

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ГЕЛИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ОЛОВА

А. И. Кругляк¹, Р. Л. Туан^{1,2}, Р. С. Исаев¹, В. К. Ксенович³, В. А. Доросинец³,
М. А. Самарина³, Д. В. Адамчук⁴, А. С. Дорошкевич¹

¹⁾ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, г. Дубна, Россия,
e-mail: Anastasiya.Kruglyak@nf.jinr.ru

²⁾ Вьетнамский институт атомной энергии, ул. Ли Туонг Кьет, 59, 100925, Ханой, Вьетнам,
e-mail: phanluongtuan@gmail.com

³⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by

⁴⁾ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Беларусь, e-mail: adamchuk_dzmitry@yahoo.com

Проведена имплантация ионов He^+ в пленки оксидов олова для модификации их структурных свойств. С использованием методики рентгеновского дифракционного анализа установлено, что как исходные, так и подвергнутые ионной имплантации пленки имеют многофазную структуру, в состав которой входят фазы SnO , SnO_2 и Sn_2O_3 . Методом Резерфордского обратного рассеяния установлено, что имплантация ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в неупорядоченные пленки оксидов олова не приводит к существенному перераспределению между содержанием атомов Sn и O по всей толщине пленок.

Ключевые слова: пленки оксида олова; магнетронное распыление; ионная имплантация; рентгеноструктурный анализ; Резерфордское обратное рассеяние.

THE EFFECT OF HELIUM IMPLANTATION ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF DISORDERED TIN OXIDE FILMS

A. I. Kruglyak¹, P. L. Tuan^{1,2}, R. S. Isayev¹, V. K. Ksenevich³, V. A. Dorosinets³,
M. A. Samarina³, D. V. Adamchuk⁴, A. S. Doroshkevich¹

¹⁾ Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Street, 141980, Dubna, Russia

²⁾ Vietnam Atomic Energy Institute 59 Ly Thuong Kiet St, 100925, Hanoi, Vietnam

³⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030, Minsk, Belarus

⁴⁾ Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Bobruiskaya str. 11, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Kruglyak (Anastasiya.Kruglyak@nf.jinr.ru)

He^+ ion implantation was applied to modify the structural properties of tin oxide films. On the basis of the X-ray diffraction analysis it was found that both the initial and ion-implanted films are characterized by a multiphase structure consisting of SnO , SnO_2 , and Sn_2O_3 phases. By means of the Rutherford back-scattering method it was established that the implantation of He^+ ions with energy $E = 2.4$ MeV at an irradiation dose of $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ into disordered films of tin oxides does not induce a significant redistribution between the content of Sn and O atoms through the whole films' thickness.

Key words: tin oxide films; magnetron sputtering; ion implantation; X-ray diffraction analysis; Rutherford backscattering.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию пленок диоксида олова, относящегося к классу металлооксидных полупроводников, обусловлен тем, что он является наиболее распространенным материалом, используемым в качестве активного вещества датчиков газов и влажности. Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа на основе диоксида олова (SnO_2) широко исследуются из-за таких характеристик SnO_2 , как высокая чувствительность к газам, долговременная стабильность, надежность и низкая стоимость [1, 2]. Благодаря этим характеристикам газовые датчики на основе SnO_2 используются в коммерческих системах газовой сигнализации, датчиках качества воздуха, содержания алкоголя.

Для понижения рабочей температуры датчиков на основе SnO_2 по литературным данным применяется несколько методов облучения, таких как плазменная обработка, электронно-лучевое, ионно-лучевое и ультрафиолетовое облучение [3]. Обнаружено улучшение характеристик датчиков после облучения, что объясняется образованием структурных дефектов, в частности, вакансий кислорода, а также с формированием нестехиометрических фаз оксидов олова.

В работах [4–6] исследовались структурные изменения в SnO_2 , вызванные имплантацией ионов гелия. Результаты этих работ позволяют сделать предположение о перспективности применения имплантации гелия для создания эффективных датчиков влажности, функционирующих при комнатной температуре.

В данной работе используется метод имплантации ионов гелия в пленки оксидов олова для установления возможности модификации их структурных свойств с целью дальнейшей разработки на их основе активных материалов для датчиков влажности и газов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез пленок оксидов олова проводился в НИЛ физики электронных материалов физического факультета БГУ с использованием отработанной ранее методики, основанной на магнетронном распылении олова с последующим двухступенчатым отжигом на воздухе [7–10]. В данной работе магнетронное распыление оловянной мишени (чистотой 99,99 %) диаметром ~ 10 см проводилось на переменном токе частотой 70 кГц в плазме аргона. Напряжение, подаваемое на мишень, составляло ~ 380 В, расстояние мишень-подложка ~ 4 см. В качестве подложки использовалось предметное стекло. Затем проводился двухстадийный отжиг на воздухе напыленных на стеклянные подложки пленок: при 200 °С (немного ниже температуры плавления олова) в течение 2 часов на первой стадии и при температуре 450 °С в течение 1 часа на второй, что позволяло синтезировать пленки, характеризующиеся высоким удельным сопротивлением в силу низкой концентрации кислородных вакансий в них [7]. Было сделано предположение, что в результате облучения ионами He^+ на поверхности пленок оксидов олова происходит образование кислородных вакансий, что приведет к заметному улучшению сенсорных характеристик образцов. Это обусловило выбор для последующей имплантации высокоомных образцов, т.к. для них увеличение концентрации кислородных вакансий вызовет более существенное изменение их влаго- и/или газочувствительности. Ранее с использованием спектроскопии пропускания света видимого и ультрафиолетового диапазона была проведена оценка тол-

щины синтезируемых пленок при использованных параметрах технологического процесса, которая составляла $\sim 1\text{--}1,5$ мкм.

Имплантация ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ в пленки оксидов олова проведена в Лаборатории нейтронной физики имени И. М. Франка (ОИЯИ, г. Дубна, РФ) на ускорителе ЭГ-5 (ОИЯИ, РФ) при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Вакуум в камере при облучении поддерживался на уровне 10^{-5} Па. Глубина проникновения ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ в пленки SnO_2 составляет 4,85 мкм по результатам оценки при помощи программы SRIM-2013. Таким образом, можно утверждать, что ионы He^+ проникают в пленку по всей толщине, достигая подложки.

Для характеристики кристаллической структуры пленок на физическом факультете БГУ проводился рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0,154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX. Исследования элементного состава пленок оксидов олова методом Резерфордского обратного рассеяния (ROP) проводились в Лаборатории нейтронной физики имени И. М. Франка (ОИЯИ, г. Дубна, РФ). Вакуум в камере в процессе регистрации спектров поддерживался на уровне 10^{-4} Па. Измерения проводились на пучке ионов гелия с энергией 2 МэВ при угле наклона мишени $\alpha = 60^\circ$ и угле рассеяния альфа-частиц $\theta = 170^\circ$. Обработка энергетических спектров и получение профиля концентрации элементов по глубине пленок в исследуемых образцах проводилась с применением программы моделирования SIMNRA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный рентгеноструктурный анализ образцов не позволил выявить существенного влияния ионной имплантации ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в неупорядоченные пленки оксидов олова на их кристаллическую структуру. В результате анализа рентгенограмм образцов установлено, что как исходные пленки оксидов олова, так и пленки, в которые проведена имплантация ионов He^+ , характеризуются многофазной структурой, в которую наряду с фазами SnO и SnO_2 , входит также и нестехиометрическая фаза Sn_2O_3 .

Проведенные исследования элементного состава исходных и имплантированных ионами He^+ пленок оксидов олова методом Резерфордского обратного рассеяния (ROP) позволили провести оценку глубины распределения в них атомов Sn и O. На рис. 1 и 2 представлены спектры ROP для исходной пленки оксидов олова, а также для пленки, подвергнутой имплантации ионов He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Из спектров ROP видно, что глубина проникновения ионов He^+ превышает толщину пленок оксидов олова, так как на спектрах наблюдаются пики, связанные с рассеянием ионов He^+ на атомах Si, входящих в состав стекла. Сплошными красными линиями на рис. 1 и 2 показаны результаты моделирования экспериментальных данных при помощи программы SIMNRA, которые позволяют провести оценку концентрации различных элементов послойно по всей толщине пленки.

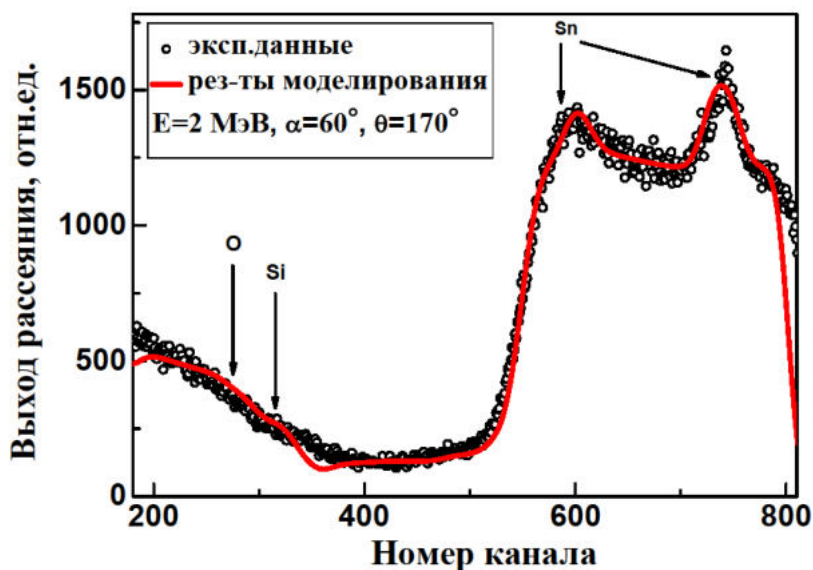


Рис. 1. Энергетический спектр ROP немодифицированной пленки оксидов олова

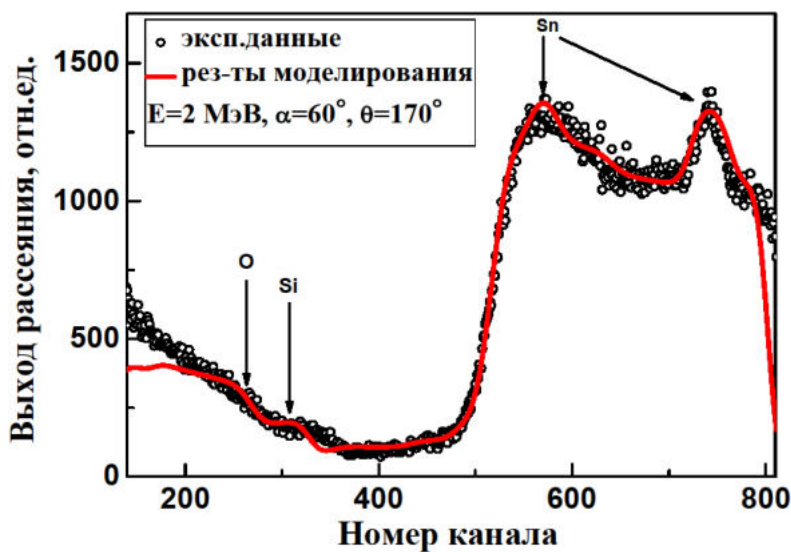


Рис. 2. Энергетический спектр ROP пленки оксидов олова, в которую имплантированы ионы He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ

В табл. 1 и 2 представлены результаты моделирования (расчетов толщины слоев и содержания в них атомов Sn и O), с помощью которых было достигнуто наилучшее соответствие между экспериментальными данными и расчетными кривыми. Как видно из табл. 1 и 2, экспериментальные данные для наших образцов могут быть описаны в рамках модели, в которой пленки оксидов олова на поверхности стеклян-

ной подложки состоят из 5–6 слоев с варьируемой концентрацией атомов Sn и O. При этом, начиная с 4–5 слоя, наблюдается влияние рассеяния ионов He^+ на атомах Si и O, входящих в состав подложки. При моделировании в качестве основного материала пленок оксидов олова считалась фаза SnO_2 .

Таблица 1

Глубинные профили распределения элементов в многофазной пленке оксидов олова

Номер слоя	Толщина		Концентрация элементов в слое, атомные %		
	10^{15} ат./см ²	нм	Sn	O	Si
1	950	338	23,0	77,0	
2	605	215	32,0	68,0	
3	2250	800	21,0	79,0	
4	300	107	32,0	29,0	39,0
5	750	267	20,0	55,0	25,0

Таблица 2

Глубинные профили элементов пленки оксида олова, в которую имплантированы ионы He^+ с энергией $E = 2,4$ МэВ

Номер слоя	Толщина		Концентрация элементов в слое, атомные %		
	10^{15} ат./см ²	нм	Sn	O	Si
1	800	284	24,0	76,0	
2	705	251	33,0	67,0	
3	1650	587	22,0	78,0	
4	1110	395	24,0	76,0	
5	400	142	33,0	45,0	22,0
6	690	245	23,0	57,0	20,0

Следует отметить, что существенного различия в распределении атомов Sn и O для исходных и имплантированных ионами He^+ образцов не обнаружено. Можно отметить постепенное снижение концентрации кислорода по толщине пленок, максимальное значение которого у обоих образцов наблюдается на поверхности и составляет ~ 80 ат. %. Для обеих пленок в верхних слоях наблюдается превышение содержания атомов O над атомами Sn примерно в ~ 2 раза. В то же время атомы Sn достаточно равномерно распределены по глубине, их концентрация варьируется от ~ 20 до ~ 30 ат. %.

Согласно оценкам по спектрам POP при помощи программы SIMNRA толщина пленки оксидов олова (в предположении, что в ней преобладает фаза SnO_2), измеренная в ат/см², в единицах длины составляет $\sim 1,5$ мкм, что согласуется с оценкой, проведенной при помощи спектроскопии пропускания света видимого и ультрафиолетового диапазона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена апробация метода модификации поверхности пленок оксидов олова посредством имплантации в них ионов He^+ . С использованием методов рентгено-

руктрного анализа и Резерфордского обратного рассеяния показано, что имплантация ионов He^+ в пленки оксидов олова с энергией $E=2,4$ МэВ при дозе облучения $1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ не приводит к существенным изменениям в структуре пленки, а ионы He^+ проникают на всю ее толщину $\sim 1,5$ мкм. Для дальнейшей оценки влияния ионной имплантации гелия на образование на поверхности пленок вакансий кислорода планируются исследования влияния дозы облучения на структурные свойства пленок, а также проведение измерений чувствительности пленок к парам воды. Это позволит оценить эффективность метода ионной имплантации для улучшения характеристик пленок оксидов олова с целью создания на их основе чувствительных датчиков влажности, функционирующих при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества Беларусь-ОИЯИ, а также в рамках задания ГПНИ 3.02.1 (НИР 4) «Конвергенция-2025».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Recent Progress on Flexible Room- Temperature Gas Sensors Based on Metal Oxide Semiconductor / L.X. Ou [et. al.] // Nano-Micro Lett. – 2022. – Vol. 14. –P. 206 (1–42).
2. Room-Temperature Chemiresistive Gas Sensing of SnO_2 Nanowires: A Review / V. Shah [et. al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2022. – Vol. 32. – P.741–772.
3. Boosting the sensing properties of resistive-based gas sensors by irradiation techniques: A review / S. M. Majhi [et al.] // Nanoscale. – 2021. – Vol. 13. – P. 5728–4757.
4. Continuously Controlled Optical Band Gap in Oxide Semiconductor Thin Films / A. Herklotz [et. al.] // Nano Lett. – 2016. – Vol. 16, № 3. – P. 1782 (1–6).
5. Impedance studies of polycrystalline tin oxide / J. R. Currie and [et al.] // J Mater Sci: Mater Electron. – 2007. – Vol. 18. – P. 433–439.
6. Stefania, F.R. Control of SnO_2 films by epitaxy and helium implantation. / S.F. Rus, A. Herklotz // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1796. – P. 030008 (1–6).
7. Адамчук, Д.В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневиц // Приборы и методы измерений. – 2019. – Т. 10, № 2. –С. 138–150.
8. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance / D.V. Adamchuk [et al.] // Lithuanian Journal of Physics. – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–187.
9. Weak Localization in Polycrystalline Tin Dioxide Films / V. Ksenevich [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 23. – P. 5415 (1–14).
10. Особенности адсорбции и десорбции водяных паров на поверхности пленок нестехиометрического диоксида олова / Д.В. Адамчук [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук. – 2020. – Т. 56, №1. – С. 102–113.