

02

Формирование плёнок In_2O_3 методом магнетронного напыления на подложках Al_2O_3 (012)

© А.А. Тихий¹, Ю.М. Николаенко², Е.А. Свиридова^{2,3}, И.В. Жихарев²

¹ Луганский государственный педагогический университет,
91011 Луганск, Луганская Народная Республика

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
83114 Донецк, Донецкая Народная Республика

³ Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
286123 Макеевка, Донецкая Народная Республика

e-mail: ea0000ffff@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

В окончательной редакции 28.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Обобщены результаты исследований микроструктуры и оптических характеристик плёнок In_2O_3 , полученных dc-магнетронным методом распыления поликристаллической мишени на монокристаллические сапфировые подложки. Технологические режимы получения плёнок отличались временем напыления, температурой подложки, а также наличием дополнительной термообработки пленочных структур на воздухе. Установлено, что оптический показатель преломления плёнок, осажденных на „холодную“ подложку, возрастает в направлении от подложки к внешнему интерфейсу. Термообработка плёнок устраняет неоднородность показателя преломления и приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны. Наблюдаемые оптические свойства объясняются неоднородной по толщине микроструктурой плёнок, которая формируется при распылении мишени с относительно невысокой механической прочностью.

Ключевые слова: плёнки In_2O_3 , магнетронное напыление, подложки Al_2O_3 , показатель преломления, ширина запрещённой зоны.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52902.3483-22

Введение

Плёнки In_2O_3 сочетают в себе свойства высокой оптической прозрачности ($> 80\%$) и высокой электропроводности, которая к тому же очень чувствительна к составу окружающей атмосферы плёнки In_2O_3 . Благодаря этому они продолжают находить новые применения. Так как легирование In_2O_3 различными примесями позволяет придавать селективность чувствительности его электропроводности к различным газам [1–4], плёнки на основе In_2O_3 являются перспективным материалом для создания газовых сенсоров. Для обеспечения высокой чувствительности последних важно наличие развитой поверхности, на которой происходит обратимое связывание аналита. Это обеспечивает шероховатость поверхности плёнок In_2O_3 , которая естественным образом образуется в процессе роста. Поликристаллическая структура плёнок и присутствие в них механических напряжений увеличивают коэффициенты диффузии [5], что также повышает чувствительность сенсоров на их основе.

Как правило, для получения поликристаллических плёнок оксида индия используются кварцевые или пассивированные кварцем стеклянные подложки. Однако использование сапфировых подложек может быть оправдано их лучшей термической и химической стабильностью. Особенно это актуально в контексте разработки хими-

ческих сенсоров. В зависимости от выбранной кристаллографической ориентации плоскости среза сапфировой подложки и метода напыления возможно получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных плёнок. И если количество работ, посвящённых эпитаксиальным плёнкам на сапфировых подложках, достаточно велико [6–10], то число работ, посвящённых поликристаллическим плёнкам, мало. Отметим, что в зависимости от метода и режимов получения структура поверхности плёнок может быть различной [11].

Магнетронное напыление, применяемое для получения плёнок оксида индия, является масштабируемым, обеспечивает хорошую производительность [12,13], воспроизводимость параметров плёнок, позволяет получать их не только при высоких, но и при низких температурах подложек. Последнее важно при работе с полимерными материалами. Поверхность плёнок, полученных этим методом, обладает большей шероховатостью по сравнению с плёнками, полученными другими методами, например импульсным лазерным распылением [14].

Применение оптических неразрушающих методов исследования (эллипсометрии и оптического пропускания) позволяет бесконтактно исследовать свойства наноразмерных тонкопленочных покрытий. Эллипсометрия является высокочувствительным поляризационно-оптическим методом исследования поверхностей и границ раздела различных сред. Она позволяет опреде-

лять оптические свойства, а также толщины отдельных, в том числе шероховатых слоёв (если характерные размеры шероховатостей много меньше длины волны зондирующего излучения). Знание распределения показателя преломления по толщине плёнки применительно к данному материалу позволяет судить о распределении пористости с толщиной. В случае достаточно толстых покрытий толщины и оптические свойства слоев также возможно определить по результатам спектральных измерений оптического пропускания. Эти методы дополняют друг друга, так как влияние параметров материала на результаты эллипсометрических измерений снижается с ростом расстояния от него до поверхности, в то время как для величины оптического пропускания такой зависимости нет. Сочетание указанных методов позволило нам построить модели структуры и оптических свойств исследованных плёнок, которые также согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

В настоящей работе собраны результаты ранее проведенных нами исследований структуры и оптических свойств плёнок In_2O_3 , полученных на подложках Al_2O_3 (012) в различных режимах dc-магнетронного распыления [15–25].

Эксперимент

Напыление проводилось в атмосфере аргон-кислород в течение 15–180 мин при различных температурах подложек. Рабочий ток составлял 50 мА, напряжение 300 В. После проведения измерений полученные плёнки также подвергались отжигу на воздухе в течение 1 ч при 600 °С, а затем исследовались повторно.

Эллипсометрические измерения проводились с помощью многоуглового нуль-эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера (632.8 нм). Измерения оптического пропускания выполнены на спектрофотометре Shimadzu UV-2450.

Состав мишеней и полученных плёнок контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

Результаты и обсуждение

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что исследованные плёнки являются поликристаллическими и демонстрируют рефлекс, соответствующий плоскости (222) кубической модификации In_2O_3 (пространственная группа $Ia\bar{3}$) [16–18].

Анализ серии плёнок, полученных при различных температурах подложки, указывает на то, что при понижении температуры подложки не только возрастает толщина d полученных плёнок, но и увеличивается степень неоднородности материала [19–22] — показатель преломления n плёнок, осаждённых на подложки с температурой 20 °С, линейно возрастает в направлении от подложки к шероховатому слою с 1.9 до 2 (табл. 1).

Таблица 1. Параметры плёнок In_2O_3 , полученных при различных температурах подложки (время напыления — 1 h)

Температура подложки	20 °С	300 °С	600 °С
Параметры плёнки In_2O_3	$n = 1.9 - 2$ $d = 550 \text{ nm}$	$n = 2$ $d = 450 \text{ nm}$	$n = 2.1$ $d = 440 \text{ nm}$
Параметры шероховатого слоя	$n = 2 - 1.8$ $d = 80 \text{ nm}$	$n = 2 - 1.53$ $d = 75 \text{ nm}$	$n = 2.1 - 1.65$ $d = 20 \text{ nm}$

Таблица 2. Прямые и „непрямые“ переходы в плёнках In_2O_3

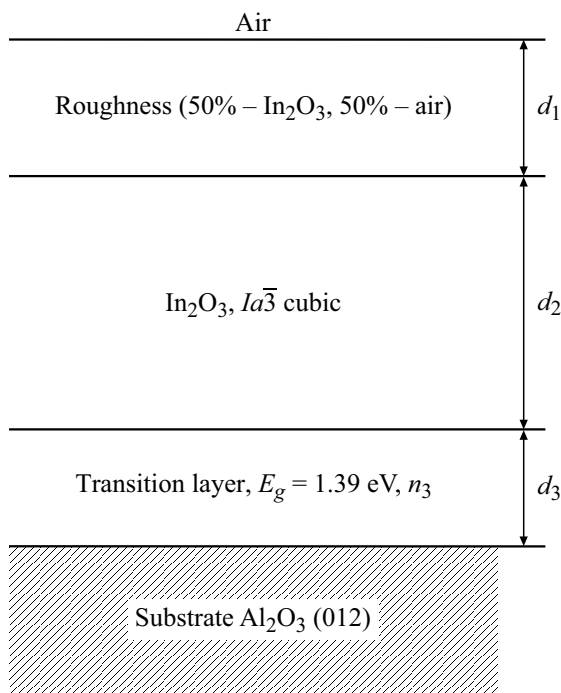
Температура подложки, °С	До отжига		После отжига	
	$E_g^\Gamma, \text{ eV}$	$E_g^{\text{indir}}, \text{ eV}$	$E_g^\Gamma, \text{ eV}$	$E_g^{\text{indir}}, \text{ eV}$
20	4.07	2.94	3.71	2.69
600	3.72	2.72	3.71	2.67

Такое может происходить из-за повышения температуры поверхности растущей плёнки в процессе ее напыления.

Отжиг приводит к унификации свойств исследованных плёнок, улучшению однородности распределения показателя преломления по толщине, уменьшению толщины плёнки и поверхностной шероховатости — происходит уплотнение материала. (Например, толщины указанных в табл. 1 плёнок приближаются к 400 нм, показатели преломления — к 2, а толщина нарушенного слоя — к 21 нм.)

Также температура подложки и отжиг оказывают влияние на положение края фундаментального поглощения исследованных плёнок [16,19,20,23]. Видимая ширина запрещенной зоны для прямых переходов E_g^Γ тем меньше, чем выше температура подложки в процессе напыления плёнок (табл. 2). Отжиг приводит и к унификации ширины запрещенной зоны. Такие результаты вполне закономерны — E_g^Γ в In_2O_3 существенно отличается от реальной благодаря особенностям симметрии решётки и сдвигу Бурштейна–Мосса [26]. Последний существенно зависит от дефектов кристаллической структуры, количество которых в плёнках, нанесенных на подложки с большей температурой, меньше. Отжиг на воздухе приводит к устранению кислородных вакансий, что снижает концентрацию носителей заряда, а следовательно, и величину E_g^Γ [27,28]. Ширина запрещенной зоны для „непрямых“ (запрещённых по симметрии) переходов E_g^{indir} изменяется меньше из-за электрон-фононных взаимодействий.

Для некоторых исследованных плёнок также наблюдалась зависимость их строения от времени напыления [18,24,25]. Так, согласно данным рентгеноструктурных измерений, положение рефлекса, соответствующего плоскости (222), смещается с 30.3° до 30.6° при уменьшении времени напыления. Полуширина рефлекса при этом уменьшается.



Модель исследованных плёнок.

Таблица 3. Параметры слоев модели исследуемых плёнок при различном времени напыления

Время напыления, min	d_1 , nm	d_2 , nm	d_3 , nm	n^3
15	20	7	26	3
35	11	21	25	3
60	6	30	25	3
120	7	180	22	2.9
180	6	355	25	3

Результаты измерений оптического пропускания таких плёнок демонстрируют его аномальное уменьшение с уменьшением длины волны. Оптические свойства таких плёнок были описаны нами с помощью трехслойной модели (рисунок).

Первый слой этой модели описывает шероховатую поверхность плёнки. Она смоделирована как однородный слой с оптическими свойствами, рассчитанными на основе диэлектрической проницаемости кубической модификации In_2O_3 и коэффициента заполнения 0.5 в соответствии с уравнением Клаузиуса–Моссотти. Оптические свойства второго слоя соответствуют кубической модификации In_2O_3 согласно [29]. Третий слой (с высоким коэффициентом экстинкции) расположен между плёнкой и подложкой. Наилучшим соответствием спектральной зависимости коэффициента экстинкции этого слоя является закон фундаментального поглощения в полупроводнике с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.39 \text{ eV}$ для прямых переходов. По причине высокого коэффициента экстинкции сложно судить о других

его свойствах, однако результаты эллипсометрических измерений позволяют утверждать, что показатель преломления этого слоя близок к 3, что согласуется с оценками показателя преломления для полупроводника с шириной запрещенной зоны 1.39 eV, выполненными согласно [30].

Как видно из табл. 3, для плёнок со временем напыления от 15 до 60 min толщина поверхностного слоя убывает, а толщина среднего слоя растёт с ростом времени напыления, при этом общая толщина двух первых слоёв остаётся практически неизменной.

Это говорит о том, что плёнки с большим временем напыления содержат в среднем более мелкие кристаллиты. То есть можно предположить, что в начале напыления на поверхности подложки формируются крупные частицы материала, а затем в процессе напыления размер возникающих кристаллитов убывает, и они заполняют промежутки между более крупными частицами. В дальнейшем (60–180 min) толщина поверхностного слоя сохраняется, а общая толщина плёнки растёт — процесс формирования плёнки выходит на стационарный режим.

Образование переходного слоя на границе с подложкой, возможно, связано с размытием запрещенной зоны из-за большого количества дефектов в кристаллической структуре, а также с образованием примесных уровней внутри запрещенной зоны. Толщина этого слоя практически не зависит от времени напыления, и, следовательно, его появление полностью обусловлено влиянием поверхности подложки.

Выводы

Плёнки, полученные при низких температурах, помимо поверхностной шероховатости обладают неоднородностью в направлении поверхность-подложка, которая может быть устранена путём отжига на воздухе. Понижение энергии межзонных переходов при устранении дефектов кристаллической структуры плёнок можно объяснить сдвигом Бурштейна–Мосса. Полученные значения ширины запрещенной зоны согласуются с результатами работ [26–28].

Для описания оптических свойств некоторых плёнок In_2O_3 может потребоваться введение дополнительного слоя на границе с подложкой. Значение показателя преломления этого слоя по результатам эллипсометрических измерений близко к трем, что хорошо согласуется с оценкой ширины запрещенной зоны 1.39 eV на основании измерений оптического пропускания.

Результаты эллипсометрических измерений и рентгеноструктурного анализа указывают на то, что в начале напыления на поверхности подложки формируются крупные частицы материала. Затем промежутки между ними заполняются более мелкими кристаллитами, после чего процесс формирования плёнки выходит на стационарный режим.

Список литературы

- [1] A.A. Khalefa, J.M. Marei, H.A. Radwan, J.M. Rzaiz. Digest J. Nanomaterials and Biostructures, **16** (1), 197 (2021).
- [2] A.A. Yousif, M.H. Hasan. J. Biosens. Bioelectron., **6** (4), 1000192 (2015). DOI: 10.4172/2155-6210.1000192
- [3] J. Liu, W. Guo, F. Qu, C. Feng, C. Li, L. Zhu, J. Zhou, S. Ruan, W. Chen. Ceramics International, **40**, 6685 (2014). DOI: /10.1016/j.ceramint.2013.11.129
- [4] D. Manno, M.D. Giulio, T. Siciliano, E. Filippo, A. Serra. J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, 2097 (2001). DOI: 10.1088/0022-3727/34/14/303
- [5] Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.B. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza. J. Phys. D: Appl. Phys., **49**, 375302 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/37/375302
- [6] X. Du, J. Yu, X. Xiu, Q. Sun, W. Tang, B. Man. Vacuum, **167**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.05.035
- [7] S.K. Yadav, S. Das, N. Prasad, B.K. Barick, S. Arora, D.S. Sutar, S. Dhar. J. Vacuum Science & Technology A, **38**, 033414 (2020). DOI: 0.1116/6.0000038
- [8] M. Nistor, W. Seiler, C. Hebert, E. Matei, J. Perrière. Appl. Surface Science, **307**, 455 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.056
- [9] W. Seiler, M. Nistor, C. Hebert, J. Perrière. Solar Energy Materials and Solar Cells, **116**, 34 (2013). DOI: 10.1016/j.solmat.2013.04.002
- [10] S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto, T. Amazawa. Jpn. J. Appl. Phys., **51** (1S), 01AC02 (2012).
- [11] M.Z. Jarzebski. Phys. Stat. Sol. (a), **71**, 13 (1982). DOI: 10.1002/pssa.2210710102
- [12] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano, K. Yokogawa. J. Appl. Phys., **74** (11), 6710 (1993). DOI: 10.1063/1.355093
- [13] Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh. J. Appl. Phys., **71** (7), 3356 (1992). DOI: 10.1063/1.350931
- [14] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey. J. Appl. Phys., **86** (11), 6451 (1999). DOI: 10.1063/1.371708
- [15] Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий. ЖТФ, **80** (8), 115 (2010). [Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, V.A. Chaika, V.V. Burkhovetski. Technical Physics, **55** (8), 1189 (2010)].
- [16] A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, A.S. Kornievets, I.V. Zhikharev. In: *The 21st International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams*, ed. by M. Yuzhakov, O. Lapteva, M. Slobodyan, V. Tarbokov, G. Remnev (Mozart, Tomsk, Russia, 2019), p. 4.
- [17] A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. In: *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020 online): Abstracts* (Publishing House of IAO SB RAS, Tomsk, 2020), p. 601.
- [18] A.A. Тихий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев. Опт. и спектр., **128** (10), 1544 (2020). DOI: 10.21883/OS.2022.08.52902.3483-22 [A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. Opt. Spectrosc., **128** (10), 1667 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20100252].
- [19] A.A. Тихий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, А.С. Корнеев, И.В. Жихарев. ФТП, **52** (3), 337 (2018). DOI: 10.21883/OS.2022.08.52902.3483-22 [A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, A.S. Kornievets, I.V. Zhikharev. Semiconductors, **52**, 320 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618030223].
- [20] V.A. Gritskikh, I.V. Zhikharev, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, T.V. Krasnyakova, Y.M. Nikolaenko, A.A. Tikhii, A.V. Pavlenko, Y.I. Yurasov. In: *Advanced Materials Techniques, Physics, Mechanics and Applications*, ed. by Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani. Springer Proceedings in Physics (Springer International Publishing AG., 2017), v. 193, p. 55. DOI: 10.1007/978-3-319-56062-5
- [21] A.A. Tikhii, V.A. Gritskikh, S.V. Kara-Murza, N.V. Korchikova, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. In: *European Materials Research Society Spring Meeting 2016 (E-MRS 2016)* (France, Lille, 2016), L.P. 32 — Access mode: <https://www.european-mrs.com/2016-spring-symposium-l-european-materials-research-society>
- [22] А.А. Тихий, Ю.М. Николаенко, М.Ю. Бадекин, В.Н. Саяпин, Н.П. Иваницын, И.В. Жихарев. Вестник ДОНУ. Сер. А: Естественные науки, **3**, 112 (2017).
- [23] А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, Ю.М. Николаенко, И.В. Жихарев. В сб.: *Международная научно-практическая конференция „Открытые физические чтения“*. Тезисы докладов, под ред. Т.В. Краснякова, Е.Е. Горбенко, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко („Альма матер“, Луганск, 2016), с. 37.
- [24] А.А. Тихий, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев. В сб.: *Физика.СПб: тезисы докладов международной конференции 18–22 октября 2021 г.* (Политех-пресс, СПб., 2021), с. 252.
- [25] А.А. Тихий, Е.А. Свиридова, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев. ЖПС, **88** (5), 743 (2021). [A.A. Tikhii, K.A. Svyrydova, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. J. Appl. Spectrosc., **88** (5), 975 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.29.274].
- [26] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, Su-Huai Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, A. De Masi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, R.G. Egdell. Phys. Rev. Lett., **100**, 167402 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.167402
- [27] Y. Furubayashi, M. Maehara, T. Yamamoto. ACS Applied Electronic Materials, **1** (8), 1545 (2019). DOI: 10.1021/acsaelm.9b00317
- [28] L. Gupta, A. Mansingh, P.K. Srivastava. Thin Solid Films, **176**, 33 (1989). DOI: 10.1016/0040-6090(89)90361-1
- [29] A. Schleife, M.D. Neumann, N. Esser, Z. Galazka, A. Gottwald, J. Nixdorf, R. Goldhahn, M. Feneberg. New J. Phys., **20**, 053016 (2018). DOI: 10.1088/1367-2630/aabeb0
- [30] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi. Infrared Physics & Technology, **50**, 21 (2007). DOI: 10.1016/j.infrared.2006.04.001