

Оптические свойства и структура пленок оксида индия, полученных при различных условиях магнетронного напыления

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

¹ Луганский государственный педагогический университет,
291011 Луганск, Россия

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
283048 Донецк, Россия

³ Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
286123 Макеевка, Россия

E-mail: ea0000ffff@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2023 г.

В окончательной редакции 4 сентября 2023 г.

Принята к публикации 6 декабря 2023 г.

Обобщены результаты исследований структуры и оптических свойств серии пленок In_2O_3 , полученных методом dc -магнетронного напыления на подложки Al_2O_3 (012). По данным рентгеноструктурного анализа, положение и полуширина пика, соответствующего плоскости (222) кубической модификации In_2O_3 , зависят от времени напыления. Согласно эллипсометрическим измерениям и анализу спектров оптического пропускания, оптические свойства пленок, полученных при температуре 300°C и более, — однородны, за исключением поверхностного слоя. Показатель преломления пленок, полученных при комнатной температуре, увеличивается в направлении от подложки к внешней поверхности. Отжиг устраняет эту неоднородность, а также уменьшает наблюдаемую ширину запрещенной зоны вследствие уменьшения концентрации дефектов решетки. Истинная ширина запрещенной зоны нечувствительна к отжигу.

Ключевые слова: пленки оксида индия, ширина запрещенной зоны, оптические свойства, рентгеноструктурный анализ, магнетронное напыление.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56964.5458

1. Введение

Пленки оксида индия обладают высокой оптической прозрачностью и хорошей электропроводностью. При этом их электропроводность чувствительна к составу окружающей атмосферы, а легирование позволяет добиться избирательного отклика [1–4]. Благодаря этому пленки на основе In_2O_3 могут использоваться в качестве газовых сенсоров. Шероховатая поверхность естественным образом образуется в процессе формирования этих пленок, способствует их высокой чувствительности. Поликристаллическая структура и механические напряжения также повышают чувствительность таких пленок за счет увеличения коэффициентов диффузии [5].

Для получения поликристаллических пленок оксида индия обычно используют подложки из кварца или пассивированного стекла. Однако использование сапфировых подложек оправдано лучшей термической и химической стабильностью.

Большинство работ посвящено эпитаксиальным пленкам на сапфировых подложках [6–10], однако они редко используются для получения поликристаллических пленок.

Существенное влияние на поверхность пленки оказывают способ и режимы получения [11]. Магнетронное напыление обеспечивает более высокую шероховатость поверхности по сравнению с другими методами [12]. Кроме того, этот метод является масштабируемым,

обеспечивает хорошую производительность и воспроизводимость результатов, а также позволяет использовать широкий диапазон температур подложки в процессе напыления [13,14].

Эллипсометрия и оптическое пропускание являются неразрушающими оптическими методами исследования, позволяющими бесконтактно исследовать свойства наноразмерных тонкопленочных покрытий. Эти методы дополняют друг друга, так как влияние свойств материала на эллипсометрические измерения уменьшается с расстоянием до поверхности, а для оптического пропускания такой зависимости нет.

В данной работе мы обобщаем результаты наших предыдущих исследований структуры и оптических свойств пленок In_2O_3 на подложках Al_2O_3 (012), полученных в различных режимах dc -магнетронного напыления [15–21].

2. Эксперимент

Напыление пленок производилось на усовершенствованной магнетронной приставке к ВУП-5М [15] при различных температурах подложки в течение 15–180 мин. Состав газовой среды: O_2 (20%), Ar (80%). Давление — 10^{-2} Торр. Рабочий ток — 50 мА, напряжение — 300 В. Расстояние от подложки до мишени — 25 мм.

Отжиг пленок производился на воздухе в течение 1 ч при температуре 600°C .

Характеристики пленок In_2O_3 , полученных при различных температурах подложки (время осаждения 1 ч)

Метод		Эллипсометрия			Оптическое пропускание		
Температура подложки, °С		20	300	600	20	300	600
До отжига							
Параметры пленки	n	1.9–2	2	2.1	$0.81(n(\lambda)-1)+1-n(\lambda)$	$n(\lambda)$	$n(\lambda)$
	k	0	0	0	$0.81k(\lambda) - k(\lambda)$	$k(\lambda)$	$k(\lambda)$
	d , нм	550	450	440	425	420	423
Параметры шероховатого слоя	n	2–1.8	2–1.53	2.1–1.6	$n(\lambda)-0.5(n(\lambda)-1)+1$	$n(\lambda)-0.1(n(\lambda)-1)+1$	$n(\lambda)-0.75(n(\lambda)-1)+1$
	k	0	0	0	$k(\lambda) - 0.5k(\lambda)$	$k(\lambda) - 0.1k(\lambda)$	$k(\lambda) - 0.75k(\lambda)$
	d , нм	80	75	20	17	75	16
E_g^Γ , эВ					4.07	3.91	3.72
E_g , эВ					2.94	2.5	2.72
После отжига							
Параметры пленки	n	1.95	2	2.05	$n(\lambda)$	$n(\lambda)$	$n(\lambda)$
	k	0	0	0	$k(\lambda)$	$k(\lambda)$	$k(\lambda)$
	d , нм	405	450	440	375	325	422
Параметры шероховатого слоя	n	1.87–1.67	1.8–1.5	2–1.2	$n(\lambda)-0.75(n(\lambda)-1)+1$	$n(\lambda)-0.75(n(\lambda)-1)+1$	$n(\lambda)-0.75(n(\lambda)-1)+1$
	k	0	0	0	$k(\lambda)-0.75k(\lambda)$	$k(\lambda)-0.75k(\lambda)$	$k(\lambda)-0.75k(\lambda)$
	d , нм	21	20	30	20	20	35
E_g^Γ , эВ					3.71	3.76	3.71
E_g , эВ					2.69	2.43	2.67

Эллипсометрические измерения выполнены с помощью многоугольного нуль-эллипсометра на длине волны $\lambda = 632.8$ нм. Оптическое пропускание измерено на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Рентгеноструктурные измерения мишеней и пленок проведены на дифрактометре ДРОН-3.

3. Результаты и обсуждение

По данным рентгеноструктурного анализа, исследуемые пленки являются поликристаллическими и демонстрируют пик, соответствующий плоскости (222) кубической модификации In_2O_3 (пространственная группа $Ia\bar{3}$) [16,17].

Интерпретация результатов оптических измерений серии пленок, полученных при температурах подложки 20, 300 и 600°С проводилась с учетом наличия поверхностной шероховатости. Изначально материал пленки моделировался как однородный изотропный слой с резкими границами, а поверхностная шероховатость — как слой, оптические свойства которого изменяются по линейному закону в направлении, перпендикулярном плоскости образца. При этом значения оптических свойств слоя,

соответствующего поверхностной шероховатости, являются эффективными и зависят от коэффициента заполнения. В случае если такая модель не могла описать результаты измерений, изменение оптических свойств по линейному закону применялось и для описания материала пленки.

Эллипсометрические измерения показали увеличение толщины d и неоднородности пленок при понижении температуры подложки [18–20]. Так, показатель преломления n пленок, нанесенных на подложки при температуре 20°С, увеличивается линейно с 1.9 до 2 в направлении от подложки к шероховатому слою на поверхности пленки (см. таблицу). Это может быть связано с повышением температуры поверхности растущей пленки в процессе ее осаждения. Повышение температуры подложки приводит к уменьшению шероховатости поверхности, что обусловлено увеличением подвижности частиц материала пленки и согласуется с общими закономерностями роста пленок оксидов металлов в процессе магнетронного напыления [22]. Значения показателя преломления шероховатого слоя на границах с пленкой и внешней средой также приведены в таблице. Отжиг приводит к унификации свойств исследуемых пленок и устраняет неоднородность показателя преломления.

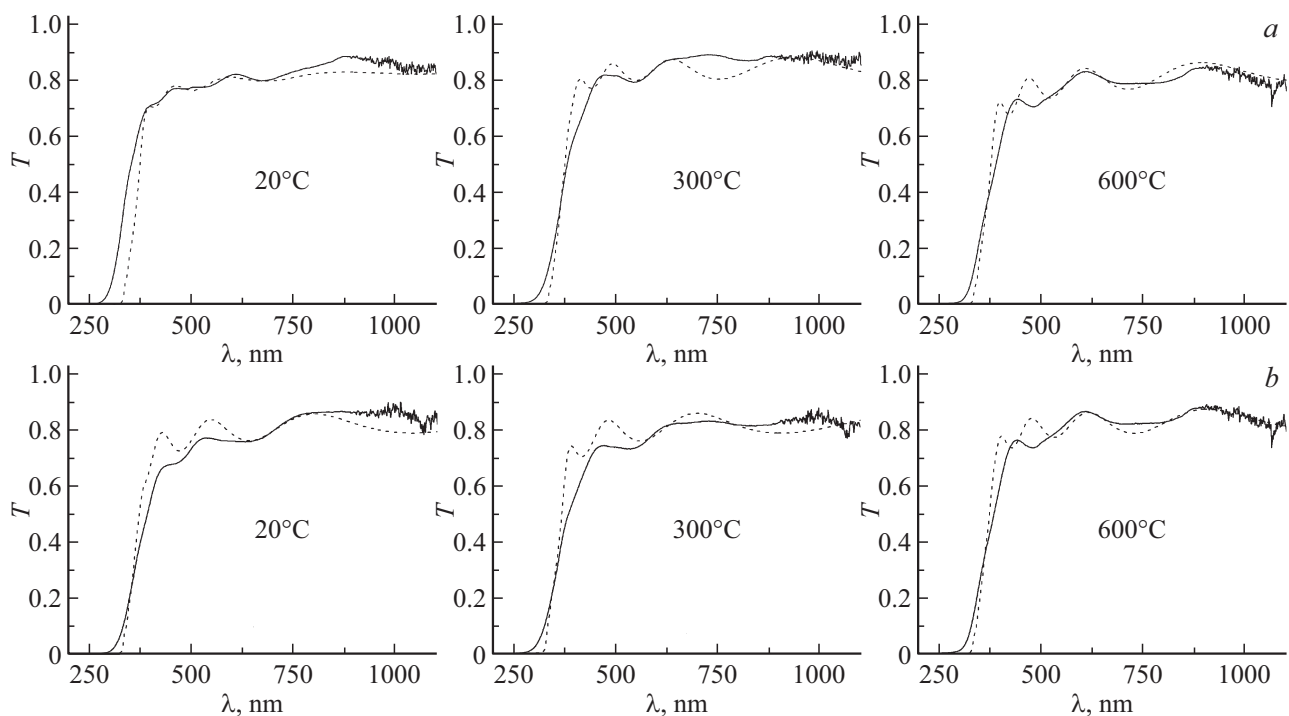


Рис. 1. Сравнение рассчитанных (штриховая линия) и измеренных спектров оптического пропускания (сплошная линия) исследуемых пленок до (а) и после отжига (б). Температура подложки в процессе напыления показана на графиках.

Аналогичные результаты были получены на основе интерференционной картины, наблюдаемой в спектрах оптического пропускания (рис. 1). Спектры оптического пропускания рассчитывались по тем же моделям, что использовались при обработке данных эллипсометрии. Однако спектральные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ материала пленки взяты из работы [23]. Комплексные показатели преломления шероховатых слоев рассчитаны на основе показателя преломления материала пленки в соответствии с уравнением Клаузиуса–Моссотти. Расчетные спектры находятся в разумном согласии с экспериментальными данными в диапазоне 500–1100 нм. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями вне этой области связано с началом фундаментального поглощения, поскольку ширина запрещенной зоны исследованных нами пленок незначительно отличается от пленок, исследованных авторами работы [23]. (Для этого материала характерен некоторый разброс значений ширины запрещенной зоны в зависимости от условий получения [11]). Причиной различий толщин слоев, найденных из эллипсометрических измерений и измерений оптического пропускания, может быть разный характер чувствительности этих методов, а также отличие структуры реальных пленок от предлагаемой модели. Последнее особенно вероятно для пленок, полученных при комнатной температуре. Наибольшие различия имеются в оценках толщины поверхностного слоя, так как на его оптические свойства влияет профиль шероховатости, который для исследуемых образцов неизвестен.

Температура подложки также влияет на начало фундаментального поглощения [18–20]. Наблюдаемая ширина запрещенной зоны E_g^Γ уменьшается с ростом температуры. Также E_g^Γ уменьшается в результате отжига. Это хорошо объясняется моделью зонной структуры In_2O_3 , представленной в работе [24]. Согласно этой модели, наблюдаемая прямая запрещенная зона значительно отличается от реальной из-за симметрии решетки и сдвига Бурштейна–Мосса. Последний существенно зависит от дефектности кристаллической структуры. Количество дефектов меньше в пленках, нанесенных на подложку с более высокой температурой. Отжиг на воздухе устраняет кислородные вакансии. В свою очередь это снижает концентрацию носителей заряда и величину E_g^Γ [25,26]. Ширина запрещенной зоны для запрещенных по симметрии переходов E_g меньше изменяется за счет электрон-фононных взаимодействий.

Структура некоторых исследованных пленок, полученных при температуре подложки 600°C, зависит от времени напыления [21]. Так, по данным рентгеновской дифракции, рефлекс, соответствующий плоскости (222) In_2O_3 , смещается с 30.3 к 30.6° при уменьшении времени напыления. При этом уменьшается его полуширина.

Оптическое пропускание таких пленок аномально падает с уменьшением длины волны. Для описания их оптических свойств мы использовали трехслойную модель (рис. 2). Первый слой этой модели описывает шероховатую поверхность пленки как однородный слой с оптическими свойствами, рассчитанными на основе диэлектрической проницаемости кубической модификации

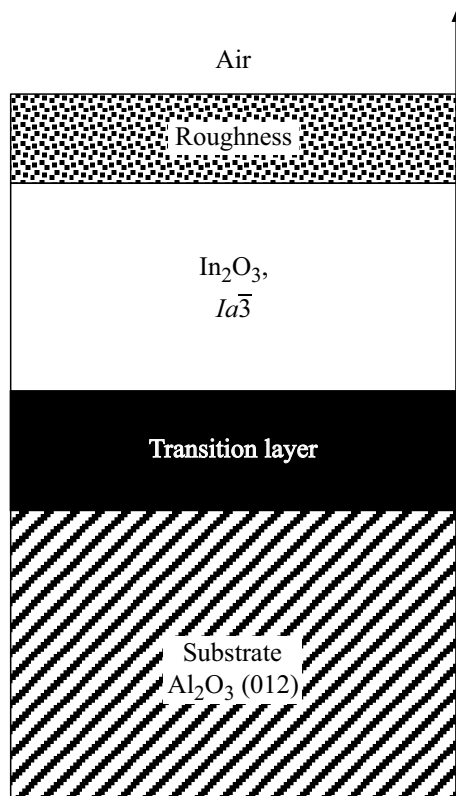


Рис. 2. Трехслойная модель исследуемых пленок.

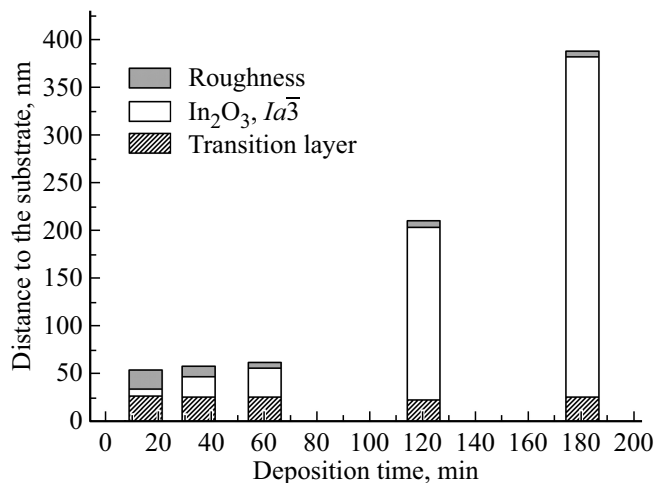


Рис. 3. Структуры пленок в серии с разным временем осаждения.

In₂O₃ и коэффициентом заполнения 0.5, в соответствии с уравнением Клаузиуса–Моссогги. Оптические свойства второго слоя соответствуют кубической модификации In₂O₃, согласно данным [23]. Третий слой характеризуется высоким коэффициентом экстинкции и располагается между пленкой и подложкой. Спектр коэффициента экстинкции этого слоя описывается законом собственного поглощения полупроводника с $E_g^\Gamma = 1.39$ эВ. По дан-

ном эллипсометрических измерений, его показатель преломления близок к 3. Это согласуется с расчетным показателем преломления полупроводника с шириной запрещенной зоны 1.39 эВ, согласно [27].

На рис. 3 видно, что толщина поверхностного слоя уменьшается, а толщина среднего слоя увеличивается с увеличением времени напыления до 60 мин, при этом общая толщина пленки остается практически неизменной. Это свидетельствует о том, что пленки с большим временем напыления содержат в среднем более мелкие кристаллиты. Таким образом, можно предположить, что крупные частицы материала образуются на поверхности подложки в начале напыления, а затем в процессе напыления размер образующихся кристаллитов уменьшается и они заполняют промежутки между более крупными частицами. В дальнейшем (60–180 мин) толщина поверхностного слоя сохраняется при увеличении общей толщины пленки — процесс формирования пленки выходит на стационарный режим.

Переходный слой на границе с подложкой, вероятно, формируется в результате наличия примесных уровней внутри запрещенной зоны и ее размытия из-за большого количества дефектов кристаллической структуры. Поскольку его толщина практически не зависит от времени напыления, появление этого слоя полностью обусловлено влиянием поверхности подложки.

4. Заключение

Наблюдаемая ширина запрещенной зоны исследованных пленок уменьшается с увеличением температуры подложки в процессе напыления. Также отжиг уменьшает наблюдаемую ширину запрещенной зоны. Это, как и различия показателей преломления, толщин и шероховатости пленок, объясняется устранением дефектов кристаллической структуры под воздействием высоких температур в присутствии кислорода. Полученные значения ширины запрещенной зоны согласуются с результатами, полученными другими авторами [11,22–25].

Оптические свойства некоторых пленок In₂O₃ указывают на наличие дополнительного слоя с шириной запрещенной зоны 1.39 эВ и показателем преломления 3 на границе с подложкой. Также по мере роста таких пленок изменяется размер кристаллитов — сначала на поверхности подложки образуются крупные частицы материала, затем промежутки между ними заполняются более мелкими кристаллитами, и процесс выходит на стационарный режим.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Yousif, M.H. Hasan, J. Biosens. Bioelectron, **6**, 1000192 (2015).
- [2] J. Liu, W. Guo, F. Qu, C. Feng, C. Li, L. Zhu, J. Zhou, S. Ruan, W. Chen. *Ceramics International*, **40**, 6685 (2014).
- [3] A.A. Khalefa, J.M. Marei, H.A. Radwan, J.M. Rzaij. *Digest J. Nanomater. Biostructures*, **16**, 197 (2021).
- [4] D. Manno, M.D. Giulio, T. Siciliano, E. Filippo, A. Serra. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 2097 (2001).
- [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).
- [6] S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto, T. Amazawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 01AC02 (2012).
- [7] S.K. Yadav, S. Das, N. Prasad, B.K. Barick, S. Arora, D.S. Sutar, S. Dhar. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **38**, 033414 (2020).
- [8] X. Du, J. Yu, X. Xiu, Q. Sun, W. Tang, B. Man. *Vacuum*, **167**, 1 (2019).
- [9] M. Nistor, W. Seiler, C. Hebert, E. Matei, J. Perrière. *Appl. Surf. Sci.*, **307**, 455 (2014).
- [10] W. Seiler, M. Nistor, C. Hebert, J. Perrière. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **116**, 34 (2013).
- [11] M.Z. Jarzebski. *Phys. Status Solidi A*, **71**, 13 (1982).
- [12] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey. *J. Appl. Phys.*, **86**, 6451 (1999).
- [13] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano, K. Yokogawa. *J. Appl. Phys.*, **74**, 6710 (1993).
- [14] Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh. *J. Appl. Phys.*, **71**, 3356 (1992).
- [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. Burkhovetskii. *Techn. Phys.*, **55**, (8), 1189 (2010)].
- [16] A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. In: *7th Int. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects* (EFRE-2020 online): Abstracts (Tomsk, Publishing House of IAO SB RAS, 2020) p. 601.
- [17] А.А. Тихий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев. *Опт. и спектр.*, **128** (10), 1544 (2020). [A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. *Opt. Spectrosc.*, **128** (10), 1667 (2020)].
- [18] А.А. Тихий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, А.С. Корнеев, И.В. Жихарев. *ФТП*, **52** (3), 337 (2018). [A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Yu.I. Zhikhareva, A.S. Kornievets, I.V. Zhikharev. *Semiconductors*, **52**, 320 (2018)].
- [19] 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* [(Eds I.A. Parinov, S.-H. Chang, M.A. Jani), Springer Proceedings in Physics. V. 193 (Springer International Publishing AG., 2017) p. 55].
- [20] 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) (Lille, France, 2016) L.P. 32. <https://www.european-mrs.com/2016-spring-symposium-l-european-materials-research-society>, дата обращения: июль 2023 г.
- [21] А.А. Тихий, Е.А. Свиридова, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев. *ЖПС*, **88** (5), 743 (2021). [A.A. Tikhii, E.A. Sviridova, Yu.I. Zhikhareva, I.V. Zhikharev. *J. Appl. Spectrosc.*, **88** (5), 975 (2021)].
- [22] E. Kusano. *Appl. Sci. Converg. Technol.*, **28** (6), 179 (2019).
- [23] A. Schleife, M.D. Neumann, N. Esser, Z. Galazka, A. Gottwald, J. Nixdorf, R. Goldhahn, M. Feneberg. *New J. Phys.*, **20**, 053016 (2018).
- [24] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, S.-H. 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).
- [25] Y. Furubayashi, M. Machara, T. Yamamoto. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 1545 (2019).
- [26] L. Gupta, A. Mansingh, P.K. Srivastava. *Thin Sol. Films*, **176**, 33 (1989).
- [27] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi. *Infr. Phys. Technol.*, **50**, 21 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

Optical Properties and Structure of Indium Oxide Films Obtained Under Various Conditions of Magnetron Sputtering

A.A. Tikhii¹, Yu.M. Nikolaenko², E.A. Sviridova^{2,3}, I.V. Zhikharev²

¹ Lugansk State Pedagogical University, 291011 Lugansk, Russia

² Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, 283048 Donetsk, Russia

³ Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, 286123 Makeyevka, Russia

Abstract In this paper we summarize the studies of the structural and optical properties In_2O_3 films on Al_2O_3 (012) substrates obtained by dc magnetron sputtering. According to X-ray diffraction, deposition time effects on the position and half-width of the (222) peak of cubic In_2O_3 . Ellipsometric measurements and analysis of optical transmission spectra show that films obtained at temperatures of 300°C or more have uniform optical properties, except the surface layer. The refractive index of films obtained at room temperature increases along the direction from the substrate to the surface. Annealing eliminates this inhomogeneity, reduces the observed band gap due to a decrease in the concentration of lattice defects, but do not effects on the true band gap.