

Структурные и оптические свойства тонких пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением

© И.А. Тамбасов^{+‡¶}, В.Г. Мягков⁺, А.А. Иваненко⁺, И.В. Немцев⁺, Л.Е. Быкова⁺,
Г.Н. Бондаренко^{*}, Ю.Л. Михлин^{*}, И.А. Максимов^{*}, В.В. Иванов[‡],
С.В. Балашов[‡], Д.С. Карпенко[‡]

⁺ Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

^{*} Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
660049 Красноярск, Россия

[‡] Открытое акционерное общество „Информационные спутниковые системы“ им. акад. М.Ф. Решетнева,
662972 Железногорск, Россия

(Получена 16 мая 2012 г. Принята к печати 31 мая 2012 г.)

Пленки кубической фазы In_2O_3 получены автоволновой реакцией окисления. Электронно-микроскопические исследования и фотоэлектронная спектроскопия профилей распределения показали, что образцы однородны по всей площади и толщине, характерный размер зерна 20–40 нм. Проведены исследования оптических и электрических свойств пленок In_2O_3 , полученных при различном давлении в вакуумной камере. В диапазоне длины волн 400–1100 нм пленки имели прозрачность более 85% и удельное сопротивление $1.8 \cdot 10^{-2}$ Ом · см.

1. Введение

В настоящее время прозрачные токопроводящие тонкие пленки чистого и легированного различными элементами In_2O_3 широко применяются в газовой сенсорике, тонкопленочных прозрачных транзисторах, плоских дисплеях, электрохромных устройствах, солнечных элементах и т. д. [1–4]. К настоящему времени развиты различные методы приготовления пленок на основе In_2O_3 , включающие: термическое вакуумное осаждение [1,5,6], магнетронное распыление [7,8], импульсно-лазерное осаждение [9,10], газофазное осаждение [11,12], послойное атомное осаждение [13], золь-гель метод [14,15] и др. Также существуют методы вакуумного термического напыления чистого индия с последующим термическим окислением при атмосферном давлении [16,17]. Однако эти методы требуют при осаждении нагрева подложки до 500 °С или последующего отжига осажденных пленок при температурах до 70 °С [18]. Эти условия создают определенные трудности при синтезе пленок оксида индия на термочувствительных подложках. Также данные методы изготовления требуют дорогого технологического оборудования и не просты в реализации. Поэтому разработка низкотемпературных недорогих и простых методов получения тонких пленок оксида индия является актуальной проблемой.

В данной работе описан синтез тонких пленок In_2O_3 методом низкотемпературной автоволновой реакции окисления в низком вакууме (от 1.5 до 0.5 Торр). Представлены исследования структурных, оптических и электрических характеристик полученных пленок.

2. Методика получения и исследования пленок

Исходные пленки $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ были получены термическим осаждением чистого индия на стеклянные подложки в вакуумной камере при давлении 1.5 Торр при комнатной температуре. Стеклянные подложки были предварительно очищены [19]. Твердофазную реакцию окисления исходных пленок $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ проводили путем нагревания подложки до 250 °С со скоростью нагрева ≈ 1 К/с при давлении 1.5, 0.9, 0.5 Торр. При таких условиях нагрева реакция проходила в автоволновом режиме (волной горения) со скоростью $v \approx 0.5$ см/с. Автоволновой режим заключался в образовании на всю толщину пленки зародыша In_2O_3 , который самоподдерживающимся способом распространялся по всей поверхности образца (рис. 1). Однако при скорости нагрева ниже 1 К/с реакция проходила по всей поверхности пленки в режиме медленной реакционной диффузии. Впервые автоволновое окисление пленок Co-Du наблюдалось

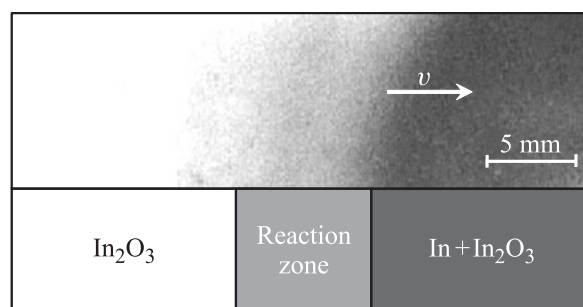


Рис. 1. Снимок (вверху) и схематическое изображение автоволнового режима окисления (внизу). Процессы интенсивного окисления проходят исключительно на фронте реакции.

¶ E-mail: tambasov_igor@mail.ru

в работах [20,21], в которых предложен возможный механизм автоволнового режима горения. Автоволновой режим горения в тонких пленках аналогичен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) на порошках, который широко используется для получения новых материалов (см., например, [22–24]). Считается, что продукты СВС содержат меньше примесей, чем исходная смесь, и представляют собой высококачественные соединения [24]. Однако закономерности и движущие силы распространения реакционных волн в нанопленках остаются мало изученными [25].

Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для определения толщин пленок оксида индия, которые составляли $\sim (100–150)$ нм. Исследование поверхностной морфологии пленок оксида индия было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500. Рентгеноструктурные исследования полученных пленок проводились с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Формула Шеррера использовалась для оценки среднего размера зерна $d = 0.9\lambda/\Delta(2\theta) \cos\theta$, где λ , θ , $\Delta(2\theta)$ — длина волны, брэгговский угол и полная ширина на половине высоты дифракционного пика (в радианах) соответственно. Удельное сопротивление пленок измерялось стандартным четырехзондовым методом.

Химический состав поверхности полученных пленок исследовался на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS GmbH. Для возбуждения фотоэмиссии использовали излучение $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 эВ) рентгеновской трубки мощностью 180 Вт. Давление остаточных газов в аналитической камере было не выше $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Относительные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам, записанным при энергии пропускания 20 эВ полусферического энергоанализатора PHOIBOS 150 MCD9 с использованием эмпирических коэффициентов чувствительности. Спектры калибровались по значениям энергии связи $\text{C}1s$ слоя углеводородных загрязнений (280.0 эВ). Для получения профилей по толщине пленки использовали распыление ионами Ag^+ (ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ионный ток 15 мкА, что отвечает скорости травления 0.25–0.4 нм/мин) растровой ионной пушки PU-IQE 12/38 непосредственно в аналитической камере.

Коэффициенты пропускания изготовленных образцов в диапазоне 400–1100 нм были измерены с помощью спектрометра Bruker Vertex 80. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена дифрактограмма исходного образца, полученного термическим испарением чистого индия на стеклянную подложку, которая показывает содержание стабильных тетрагональной (In) и кубической (In_2O_3) фаз. Образование фазы In_2O_3 связано с тем, что

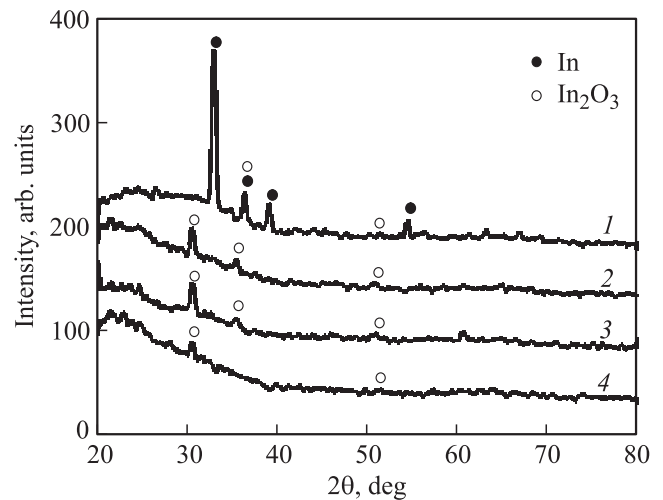


Рис. 2. Дифрактограммы пленок In_2O_3 : исходный образец (1) и образцы, полученные автоволновым окислением при давлениях в вакуумной камере 1.5 (2), 0.9 (3), 0.5 Торр (4).

при данных условиях получения в процессе испарения индия при давлении 1.5 Торр происходит его частичное окисление. Однако скорость напыления чистого индия больше, чем скорость окисления и осаждения оксида индия, что приводило к формированию композитных пленок $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$. Аналогичные композитные пленки $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ были получены ранее похожим методом в работах [26,27]. На рис. 2 приведены дифрактограммы пленок In_2O_3 , полученных в автоволновом режиме окисления нагревом до температуры 250° исходных пленок $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ со скоростью выше 1 К/с, в зависимости от давления в вакуумной камере. В независимости от давления в вакуумной камере температура инициирования реакции для всех пленок составляла 180°C и все пленки после реакции содержали стабильную кубическую фазу In_2O_3 . Уменьшение высот пиков фазы In_2O_3 указывает на уменьшение размера зерна с уменьшением давления в вакуумной камере (рис. 2). С использованием формулы Шеррера были определены средние размеры зерна: для исходных пленок $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ ~ 25 нм и для образцов In_2O_3 , полученных после автоволновой реакции при давлении 0.5 Торр, ~ 20 нм.

На рис. 3 представлены профили распределения In и O по глубине исходного образца $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ и после прохождения волны окисления при давлении 0.5 Торр в вакуумной камере. Из профилей, а также спектров $\text{In } 3d$ видно, что исходные пленки не являются однородными по глубине и содержат как металлический индий, так и оксид индия In_2O_3 , что связано прежде всего с окислением поверхности пленки при контакте с воздухом. Концентрация оксида индия высока и для слоев, контактирующих с подложкой, причем наблюдается также линия, которая смещена к высоким энергиям связи из-за сильной электростатической подзарядки. Кроме того, оксид индия присутствует и в объеме пленки. Мы предполагаем, что это связано с композитным составом

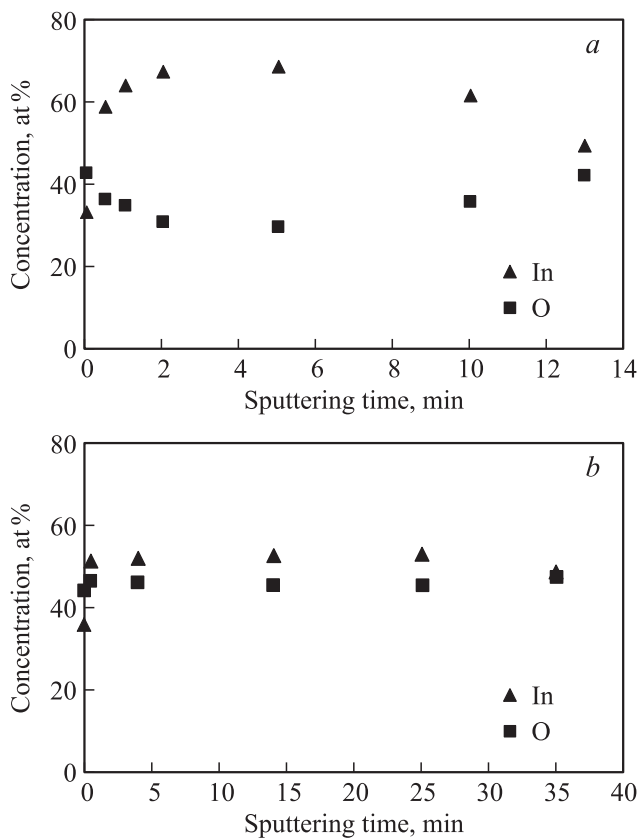


Рис. 3. Зависимость концентрации In и O по глубине исходных пленок In + In₂O₃ до (a) и после (b) автоволнового окисления при давлении 0.5 Торр.

исходной пленки In + In₂O₃ при меняющейся скорости осаждения индия. После прохождения волны окисления по пленке происходит интенсивное перемешивание, которое создает однородность по всей поверхности и глубине пленки In₂O₃.

На рис. 4 показана поверхностная морфология исходного образца In + In₂O₃ и образца после прохождения волны окисления при давлении 0.5 Торр. Как видно из рис. 4, поверхностная морфология для осажденной пленки до проведения реакции значительно отличается от морфологии пленки после реакции. До проведения реакции характерных размер зерна лежал в широком диапазоне от 30 до 400 нм. После прохождения волны окисления размер зерна лежал в диапазоне 20–40 нм и не зависел от давления в вакуумной камере. Анализ микрофотографий, полученных в сканирующем электронном микроскопе, говорит об однородности поверхности синтезированных автоволновой реакцией окисления пленок In₂O₃. Размеры зерен после реакции хорошо согласуются со значениями, полученными из рентгенограмм с использованием формулы Шеррера. Однако для исходной пленки In + In₂O₃ формула Шеррера дает значение 25 нм, заниженное по сравнению со средним размером зерна. Возможное объяснение состоит в том, что формула Шеррера не учитывает широкий разброс

размеров зерна от 30 до 400 нм, который существует в исходных образцах.

На рис. 5 представлены спектры пропускания пленок In₂O₃, полученных в режимах автоволнового окисления исходных образцов In + In₂O₃ при давлениях 1.5, 0.9 и 0.5 Торр. Все синтезированные образцы имели высокий коэффициент пропускания в видимой части спектра. Из рис. 5 видно, что существует зависимость между коэффициентом пропускания и давлением, при котором проходит автоволновая реакция окисления. Коэффициент пропускания уменьшается при увеличении давления в вакуумной камере, при котором проходила реакция окисления. Для подтверждения вышесказанного мы изготовили дополнительный образец In₂O₃ при давлении 2.5 Торр (рис. 5). Исследование данного образца подтверждает уменьшение коэффициента пропускания при увеличении давления во время реакции. Однако при уменьшении давления в вакуумной камере ниже 0.5 Торр автоволновой режим окисления не инициировался. Мы считаем, что при давлении ниже 0.5 Торр недостаточ-

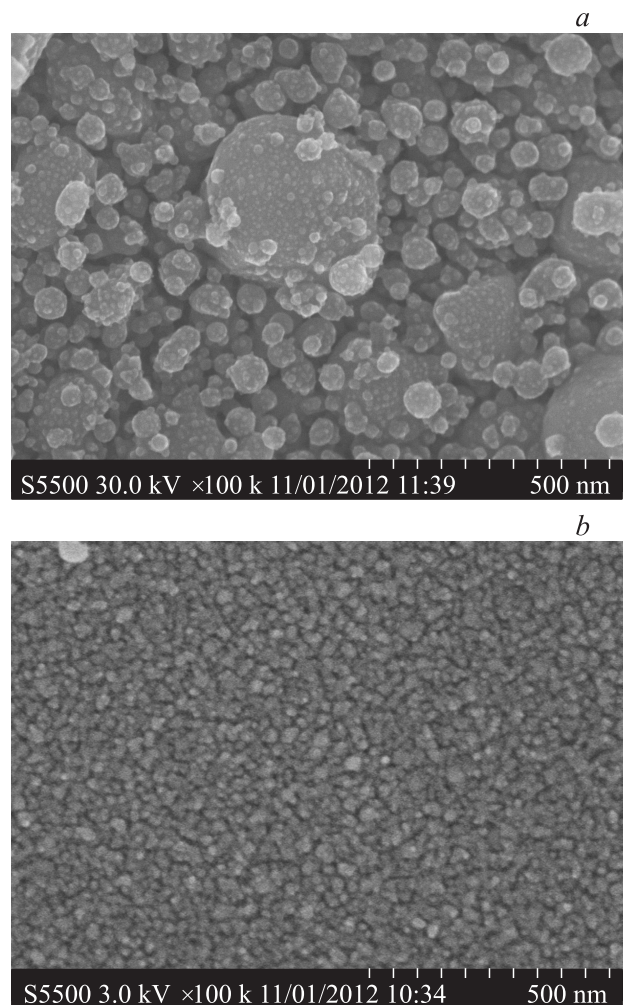


Рис. 4. Изображения поверхности исходной пленки In + In₂O₃ до (a) и после (b) прохождения волны окисления при давлении 0.5 Торр.

Сравнение коэффициента пропускания в диапазоне 400–900 нм и удельного электрического сопротивления пленок оксида индия

Прозрачность %,	Удельное сопротивление, 10^{-2} Ом · см	Метод получения	Ссылка
86.2	1.8	Автоволновое окисление	Данная работа [28]
82.3	0.145	Газофазное осаждение при атмосферном давлении	
73.3	0.17	Реактивное электронно-лучевое испарение	[29]
73.2	10.6	Термическое окисление пленок индия	[16]
86.7	0.027	Осаждение комбинированным напылением	[30]
88.6	4	Магнетронное напыление	[8]
93.3	0.1	Активизированное реактивное осаждение	[31]
85	0.04	Импульсно-лазерное осаждение	[10]

но кислорода для поддержания процесса окисления. Максимальные значения коэффициента прозрачности, 86%, имели пленки In_2O_3 , полученные при давлении в вакуумной камере 0.5 Торр.

Электрическое сопротивление синтезированных пленок In_2O_3 немонотонно уменьшается с уменьшением давления в вакуумной камере. Наилучшие характеристики имели пленки In_2O_3 , полученные при давлении 0.5 Торр, их удельное сопротивление составляло $1.8 \cdot 10^{-2}$ Ом · см.

В таблице приведены значения удельного сопротивления и прозрачности пленок In_2O_3 , полученных в автоволновом режиме окисления при давлении 0.5 Торр и полученных ранее различными методами. Из таблицы видно, что пленки In_2O_3 , изготовленные автоволновым окислением, по своим характеристикам сопоставимы с пленками оксида индия, полученными другими методами. К преимуществам автоволнового режима окисления надо отнести технологическую простоту и низкую температуру синтеза пленок In_2O_3 .

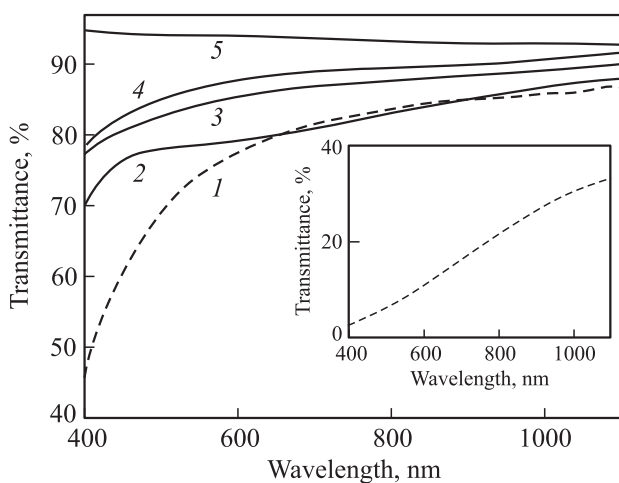


Рис. 5. Зависимости коэффициента пропускания от длины волны пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением при давлениях в вакуумной камере 2.5 (1), 1.5 (2), 0.9 (3), 0.5 Торр (4). 5 — коэффициент пропускания стеклянной подложки. На вставке — коэффициент пропускания исходной пленки $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$.

Из тепловых теорий следует, что движущей силой автоволновых процессов горения является значительное тепловыделение на фронте. Так, основной характеристикой процессов СВС является высокая адиабатическая температура $T_{ad} \approx T_0 + Q/c$, где T_0 — начальная температура, Q — тепловой эффект реакции с учетом фазовых превращений на фронте, c — средняя теплоемкость продуктов реакции. Для иницирования реакций СВС необходимо иметь достаточно высокие значения T_{ad} , однако в большинстве случаев адиабатическая температура не превышает 5000 К [22–24]. Энтальпия образования и средняя теплоемкость In_2O_3 равны $\Delta H = -927$ кДж/моль и $c = 94$ Дж/к · моль соответственно [32]. Оценка адиабатической температуры горения индия в кислороде дает крайне высокое значение: $T_{ad} \approx 10\,000$ К. Эта величина сильно превышает значение, необходимое для автоволнового режима реакции. Однако в пленках в результате диссипации тепла реальная температура фронта окисления значительно меньше адиабатической температуры.

Результаты работы предполагают возможный механизм реакции. Из рис. 1 следует, что зона реакции составляет ~ 0.5 см. Это расстояние фронт реакции, распространяющийся со скоростью $V \approx 0.5$ см/с, пройдет за время $t \approx 1$ с. За это время в зоне реакции происходит диффузия кислорода на толщину пленки $h \approx 100$ нм, что соответствует коэффициенту диффузии $D \approx h^2/t = 10^{-10}$ см²/с для твердой фазы. Так как температура иницирования реакции 180°C выше температуры плавления In (157°C), в начальной стадии диффузия кислорода идет в жидкий индий с формированием слоя In_2O_3 , имеющего высокую температуру плавления (1910°C). Из вышесказанного следует, что дальнейший рост фазы In_2O_3 происходит за счет диффузии кислорода через слой In_2O_3 , находящийся в твердой фазе, т. е. температура фронта окисления не превосходит температуру плавления In_2O_3 .

4. Заключение

Приведена низкотемпературная технология получения пленок In_2O_3 , основанная на термическом испарении

чистого индия в низком вакууме (до 0.5 Торр) с последующим нагревом до 250°C.

Определены температура инициирования процесса, $T_0 = 180^\circ\text{C}$, и скорость нагрева ($> 1 \text{ K/s}$), выше которой осуществляется автоволновой режим синтеза пленок In_2O_3 в диапазоне давлений в вакуумной камере 1.5–0.5 Торр.

Показано, что после прохождения волны окисления слой продуктов реакции содержит кубическую фазу In_2O_3 , которая распределена однородно как по поверхности, так и по глубине, с характерным размером зерна 20–40 нм. Пленки оксида индия с лучшими характеристиками были получены в вакууме, при давлении 0.5 Торр: они имели коэффициент прозрачности более 85% и удельное электрическое сопротивление $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Список литературы

- [1] C.G. Granqvist. Sol. Energy Mater. Solar Cells, **91**, 1529 (2007).
- [2] S.-Y. Han, G.S. Herman, Chin-hung Chang. J. Am. Chem. Soc., **133**, 5166 (2011).
- [3] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J.F. Wager, D.A. Keszler. J. Phys. D: Appl. Phys., **37**, 2810 (2004).
- [4] A.A. Ivanenko, N.P. Shestakov, A.M. Sysoev, V.F. Shabanov. Proc. 7th World Multiconf. Systemics, Cybernetics, Informatics (Orlando, 2003) v. 10, p. 124.
- [5] K.D. Gopchandran, B. Joseph, J.T. Abraham, P. Koshy, V.K. Vaidyan. Vacuum, **48**, 547 (1997).
- [6] P. Koscielniak, J. Mazur, J. Henek, M. Kwoka, L. Pawela, J. Szuber. Thin Sol. Films, **520**, 927 (2011).
- [7] С.И. Рембеза, П.Е. Воронов, Б.М. Синельников, Е.С. Рембеза. ФТП, **45**, 1538 (2011).
- [8] S. Cho. Microelectron. Engin., **89**, 84 (2012).
- [9] Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Ф.В. Лебедев, О.Д. Храмова, И.А. Петухов, А.Н. Шагохин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Ф.Н. Путилин. ФТП, **46**, 425 (2012).
- [10] J.M. Dekkers, G. Rijnders, H.A. Blank. Appl. Phys. Lett., **88**, 151 908 (2006).
- [11] T. Maruyama, K. Fukui. Thin Sol. Films, **201** (2), 297 (1991).
- [12] A. Suzuki, K. Maki. Chem. Vapor Deposition, **12**, 608 (2006).
- [13] M. Ritala, T. Asikainen, H. Leskela. Electronchem. Solid-State Lett., **1**, 156 (1998).
- [14] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi. J. Appl. Phys., **83**, 2139 (1998).
- [15] C. Cantalini, W. Wlodarski, H.T. Sun, M.Z. Atashbar, M. Passacantando, A.R. Phani, S. Santucci. Thin Sol. Films, **350**, 276 (1999).
- [16] V.D. Das, S. Kirupavathy, L. Damodare, N. Lakshminarayan. J. Appl. Phys., **79**, 8521 (1996).
- [17] M. Girtan, G.I. Rusu, G.G. Rusu, S. Gurlui. Appl. Surf. Sci., **162–163**, 492 (2000).
- [18] H. Kim, J.S. Horwitz, A. Pique, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey. Appl. Phys. A, **69**, 447 (1999).
- [19] K. Ulutas, D. Deger, Y. Skarlatos. Phys. Status Solidi A, **203**, 2432 (2006).
- [20] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах (Новосибирск, СО РАН, 2011).
- [21] V.G. Miagkov, L.I. Kveglis, G.I. Frolov, V.S. Zhigalov. J. Mater. Sci. Lett., **13**, 1284 (1994).
- [22] А.Г. Мержанов. В кн.: Физическая химия: Современные проблемы, под ред. Я.М. Колотыркина (М., Химия, 1983).
- [23] А.Г. Мержанов. Успехи химии, **72**, 289 (2003).
- [24] Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (М., Бинном, 1999).
- [25] А.С. Рогачев. Успехи химии, **77**, 22 (2008).
- [26] C. Kwon, J. Kim, H.J. Lee, H.C. Jung, C.G. Park. J. Appl. Phys., **69**, 6716 (1991).
- [27] K. Ulutas, D. Deger, N. Kalkan, S. Yildirim, Y.G. Celebi, Y. Iskarlatos, M.L. Ovecoglu, A. Genc. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin., **15**, 012095 (2010).
- [28] D.W. Sheel, J.M. Gaskell. Thin. Sol. Films, **520**, 1242 (2011).
- [29] I. Hamberg, C.G. Granqvist. J. Appl. Phys., **60**, R123 (1986).
- [30] M. Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley. Thin Sol. Films, **496**, 70 (2006).
- [31] P. Nath, R.F. Bunshah. Thin Sol. Films, **69**, 63 (1980).
- [32] Краткий справочник физико-химических величин, под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя (Л., Химия, 1974).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural and optical properties of In_2O_3 thin films obtained by autowave oxidation

I.A. Tambasov^{+‡}, V.G. Myagkov⁺, A.A. Ivanenko⁺, I.V. Nemtsev⁺, L.E. Bykova⁺, G.N. Bondarenko^{*}, J.L. Mihlin^{*}, I.A. Maksimov[‡], V.V. Ivanov[‡], S.V. Balashov[‡], D.S. Karpenko^{*}

⁺ Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 660036 Krasnoyarsk, Russia

^{*} Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 660049 Krasnoyarsk, Russia

[‡] JSC Academician „M.F. Reshetnev Information Satellite Systems“, 662972 Zhelenogorsk, Russia

Abstract Cubic phase In_2O_3 films have been obtained by autowave oxidation. Electron microscopy studies and profiles of photoelectron spectroscopy have shown that the samples were uniform within the area and thickness, with a typical grain size 20–40 nm. The data on optical and electrical properties of In_2O_3 films have been obtained at different pressures in the vacuum chamber. In wavelength range 400–1100 nm transparency of the films was $> 85\%$ and the resistivity was $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.