

Korning Cam ve Si Altaşlar Üzerine RF Magnetron Püskürtme ile Büyütülen SnO₂ İnce Filmlerin Derinlik Profil Analizi

Nihan AKIN SÖNMEZ*^{1,2} 

¹Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, 06374, Ankara, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, 06500, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 06.01.2019, Kabul / Accepted: 23.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

Anahtar Kelimeler

RF püskürtme,
SnO₂,
İnce film,
SiO₂ ara-tabaka,
SIMS

Özet: Tetragonal yapıdaki SnO₂ ince filmleri (100) yönelimli n-tipi Si ve korning cam altaşlar üzerine oda sıcaklığında RF magnetron püskürtme tekniği ile büyütüldü. Büyütülen yapıların atomik dağılımı ve arayüzey durumları, İkincil İyon Kütle Spektrometresi analizlerinden elde edilen derinlik profili spektrumları ile değerlendirildi. Film derinliği boyunca Sn ve O atomik dağılımının homojen dağılım sergilediği görüldü. Bununla birlikte, Si altaş üzerine büyütülen SnO₂ filmi ile Si altaş arasında çok ince bir SiO₂ tabakasının oluştuğu, hassas bir şekilde SIMS tekniği ile belirlendi. Oluşan SiO₂ ara-tabaka kalınlığının, püskürtme kinetiğine -RF büyütme gücüne- bağlı olduğu belirlendi.

Depth Profile Analysis of SnO₂ Thin Films Deposited on Corning Glass and Si Substrates by RF Magnetron Sputtering

Keywords

RF sputtering,
SnO₂,
Thin film,
SiO₂ interlayer,
SIMS

Abstract: SnO₂ thin films having tetragonal structure were grown on (100) oriented n-type Si and corning glass substrates at room temperature with RF magnetron sputtering technique. The atomic distribution and interfacial evaluation of the deposited structures were evaluated with the depth profile spectra obtained by the Secondary Ion Mass Spectrometer. It was seen that the atomic distribution of Sn and O showed a uniform distribution throughout the film depth. However, it was precisely determined by SIMS technique that an ultra-thin SiO₂ layer was formed between the SnO₂ film, which was deposited on Si, and Si substrate. The formed SiO₂ interlayer thickness was determined to be dependent on the sputtering kinetics i.e. RF deposition power.

1. Giriş

Kalay Oksit (SnO₂) ince filmler, üstün elektro-optik, kimyasal kararlılık ve yapısal özelliklerden dolayı geniş ilgi gören yarıiletken malzemelerden biridir. 3.8 eV gibi geniş bir enerji bant aralığına sahip SnO₂ filmleri; gaz sensörleri, biyosensörler, düşük emisyonlu kaplamalar, fotoiletkenler, şeffaf iletken elektrotlar, güneş hücreleri ve Lityum iyon pilleri gibi birçok aygıtın geliştirilmesinde kullanılan nitelikli nanoteknolojik bir malzemedir [1-7]. Atomik dağılımlarının derinlik boyunca homojen dağılması, filmlerin fiziksel özgül karakterlerini taşıyabilmeleri açısından son derece önemlidir. Bu ise filmlerin teknolojik cihazlarda olan kullanım verimliliğini/etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Öte yandan, ince filmlerin altaş arayüzeylerinde meydana gelebilen atomik difüzyon ve altaş etkileşmesi ile farklı yapıların

oluşumu aygıt performansını olumlu-olumsuz etkilemektedir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde SnO₂ filminin cam gibi altaşlar üzerine büyütüldüğünde Sn ve O₂'nin film derinliği boyunca homojen dağılımı hem elektriksel hem de optik özelliklerini etkilemektedir. Bu filmlerin Si altaş üzerine büyütüldüğü durumda ise atomik dağılımın düzgünlüğü oluşsa dahi SnO₂/Si ara yüzeyinde SiO₂ ara-tabakasının oluşması, film performansını negatif olarak etkileyebilmektedir [8]. Bu SiO₂ ara-tabakasının oluşumunun film büyütme şartlarından etkilendiği ve bu ara-tabakanın belirlenmesinin önemi literatürde rapor edilmiştir [9,10]. Arayüzeyde oluşan SiO₂ filmi, çok ince olabileceğinden, hassas olarak belirlenmesi zordur ve belirlenebilmesi için gelişmiş tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknikler arasında yüksek çözünürlüğü nedeniyle geçirgenlikli elektron mikroskobu (TEM) tekniği ve nanometre skalada elementel, izotopik veya

*İlgili yazar: nihanakin@gazi.edu.tr

moleküler bileşimi ppm mertebesinde belirleme imkanı veren SIMS tekniği öne çıkmaktadır. Literatürdeki bir çalışmada düşük basınç CVD tekniği ile Si altaş üzerine büyütülen SnO₂ filmi ile Si altaş arasında ince bir SiO₂ ara-katmanının varlığı TEM ile belirlenmiştir [10]. SiO₂ ara-katmanının SnO₂/Si yapısında geliştirilen güneş hücresinin fotovoltaik dönüşüm verimliliğini olumlu etkilediği gözlenmiştir [11]. Literatür incelendiğinde bu konudaki çalışmaların son derece az olduğu görülmektedir. Yapılan bu çalışmada, (100) yönelimli n-Si altaş üzerine SnO₂ hedefi kullanılarak RF magnetron püskürtme tekniği ile büyütülen SnO₂ filmi için bu ince SiO₂ ara-katmanının varlığı, literatür bilgisi dahilinde, bir ilk olarak SIMS tekniği ile yapılan derinlik profili analizi ile belirlendi. Bu çalışmada aynı zamanda, korning cam üzerine büyütülen SnO₂ filminin atomik dağılımı ve SnO₂/cam arayüzündeki atomik dağılımın keskinliği de irdelendi. Oda sıcaklığında büyütülen SnO₂ filmlerinin, atomik dağılım homojenliğinin belirlenmesi ve özellikle Si altaş üzerine büyütülmelerinde arayüzde oluşan SiO₂ ara-katmanının varlığının belirlenmesi sayesinde bu çalışma ile, SnO₂ filmlerin yüksek sıcaklıkta büyütülmeleri ve/veya büyütme sonrası ısıl işlemlerinde ortaya çıkma ihtimali olan arayüzey durumlarına ışık tutması beklenmektedir.

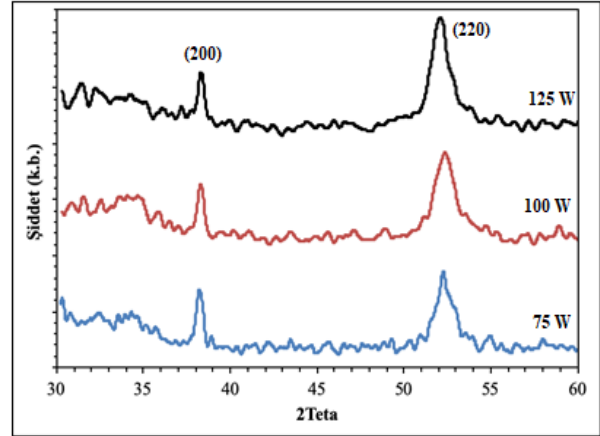
2. Materyal ve Metot

SnO₂ ince filmleri oda sıcaklığında korning cam ve (100) yönelimli n-Si altaşlar üzerine RF (radyo frekansı) magnetron püskürtme tekniği (Bestec marka) ile 75 W, 100 W ve 125 W gücünde ve işlem gazı olarak Ar gazı atmosferinde 3.2 mTorr işlem basıncında büyütüldü. Kaplama öncesi, korning cam altaşlar ilk olarak yumuşak sabun çözeltisinde temizlendi, daha sonra deiyonize su içinde iyice yıkandı. Son olarak ise 15 dakika boyunca aseton içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi. Sonrasında Azot gazı ile kurutulmuş korning cam altaşlar püskürtme sistemine yüklendi. n-Si altaşlar ise öncelikle kimyasal yöntemle yüzeylerindeki oksit tabaka temizlendikten sonra püskürtme sisteminin magazin odasına yüklendi. Püskürtme sistemi içerisinde ve yüksek vakum altında (10⁻⁶ mTorr) Si altaş kaplama odasına yüklenmeden önce, RF ters püskürtme ile, muhtemel oksit oluşumunun uzaklaştırılması amacıyla, aşındırılarak yüzeyinin tamamen oksitten temizlenmesi sağlandı. Kaplama odasının başlangıç basıncı 10⁻⁸ mTorr sağlanacak şekilde sistem pompalandı. Altaşlar üzerine filmler, % 99.99 saflıkta 4 inch çapında SnO₂ hedef kullanılarak büyütüldü. Büyütme süresince altaş-hedef arası mesafe sabit 30 mm olarak ayarlandı. Filmlerin kalınlığı 200 nm olarak in-situ bir kalınlık ölçer kullanılarak ölçüldü. n-Si üzerine büyütülen SnO₂ filmlerinin kristalizasyonu APD 2000 Pro XRD cihazı kullanılarak CuK α 1 ($\lambda=1.54178$ Å) ışını ile ω -2 θ tarama modunda belirlendi. Filmlerin yüzey morfolojileri Nanomanetik marka AFM cihazı ile

gözlemlendi. Büyütülen filmlerin atomik homojenliğini belirlemek için, derinlik profilleri 10⁻¹⁰ Torr'luk taban basıncında O⁻ ve Cs⁺ iyon tabancaları ile Hiden SIMS Workstation kullanılarak ölçüldü. O⁻ ve Cs⁺ iyon tabancalarının püskürtme parametreleri sırasıyla, 3500 eV enerji, 400 nA demet akımı ve 5 keV enerji, 40 nA demet akımı olarak ayarlandı. İkincil iyonlar ise kütle spektrometresi yardımı ile 100-1000 μm^2 merkezi krater alanından toplandı.

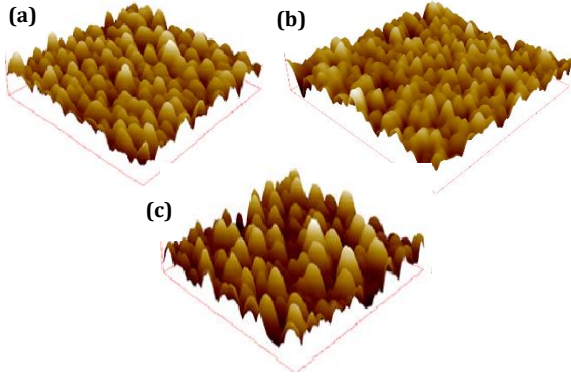
3. Bulgular

Bu çalışmada, 200 nm kalınlıklı SnO₂ ince filmleri RF magnetron püskürtme ile n-tipi Si ve korning cam altaşlar üzerinde biriktirildi. n-Si üzerine büyütülen filmlerin ω -2 θ XRD desenleri Şekil 1'de verildi. 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü ile büyütülen filmlerin (200) ve (220) düzlemlerine ait kırınım pikleri, sırasıyla, 38° ve 52.5° civarında gözlemlendi. Piklerin bu pozisyonları, büyütülen filmlerin tetragonal yapıda polikristal SnO₂ filmi (JCPDS Card No. 41-1445) olduklarını göstermektedir. (200) kırınım pikinin maksimum yarı genişliği (FWHM), 75 W, 100 W ve 125 W'da büyütülen filmler için, sırasıyla $\beta=0.38^\circ$, 0.36° ve 0.32° ; Scherrer denklemine ($D=0.89\lambda/\beta\cos(\theta)$) göre [12] parçacık büyüklükleri 38.17 nm, 40.29 ve 45.33 nm olarak hesaplandı.



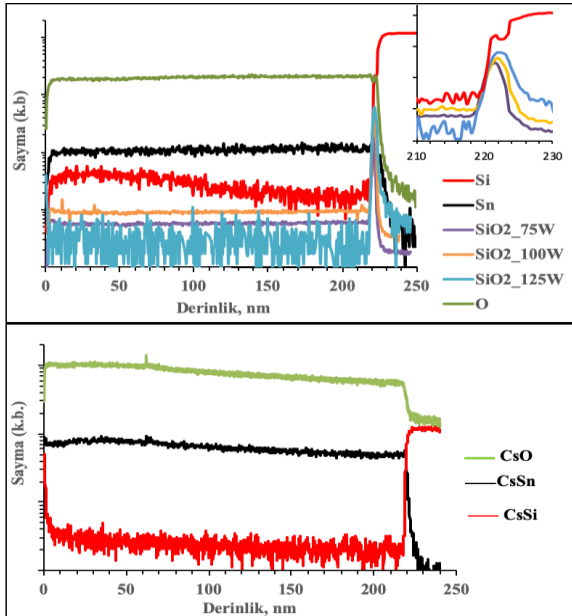
Şekil 1. 75 W, 100 W ve 125 W RF gücünde büyütülen SnO₂ filmlerinin XRD deseni

Büyütülen filmlerin 3x3 μm^2 'lik alanda AFM ile alınan 3 boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 2'de verildi. Şekilden görüldüğü gibi, üretilen filmlerin, literatürden bilinen metal-oksit yüzey morfolojisine uygun olduğu, dolayısıyla, SnO₂ filmlerinin her iki RF kaplama gücünde düzgün film morfolojisinde büyütüldüğü anlaşıldı. Elde edilen bu morfolojilerden, 75 W'da büyütülen filmin yüzeyinin daha homojen olduğu değerlendirildi. Elde edilen yüzey görüntülerinden ortalama yüzey pürüzlülük değeri (RMS), 75 W'da büyütülen SnO₂ filmi için 14.33 nm iken 100 W ve 125 W'da büyütülen filmler için bu değer 16.04 ve 19.26 nm'ye yükseldiği belirlendi. Yüksek kaplama gücünde oluşan RMS değerindeki bu artışın, XRD sonuçlarında da belirlendiği gibi, parçacık büyüklüğü ile ilişkili olduğu değerlendirildi.



Şekil 2. (a) 75 W (b) 100 W ve (c) 125 W RF gücünde büyütülen SnO₂ filmlerinin AFM yüzey morfolojileri

Filmlerin derinlik profili, atomik homojenliği ve arayüzey özellikleri SIMS ile analiz edildi. Yapıdaki ana elemanların (Sn, O ve Si), oluşan ikincil iyonları kütle spektrometresi ile tespit edildi. Sn'in atomik dağılımı Oksijen (O₂), Si ve O'nin atomik dağılımları ise Sezyum (Cs) iyon tabancaları kullanılarak belirlendi. Ayrıca, korning cam üzerindeki filmler için CsO, CsSn ve CsSi kümelerinin ve Si alttaş üzerindeki filmler için SiO₂ molekülünün yine Cs iyon tabancası ile bombardımanı sonrası kütle sayımı da başarılı. Si ve cam alttaşlar üzerindeki SnO₂ filmlerinin derinlik profilleri, sırasıyla, Şekil 3 (a) ve (b)'de verildi. Nanometre skalada aşındırılarak oluşturulan SIMS kraterinin derinliği iğne uçlu (stylus) profilometre (Dekdak-150) ile ölçüldü. Bu ölçüm sonucunda, başlangıçta 200 nm hedefli olarak büyütülen filmlerin kalınlıklarının 218 nm civarında olduğu görüldü.



Şekil 3. (a) Si ve (b) cam alttaşlar üzerindeki SnO₂ filmlerinin derinlik profilleri

SIMS spektrumu değerlendirildiğinde yapıyı oluşturan Sn ve O atomlarının alttaş yüzeyine kadar homojen olarak yerleştikleri her iki profilde de (Si ve cam alttaş üzerinde) görülmektedir. Bu ise filmlerin

derinlik boyunca homojen büyüdüğünün bir göstergesidir. Ayrıca, SnO₂/Si-alttaş arayüzeyinde Sn ve O atomları keskin bir şekilde sıfır düzeylerine inmesi büyütülen SnO₂ filmlerinin alttaş arayüzeylerinin düzgün olduğu kanaatini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, belirlenmesi oldukça zor olan arayüzeyde oluşan çok ince SiO₂ filminin SIMS ile tespit edilmesi önemli görülmektedir. Bu gözlem, n-tipi Si alttaşın yüzeyinde SiO₂ tabakasının oluştuğunu anlatmaktadır. SnO₂ filminin aynı ortamda korning cam üzerine büyütüldüğü yapı için SIMS spektrumunda SiO₂ katmanı görülmemektedir. Bu durum cam yüzeyi ile oksidin reaksiyon etkileşmesi olmadan büyüdüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, SnO₂'nin Si üzerine magnetron püskürtme ile büyütülmesinde, püskürtme kinetiğinin etkili olduğu ve Si yüzeyinde bulunan muhtemel boş bağlar ile O₂'nin bağ yaptığı şeklinde değerlendirilebilir. 75 W, 100 W ve 125 W'da büyütülen numunelerdeki SiO₂ kalınlıkları atomik dağılım profilinden, sırasıyla, 3.34 nm, 3.98 ve 4.86 nm olarak belirlendi. 75 W'da oluşan SiO₂'nin nispeten daha ince olması, artan RF püskürtme gücü bu kalınlığın artması, püskürtme kinetiğinin SiO₂ oluşumunu etkilediği düşüncesini desteklemektedir. Sonuç olarak, SnO₂ ince filmlere dayalı geliştirilen güneş hücreleri [8] ve NO₂ gaz algılama sensörleri [9] için SiO₂ varlığı aygıtların performanslarını olumlu etkilediği bilinmektedir ve bu nedenle, bu koşullarda üretilen SnO₂ filmlerin bahsedilen aygıtlarda kullanılabilirliği öngörülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

SnO₂ filmlerin RF magnetron püskürtme tekniği ile n-Si ve korning cam alttaş üzerine tetragonal yapıda büyütülmesi başarılı. SIMS tekniği ile SnO₂ filminin derinliği boyunca Sn ve O atomik dağılımının homojen olduğu belirlendi. SnO₂/Si arayüzeyinde, çok ince bir SiO₂ tabakasının oluştuğu, arayüzeydeki atomik dağılımın SIMS tekniğinin yüksek hassasiyeti ile belirlendi. Oluşan SiO₂ tabakasının kalınlığının, magnetron püskürtme tekniğinin kinetiklerine bağlı olduğu ve RF kaplama gücü ile azaldığı belirlendi. Oluşan ince SiO₂ filminin, elektro-optik aygıt fonksiyonuna bağlı olarak, Si yüzeyinde pasivasyon rolü üstlenebileceği açısından olumlu olabileceği, ancak, şeffaf elektrot kullanımında seri direnci artırabileceği değerlendirilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma 2016K121220 nolu proje ile Cumhurbaşkanlığı SBDB tarafından desteklenmektedir.

Kaynakça

- [1] Liu, K., Sakurai, M., Aono, M. and Shen, D. 2015. Adv. Func. Mater., 25-21(2015), 3157-3163.

- [2] Lee, J., Kim, N.H., Park, Y.S., 2016. Organic Solar Cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16-5(2016), 4973-7.
- [3] Alshammari, F.H., Hota, M.K., Wang, Z., Husam, H.A. and Alsharee, N. 2017. *Adv. Electron. Mater.*, 9-3(2017), 1700155.
- [4] Banyamin, Z.Y., Kelly, P.J., West, G., and Boardman J. 2014. *Coatings*, 4(2014), 732-746.
- [5] Li, C., Lv, M., Zuo, J. and Huang X. 2015. *Sensors*, 15(2015), 3789-3800.
- [6] Tığ, G.A., Zeybek, D.K. and Pekyardımcı, Ş. 2016. *Chemical Papers*, 70(2016), 695-705.
- [7] Min, X., Sun, B., Chen, S., Fang, M., Wu, X., Liu, Y., Abdelkader, A., Huang, Z., Liu, T., Xi, K., Kumar, R.V. 2019. *Energy Storage Materials*, 16(2019), 597-606.
- [8] Jeong, J. 2018. *Scanning*, 2018(2018) 4592913.
- [9] Karthigeyan, A., Gupta, R.P., Burgmair, S.K., Sharma, M., Eisele, I. 2002. *Sensors and Actuators B*, 87(2002), 321-330.
- [10] Jeong, J., Na, D.S., Lee, B.J., Song, H.J. and Kim, H.G. 2012. *Current Applied Physics* 12-1(2012). 303-306.
- [11] Singh, K. and Tamakloe, R. Y. 1996. *Solar Energy*, 56-4(1996), 343-348.
- [12] Al-Ghamdi, A.A., Al-Hartomy, O.A., El Okr, M., Nawar, A.M., El-Gazzar, S., El-Tantawy, F., Yakuphanoglu, F. 2014. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131(2014). 512-517.