис. 4.** Статические характеристики газовой чувствительности пленок SnO<sub>2</sub> к парам спирта до ИФО (1) и после одного воздействия ИФО (2) при температуре отжига 600°C (образец 4).

существовать три вида хемосорбированных молекул кислорода: O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>. Переход от одной формы кислорода к другой различается температурой и видом реакции, например, при температурах, превышающих 150°C, преобладают состояния O<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup>, для образования которых требуется переход электронов из зоны проводимости на поверхностные состояния, что приводит к уменьшению концентрации свободных носителей заряда в пленке SnO<sub>2</sub>, что подтверждается нашими экспериментальными данными.

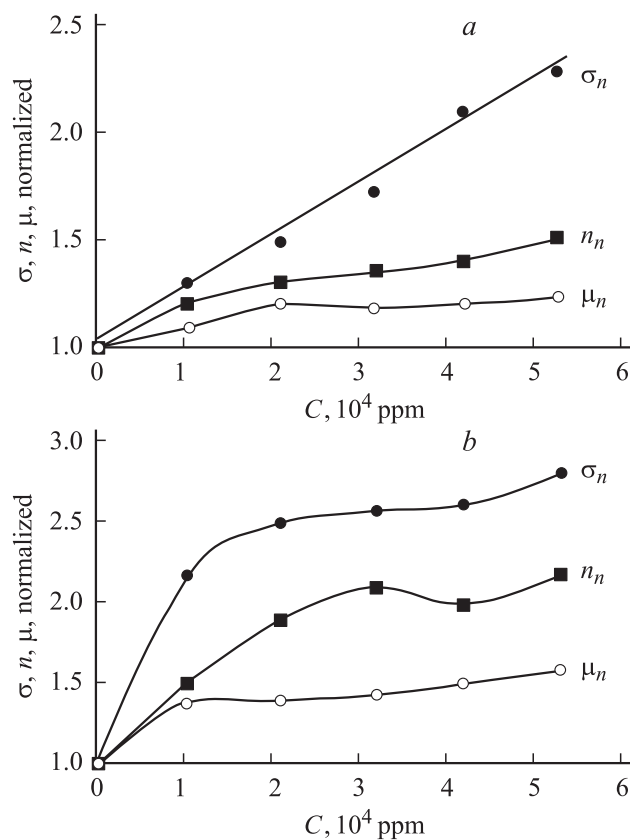
Наиболее важным является вопрос о том, как влияет импульсный фотонный отжиг на газовую чувствительность пленок SnO<sub>2</sub>, так как это одна из основных характеристик работы полупроводниковых датчиков газов. Было исследовано влияние ИФО на газовую чувствительность до и после проведения отжига. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

После ИФО газовая чувствительность пленок повышается (в среднем на 15%), однако этот результат заметней всего при температуре термообработки  $T = 600^\circ\text{C}$  после однократного применения ИФО длительностью 0.3 с. В случае отжига при темпера-

туре 530°C стабильный результат достигается после воздействия двух импульсов ИФО по 0.3 с каждый.

Характер взаимодействия ионов детектируемого газа с хемосорбированным кислородом в разных зарядовых состояниях рассмотрен в модели Барзана [8]. Согласно этой модели, при взаимодействии газа с хемосорбированным кислородом в форме O<sup>-</sup> (при температуре ~ 260°C) концентрация и подвижность носителей заряда меняются пропорционально концентрации газа в степени 1/2 ( $n \propto c^{1/2}$ ,  $\mu \propto c^{1/2}$ ), а электропроводность образца растет линейно с изменением концентрации газа ( $\sigma \propto c^1$ ). Если взаимодействие происходит с кислородом в форме O<sup>2-</sup> (при температуре ~ 360°C), то  $n \propto c^{1/3}$ ,  $\mu \propto c^{1/3}$ ,  $\sigma \propto c^{2/3}$ , т.е. из характера зависимостей электрических параметров пленки SnO<sub>2</sub> от концентрации газа при данной температуре можно оценить роль различных ионов кислорода в процессах взаимодействия с исследуемым газом.

Для проверки модели взаимодействия ионов газа с поверхностью пленки были выполнены эксперименты по изучению характера изменения электрофизических параметров пленок SnO<sub>2</sub> на установке измерения эффекта Холла со специальной камерой для приготовления контролируемых газовых сред. Было исследовано изменение  $n$ ,  $\mu$  и  $\sigma$  пленок SnO<sub>2</sub> в парах этилового спирта в интервале концентраций  $(1-5) \cdot 10^4$  ppm и при



**Рис. 5.** Нормализованные зависимости электрических параметров пленки SnO<sub>2</sub> (после ИФО, образец 3) от концентрации спирта в воздухе при температурах, °C: a — 260, b — 360.

температурах 260 и 360°C после ИФО. На рис. 5 приведены нормализованные зависимости проводимости  $\sigma_n = \sigma/\sigma_0$ , концентрации  $n_n = n/n_0$  и подвижности  $\mu_n = \mu/\mu_0$  свободных носителей заряда в пленках SnO<sub>2</sub> от концентрации спирта в воздухе, измеренные при различных температурах, где  $\sigma_0$ ,  $n_0$ ,  $\mu_0$  — параметры, измеренные в чистом воздухе,  $\sigma$ ,  $n$ ,  $\mu$  — параметры, измеренные в парах спирта.

Как следует из экспериментальных данных, характер изменения электрических параметров от концентрации спирта при температурах пленок SnO<sub>2</sub> 260°C (когда преобладают ионы O<sup>-</sup>) и 360°C (область преобладания ионов O<sup>2-</sup>) после проведения ИФО совпадает с характером этих изменений под действием изотермического отжига [9]. Таким образом, импульсный фотонный отжиг, несмотря на его кратковременность, не изменяет механизм газовой чувствительности пленок, а повышает величину этой чувствительности, возможно, за счет уменьшения размеров зерна поликристаллов.

#### 4. Заключение

В результате термообработки пленок SnO<sub>2</sub> некогерентным импульсным излучением ксеноновых ламп на воздухе с целью кристаллизации и стабилизации электрических параметров определены оптимальные режимы отжига (температура и длительность импульсного воздействия).

С помощью эффекта Холла исследованы температурные зависимости концентраций и подвижностей носителей зарядов в интервале 20–400°C.

По изменению электросопротивления пленок определена их газовая чувствительность к парам этилового спирта, а также зависимость газовой чувствительности от концентрации спирта.

По характеру изменения концентрации носителей заряда и их подвижности, а также электропроводности пленок SnO<sub>2</sub>, термообработанных ИФО, установлена зависимость этих параметров от концентрации паров спирта, что позволило экспериментально подтвердить предложенную ранее модель [8] механизма взаимодействия ионов газа с кислородными вакансиями пленки SnO<sub>2</sub>.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения некогерентного импульсного излучения для термической кристаллизации и стабилизации электрических параметров газочувствительных пленок SnO<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 03-02-96453 и НТП „Университеты России“ Z 1886-04.

#### Список литературы

[1] J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Coles. Meas. Sci. Technol., **4**, 711 (1993).

- [2] W. Göpel, K.D. Schierbaum. Sens. Actuators, **B26-27**, 1 (1995).  
 [3] S.R. Morrison. Sens. Actuators, **B2**, 329 (1982).  
 [4] E.S. Rembeza, O. Richard, J. Van Landuyt. Mater. Res. Bull., **34**(10/11), 1527 (1999).  
 [5] С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, О.И. Борсякова. ФТП, **35** (7), 796 (2001).  
 [6] С.Б. Кушев, В.Н. Санин. Вестн. ВГТУ. Сер. Материаловедение (Воронеж, Изд-во ВГТУ, 1998) вып. 1.3, с. 66.  
 [7] D. Kohl. Sens. Actuators, **B18**, 71 (1989).  
 [8] N. Barsan. Sens. Actuators, **B17**, 241 (1995).  
 [9] S.I. Rembeza, E.S. Rembeza, T.V. Svistova, O.I. Borsiakova. Phys. Status Solidi (A), **179**, 147 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

#### Physical properties of SnO<sub>2</sub> films treated with noncoherent impulse radiation

S.I. Rembeza, E.S. Rembeza\*, T.V. Svistova, O.I. Borsiakova

Voronezh State Technical University,  
 394026 Voronezh, Russia  
 \* Voronezh State University,  
 394006 Voronezh, Russia

**Abstract** Experimental results of electrophysical properties SnO<sub>2</sub> films produced by reactive magnetron sputtering are reported. Film's crystallization under the influence of intensive noncoherent impulse light radiation was studied with the help of industrial equipment UOL.P-1. It was shown that intensive short duration impulse annealing during the fractions of a second leads to the crystallization of the films and to the high values of its gas sensitivity. It was determined that the polycrystalline film treated isothermally have similar character of interaction with gases as the films crystallized by impulse annealing.