

ОПТИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ НА САПФИРОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

А. А. Тихий^{1*}, Е. А. Свиридова², Ю. И. Жихарева³, И. В. Жихарев²

УДК 539.216.2

¹ Луганский государственный педагогический университет,
Луганск, Украина; e-mail: ea0000ffff@mail.ru

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

³ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

(Поступила 4 июня 2021)

Представлены результаты эллипсометрических, рентгеноструктурных и спектральных исследований пленок In_2O_3 , полученных методом *dc*-магнетронного распыления на подложках Al_2O_3 (012). Интерпретация данных проведена в рамках трехслойной модели пленки. Предположено, что в начале напыления на поверхности подложки формируются крупные частицы материала, затем размер кристаллитов становится меньше и они заполняют промежутки между более крупными частицами, после чего процесс формирования пленки переходит в стационарный режим. На границе раздела между пленкой и подложкой установлено наличие переходного слоя с шириной запрещенной зоны 1.39 эВ, показателем преломления ~ 3 и толщиной 25 нм. Свойства этого слоя не зависят от времени напыления.

Ключевые слова: оксид индия, тонкая пленка, эллипсометрия, оптическое пропускание, рентгеноструктурный анализ.

The results of ellipsometric, X-ray, and spectral studies of In_2O_3 films deposited by *dc*-magnetron sputtering on Al_2O_3 (012) substrates are presented. The experimental data are interpreted in terms of the three-layer model of the film. As a result, it is assumed that large particles of the material are formed on the substrate surface at the beginning of the deposition process, and then the size of the crystallites decreases and they fill the gaps between the larger particles. After that, the film formation goes into the stationary mode. The presence of a transition layer with a band-gap of 1.39 eV, refractive index of about 3, and thickness of 25 nm is shown at the interface between film and substrate. The properties of this layer do not depend on the deposition time.

Keywords: indium oxide, thin film, ellipsometry, optical transmission, X-ray analysis.

Введение. Оксид индия (In_2O_3) — достаточно известный и хорошо изученный полупроводник. Благодаря уникальному сочетанию свойств высокой (>80 %) оптической прозрачности и электропроводности, которая к тому же очень чувствительна к составу окружающей атмосферы, интерес к пленкам этого материала не ослабевает. Легирование In_2O_3 различными примесями позволяет широко варьировать свойства пленок — электропроводность, чувствительность к различным газам и т. д. [1–3]. Пленки на основе In_2O_3 находят широкое применение в качестве прозрачных проводников, а также являются перспективным материалом для создания газовых датчиков. Для обеспечения высокой чувствительности последних важно наличие развитой поверхности, на которой происходит обратимое связывание аналита. Наличие значительной шероховатости на поверхности пленок In_2O_3 , которая образуется в процессе их роста, обеспечивает большую площадь контакта с окружающей средой. Поликристаллическая структура пленок и присутствие в них механических напряжений увеличивают коэффициенты диффузии [4] и, соответственно, чувствительность сенсоров на их основе.

OPTICAL AND X-RAY STUDIES OF INDIUM OXIDE FILMS ON SAPPHIRE SUBSTRATES

A. A. Tikhii^{1*}, K. A. Svyrydova², Yu. I. Zhikhareva³, I. V. Zhikharev² (¹ Lugansk State Pedagogical University, Lugansk, Ukraine; e-mail: ea0000ffff@mail.ru; ² Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin, Donetsk, Ukraine; ³ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine)

Для получения поликристаллических пленок оксида индия традиционно используются кварцевые или пассивированные кварцем стеклянные подложки. Несмотря на более высокую стоимость, применение сапфировых подложек может быть оправдано их лучшей термической и химической стабильностью. Особенно это актуально в контексте разработки химических сенсоров. В зависимости от выбранной кристаллографической ориентации плоскости среза сапфировой подложки и метода напыления возможно получение как поликристаллических, так и эпитаксиальных пленок. Большое количество работ посвящено эпитаксиальным пленкам на сапфировых подложках (см., например, [5—9]), однако для нанесения поликристаллических пленок они применяются редко. В зависимости от метода и режима получения структура поверхности пленок может быть различной [10]. Используемый нами метод магнетронного распыления является масштабируемым и обеспечивает хорошую воспроизводимость параметров пленок.

Для исследования полученных пленок применялись бесконтактные, неразрушающие, оптические методы, которые не требуют специальных условий проведения эксперимента и подготовки образца. Один из таких методов — эллипсометрия — отличается высокой чувствительностью и позволяет определять оптические свойства, а также толщины отдельных, в том числе шероховатых, слоев, если характерные размеры шероховатостей намного меньше длины волны зондирующего излучения. В случае достаточно толстых покрытий толщины и оптические свойства слоев можно определить по результатам спектральных измерений оптического пропускания. При этом указанные методы дополняют друг друга, так как влияние параметров материала на результаты эллипсометрических измерений снижается с увеличением расстояния от него до поверхности, в то время как для оптического пропускания такая зависимость отсутствует. Сочетание этих методов позволяет построить модели структуры и оптических свойств исследуемых пленок, которые также согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

Эксперимент. Пленки получены на подложках Al_2O_3 (012) методом *dc*-магнетронного распыления мишени In_2O_3 [11] в течение 15, 35, 45, 60, 120 и 180 мин при токе 50 мА и напряжении 300 В. Температура подложек в процессе напыления 600 °С. Пленки исследованы эллипсометрическим, спектрофотометрическим и рентгеновским методами. Эллипсометрические измерения выполнены на $\lambda = 632.8$ нм с помощью многоуглового PCSA-эллипсометра. Спектры оптического пропускания в диапазоне 200—1000 нм зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Рентгеновские измерения проведены с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ на дифрактометре ДРОН-3, оснащенный модернизированной системой автоматического управления и регистрации данных.

Результаты и их обсуждение. По результатам исследования оптического пропускания, а также рентгеноструктурного анализа пленок построена трехслойная модель (рис. 1) [12]. Первый слой описывает шероховатую поверхность пленки. 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. Второй слой соответствует кубической модификации In_2O_3 (пространственная группа $Ia\bar{3}$) согласно [13]. Третий слой с высоким коэффициентом экстинкции расположен между пленкой и подложкой. Наилучшим соответствием спектральной зависимости коэффициента экстинкции этого слоя является закон фундаментального поглощения в полупроводнике с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.39$ эВ для прямых переходов.

В настоящей работе описанная модель использована для интерпретации результатов эллипсометрических измерений, согласно которым определены толщины слоев (d_1, d_2, d_3), а также показатель преломления третьего слоя (n_3), который ранее полагался равным показателю преломления второго слоя. Поиск параметров модели осуществлялся оптимизационным методом [14]. В его основе лежит процедура минимизации целевой функции:

$$G(d_1, d_2, d_3, n_3) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{(\Psi_i^{\text{эксп}} - \Psi_i^{\text{расч}}(d_1, d_2, d_3, n_3, \varphi_i))^2}{(\Psi_i^{\text{эксп}})^2} + \frac{(\Delta_i^{\text{эксп}} - \Delta_i^{\text{расч}}(d_1, d_2, d_3, n_3, \varphi_i))^2}{(\Delta_i^{\text{эксп}})^2} \right),$$

где $\Psi^{\text{эксп}}$, $\Psi^{\text{расч}}$ и $\Delta^{\text{эксп}}$, $\Delta^{\text{расч}}$ — экспериментальные и расчетные эллипсометрические углы Ψ и Δ соответственно; M — количество измерений при различных углах падения зондирующего излучения φ .

Минимизация проводилась методом полного перебора в разумно выбранных диапазонах параметров модели. Анизотропия показателя преломления подложки не учитывалась благодаря специальному выбору ее ориентации при проведении измерений. Полученные результаты представлены в табл. 1. На основании найденных параметров модели рассчитаны зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ от угла падения φ . На рис. 1 продемонстрировано хорошее согласие рассчитанных зависимостей с результатами измерений. Как видно из табл. 1, для пленок с временем напыления 15–60 мин толщина поверхностного слоя убывает, а толщина среднего слоя возрастает с увеличением времени напыления, при этом общая толщина двух первых слоев остается практически неизменной. Такое поведение слоев можно принять за заполнение шероховатостей подложки, однако контроль состояния подложек до напыления показывает, что толщина шероховатого слоя на их поверхности, согласно эллипсометрическим измерениям, не превышает 5 нм. Кроме того, согласно рентгеноструктурным измерениям, возрастает ширина пика, соответствующего плоскости (222) кубической решетки In_2O_3 (пространственная группа $Ia\bar{3}$). Это свидетельствует о том, что пленки с большим временем напыления содержат более мелкие кристаллиты, т. е. можно предположить, что в начале напыления на поверхности подложки формируются крупные частицы материала, а затем в процессе напыления размер кристаллитов становится меньше и они заполняют промежутки между более крупными частицами. Через 60–180 мин толщина поверхностного слоя сохраняется, а общая толщина пленки возрастает — процесс формирования пленки выходит на стационарный режим.

Как отмечено в [12], по причине высокого коэффициента экстинкции сложно судить о других свойствах слоя на границе пленки с подложкой, однако результаты эллипсометрических измерений позволяют утверждать, что показатель преломления этого слоя близок к трем. Это согласуется с оценками показателя преломления для полупроводника с шириной запрещенной зоны 1.39 эВ [15].

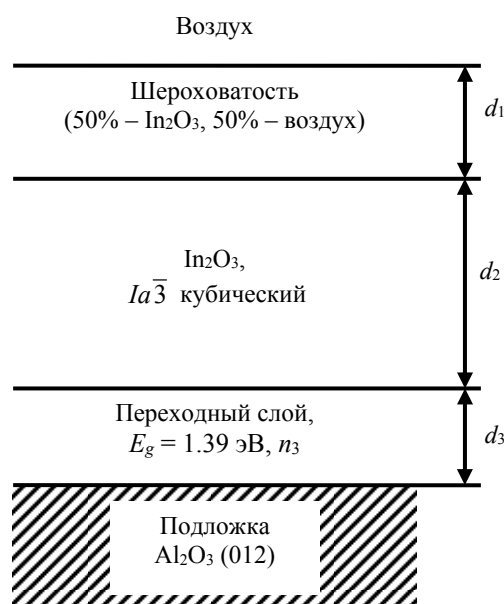


Рис. 1. Модель исследуемых пленок

Т а б л и ц а 1. Параметры слоев модели исследуемых пленок при различном времени напыления по данным эллипсометрического метода

Параметры	Время напыления, мин				
	15	35	60	120	180
d_1 , нм	20	11	6	7	6
d_2 , нм	7	21	30	180	355
d_3 , нм	26	25	25	22	25
n_3	3	3	3	2.9	3

Т а б л и ц а 2. Толщины слоев модели исследуемых пленок при различном времени напыления по данным оптического пропускания

Толщина слоя, нм	Время напыления, мин				
	15	35	60	120	180
d_1	60	60	40	60	70
d_2	5	25	60	105	290
d_3	32	40	40	28	32

В целом толщины слоев, найденные эллипсометрическим методом, несколько отличаются от полученных по результатам измерений оптического пропускания (табл. 2) [12]. При этом для описания экспериментальных спектров пропускания не использовались какие-либо дополнительные приближения кроме тех, что подразумевает описанная модель образцов, т. е. пропускание модели (как и эллипсометрические углы) вычислялось с помощью матрицы рассеяния для системы плоскопараллельных однородных изотропных слоев [14]. Также учтена немонохроматичность зондирующего излучения путем усреднения коэффициента пропускания в диапазоне длин волн, соответствующем спектральной ширине щели спектрофотометра 5 нм. Толщины слоев подбирались вручную до достижения соответствия рассчитанных спектров пропускания экспериментальным. Указанные различия толщин могут быть обусловлены разным характером чувствительности используемых методов, а также отличием структуры реальных пленок от предложенной модели. Наибольшие различия в оценках касаются толщины поверхностного слоя, поскольку на его оптические свойства влияет профиль шероховатостей, который для исследуемых образцов неизвестен. Различия в толщинах переходного слоя на границе с подложкой обусловлены использованием в расчете другого показателя преломления этого слоя. Образование же самого переходного слоя на границе с подложкой, по-видимому, не требует большого нарушения стехиометрии пленки, так как это, 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, следовательно, его появление полностью обусловлено влиянием поверхности подложки.

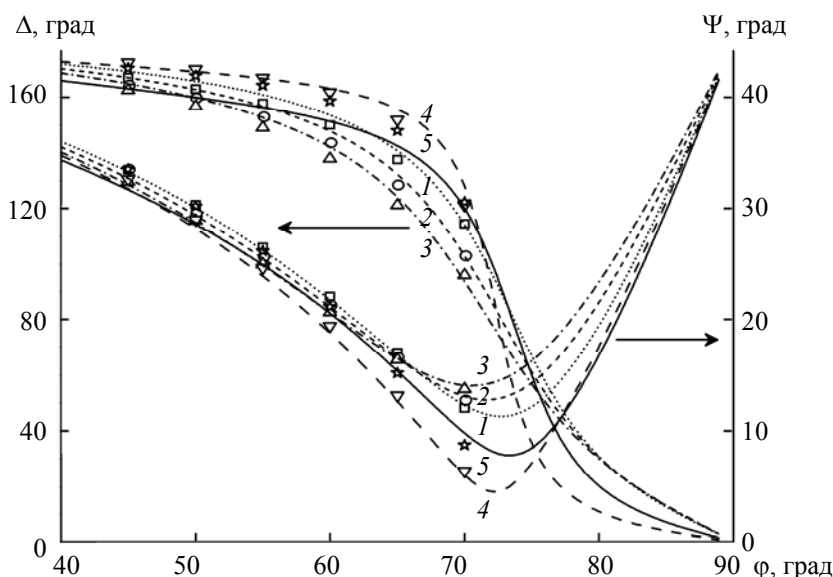


Рис. 2. Рассчитанные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ от угла падения ϕ при времени напыления пленок 15 (1), 35 (2), 60 (3), 120 (4) и 180 мин (5); линии — расчет, точки — эксперимент

В целом структура и свойства исследуемых пленок соответствуют представленным в литературе. Однако данные о формировании вблизи подложки переходных слоев с шириной запрещенной зоны, существенно меньшей ширины запрещенной зоны материала пленки, в литературе отсутствуют.

Заключение. Предложенная модель пленок позволяет описать как спектры оптического пропускания, так и результаты эллипсометрических измерений. Результаты в целом согласуются друг с другом, однако оценки толщины шероховатого слоя на поверхности пленки, полученные в рамках данной модели из эллипсометрических измерений и измерений оптического пропускания, существенно различаются, что может быть связано с профилем шероховатости. При этом результаты эллипсометрических измерений лучше согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и позволяют предположить, что в начале напыления на поверхности подложки формируются крупные частицы материала, затем размер кристаллитов уменьшается и они заполняют промежутки между более крупными частицами, после чего процесс формирования пленки выходит на стационарный режим. Уточненный эллипсометрическим методом показатель преломления переходного слоя на границе пленки с подложкой близок к трем, что хорошо согласуется с оценкой показателя преломления полупроводника с шириной запрещенной зоны 1.39 эВ, найденной на основании измерений оптического пропускания.

- [1] K. Arshak, K. Twomey. *Sensors*, **2** (2002) 205—218
- [2] A. K. Yewale, K. B. Raulkar, A. S. Wadtkar, G. T. Lamdhade. *J. Electron Devices*, **11** (2011) 544—550
- [3] D. Manno, M. Di Giulio, T. Siciliano, E. Filippo, A. Serra. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34** (2001) 2097—2102
- [4] 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** (2016) 375302(1—7)
- [5] Xuejian Du, Jing Yu, Xianwu Xiu, Qianqian Sun, Wei Tang, Baoyuan Man. *Vacuum*, **167** (2019) 1—5
- [6] S. K. Yadav, S. Das, N. Prasad, B. K. Barick, S. Arora, D. S. Sutar, S. Dhar. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **38** (2020) 033414
- [7] M. Nistor, W. Seiler, C. Hebert, E. Matei, J. Perrière. *Appl. Surface Sci.*, **307** (2014) 455—460
- [8] W. Seiler, M. Nistor, C. Hebert, J. Perrière. *Solar Energy Mater. Solar Cell.*, **116** (2013) 34—42
- [9] S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto, T. Amazawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 01AC021
- [10] M. Z. Jarzebski. *Phys. Status Solidi (a)*, **71** (1982) 13—41
- [11] Ю. М. Николаенко, А. Б. Мухин, В. А. Чайка, В. В. Бурховецкий. *ЖТФ*, **80** (2010) 115—119 [Yu. M. Nikolaenko, A. B. Mukhin, V. A. Chaika, V. V. Burkhovetskii. *Tech. Phys.*, **80** (2010) 1189—1192]
- [12] А. А. Тихий, Ю. М. Николаенко, Ю. И. Жихарева, И. В. Жихарев. *Опт. и спектр.*, **128** (2020) 1544—1547 [A. A. Tikhii, Yu. M. Nikolaenko, Yu. I. Zhikhareva, I. V. Zhikharev. *Opt. and Spectr.*, **128** (2020) 1667—1670]
- [13] A. Schleife, M. D. Neumann, N. Esser, Z. Galazka, A. Gottwald, J. Nixdorf, R. Goldhahn, M. Feneberg. *New J. Phys.*, **20** (2018) 053016
- [14] H. G. Tompkins, E. A. Irene. *Handbook of Ellipsometry*, USA, William Andrew Publishing (2005)
- [15] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi. *Infrared Phys. Technol.*, **50** (2007) 21—29