

УДК 539.183.3:546.28.682.811

## РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ In И Sn НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

© 2020 г. Ю. А. Тетерин<sup>1,2,3</sup>, К. И. Маслаков<sup>2</sup>, Э. Н. Муравьев<sup>3,4,\*</sup>,  
А. Ю. Тетерин<sup>1</sup>, Н. А. Бульчев<sup>5,6</sup>, Б. Б. Мешков<sup>4</sup>, Д. С. Степнов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>НИИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова, ул. Пресненский Вал, 17, стр. 1, Москва, 123557 Россия

<sup>4</sup>ОАО “Научно-исследовательский институт технического стекла”,  
ул. Кржижановского, 29, корп. 5, Москва, 117218 Россия

<sup>5</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

<sup>6</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),  
Волоколамское ш., 4, Москва, 125993 Россия

\*e-mail: en\_mur@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2018 г.

После доработки 22.07.2019 г.

Принята к публикации 12.10.2019 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены пленки оксидов олова и индия (ИТО), нанесенные на подложки из силикатного стекла. На основе РФЭС валентных и остовных электронов проведен качественный и количественный элементный анализ исходных и протравленных на глубину до ~50 нм ионами Ag<sup>+</sup> образцов. Установлено, что наиболее плотный слой оксидов сформировался на поверхности образца М3, полученного при меньшем по сравнению с другими образцами давлении и при более высоком напряжении разряда в плазме магнетрона. Для образца М2 и в меньшей степени для образца М1 обнаружены элементы подложки из силикатного стекла (Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, S, O, C), что связано с рыхлым (некачественным) покрытием подложки смесью оксидов индия и олова. Поверхность исходных образцов содержит в основном ионы In<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup>, связанные как с кислородом оксидов (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO), так и с кислородом примесных гидроксильных и карбонатных групп. Травление поверхности образцов ионами Ag<sup>+</sup> приводит к удалению примесей, в результате чего остаются в основном ионы In<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup>, связанные кислородом в In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO.

**Ключевые слова:** силикатное стекло, поверхность, смешанные оксиды In и Sn, РФЭС

**DOI:** 10.31857/S0002337X20050139

### ВВЕДЕНИЕ

Нанесение оптически прозрачных электропроводных покрытий на основе индия и олова (ИТО) на силикатные стекла магнетронным распылением керамической мишени необходимо для производства дисплеев, катализаторов, монокроматоров, солнечных ячеек, сенсоров [1]. Одним из адекватных методов для изучения степени окисления индия и олова в таких пленках является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Методом РФЭС изучены оксиды In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2–8], SnO<sub>2</sub> [9–14] и смеси In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> [3]. Также изучены SnO [10], причем при получении спектров этого оксида использовалось травление поверх-

ности ионами Ag<sup>+</sup>. В результате травления может образовываться небольшое количество In<sup>2+</sup>O [2]. К сожалению, при переходе от высших оксидов индия и олова к их низшим оксидам наблюдается незначительное и неоднозначное изменение энергии связи внутренних электронов [8, 15]. Это затрудняет корректное определение степени окисления рассматриваемых оксидов на основании величин химических сдвигов линий остовных электронов. В работе [11] установлено, что характеристики сложной структуры, возникающей в спектре Sn4s-электронов и связанной с мультиплетным расщеплением и динамическим эффектом, коррелируют со строением ближайшего окружения (со степенью окисления) иона олова в соединении. Отмечается связь параметров структуры спектров электронов

**Таблица 1.** Технологические условия получения образцов

Образец	M1	M2	M3
Давление, мм рт. ст.	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$
Напряжение, В	285	310	325
Мощность, кВт	0.45	0.45	0.45
Расход газа, см <sup>3</sup> /мин	90	60	45
Толщина, нм	150	145	130
Удельное поверхностное сопротивление, Ом/см <sup>2</sup>	8	10	16
Интегральный коэффициент пропускания в видимом диапазоне (380–780 нм), %	81	83	86

внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) для оксидов InO<sub>x</sub> [2], SnO<sub>x</sub> [9–13], а также оже-спектров In [4, 5] и Sn [4, 12, 13] с их степенью окисления. Ранее методом РФЭС была изучена поверхность силикатных стекол, модифицированная в результате химических превращений [16].

Цель работы состояла в изучении методом РФЭС качества (плотности) пленки из смешанных оксидов In и Sn и в определении степени окисления этих металлов на поверхности и на глубине до ~50 нм. Все пленки получены из керамической мишени состава 90% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% SnO<sub>2</sub> с чистотой ИТО 99.99%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** Пленки ИТО наносились на подложку из силикатного стекла методом ВЧ магнетронного распыления. Для РФЭС-анализа образцы разрезались на пластины размером 7 × 7 × 2 мм.

Электропроводящие пленки получены в условиях безмасленного вакуума. В качестве высоковакуумного использовался турбомолекулярный насос 01-АБ-3500-066 производительностью 2500 л/с. Предельная величина вакуума перед напуском аргона составляла  $3 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. В табл. 1 указано давление аргона в процессе работы магнетронной распылительной системы.

Исследования проводились на модернизированной установке ВУ-1А с встроенным планарным магнетроном на постоянных магнитах на основе неодима с величиной радиальной компоненты индукции магнитного поля 0.06 Тл на расстоянии 3 мм от поверхности мишени. Использовалась керамическая мишень указанного выше состава диаметром 130 мм. В качестве источника возбуждения ВЧ-плазмы использовался ВЧ-генератор и согласующее устройство с колебательной мощностью  $W = 2$  кВт и частотой  $\nu = 13.56$  МГц. Высокочастотная мощность распределялась между магнетроном и металлическим

держателем подложки. Потенциал на держатель подложки подавался с целью формирования более плотной структуры пленки за счет ионов плазмообразуемого газа. В качестве технологического газа использовался аргон ОСЧ (99.99% Ar). Расход газа менялся в пределах от 20 до 100 см<sup>3</sup>/мин, напряжение – от 100 до 450 В. В процессе исследований температура подложки изменялась от комнатной до 300°C, но основные эксперименты по нанесению пленок выполнены при температуре 250°C. По результатам экспериментов выбраны оптимальные образцы пленок с наибольшим коэффициентом пропускания в диапазоне 380–780 нм и одновременно с низким значением удельного поверхностного сопротивления для РФЭС. В табл. 1 представлены технологические параметры нанесения ИТО-пленок, а также значения удельного поверхностного сопротивления образцов M1, M2, M3 и интегрального коэффициента пропускания в видимом диапазоне спектра. Оптические измерения проводились на спектрофотометре PHOTON RT со следующими техническими характеристиками: спектральный диапазон 380–5100 нм, спектральное разрешение 1.2 нм, точность измерения не менее 0.001%. Удельное поверхностное сопротивление измеряли четырехзондовым методом на установке ТСР-64 с диапазоном от 1 до 1000 Ом/см<sup>2</sup>.

РФЭС получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Great Britain) с AlK<sub>α</sub> (1486.6 эВ)-монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме  $5 \times 10^{-7}$  Па при комнатной температуре; для компенсации зарядки образца использовалась низкоэнергетическая пушка.

Для изучения спектров из образцов вырезались пластины (7 × 7 × 2 мм). Область анализа составляла около 300 × 700 мкм<sup>2</sup>. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au4f<sub>7/2</sub>-электронов, составляло 0.7 эВ. Величины энергий связи электронов E<sub>b</sub>(эВ) образцов M1, M2, M3 приведены относительно энергии C1s-электронов насыщенных углеводоро-

дов на поверхности образца, принятой равной 285.0 эВ. На поверхности пластины из золота  $E_b(\text{Au}4f_{7/2}) = 84.0$  эВ энергия связи  $\text{C}1s$ -электронов насыщенных углеводородов  $E_b(\text{C}1s) = 284.1$  эВ. Это соотношение необходимо учитывать при сравнении полученных результатов с данными других авторов. Ошибка при измерении величин энергий связи и ширины линий электронов равна  $\pm 0.1$  эВ, а при измерении относительных интенсивностей –  $\pm 10\%$ . Ширины линий на их полувысоте  $\Gamma$ (эВ) приведены по отношению к величине  $\Gamma(\text{C}1s) = 1.3$  эВ. Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, для РФЭС вычитался по методу Ширли [17]. Деление спектров на отдельные компоненты выполнено с использованием стандартной программы SPRO-3/0 [18].

Также поверхность образцов была изучена после травления ионами  $\text{Ag}^+$  в течение  $\tau_1 = 50$  с и  $\tau_2 = 420$  с при плотности тока пушки  $j = 38$  мкА/см<sup>2</sup> и напряжении  $U = 2$  кВ. В этом случае скорость травления для  $\text{SiO}_2$  равна  $V \sim 7.1$  нм/мин. В результате стравливались поверхностные слои толщиной до  $\sim 50$  нм. Поскольку при травлении поверхности углеродная пленка насыщенных углеводородов разрушается, калибровка энергий связи электронов образцов М1-1, М1-2, М2-1, М2-2, М3-1, М3-2 осуществлялась относительно энергии связи  $\text{O}1s$ -электронов (табл. 2).

Количественный элементный анализ поверхности (толщиной  $\sim 3$  нм [19]), основанный на том, что интенсивность линий РФЭС пропорциональна концентрации ионов в исследуемом образце, проводился с использованием соотношения:  $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$  где  $n_i/n_j$  – относительная концентрация изучаемых атомов,  $S_i/S_j$  – относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов,  $k_j/k_i$  – экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. Для коэффициентов чувствительности по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 ( $\text{C}1s$ ), 2.805 ( $\text{O}1s$ ), 0.119 ( $\text{O}2s$ ), 15.678 ( $\text{In}3d_{5/2}$ ), 16.998 ( $\text{Sn}3d_{5/2}$ ). Поскольку линия  $\text{In}3d_{5/2}$ -электронов наиболее интенсивная и узкая, анализ проведен по отношению к ее интенсивности с учетом коэффициентов чувствительности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование технологических режимов нанесения ИТО-покрытий проводилось с целью получения минимального электрического сопротивления  $\rho$  и максимального светопропускания  $T$ . Определяющими факторами, влияющими на качество покрытий, являются температура подложки, параметры магнетронного разряда, состав газа. При низких температурах подложки образуются более рыхлые пленки с низким коэффици-

ентом пропускания и высоким удельным сопротивлением. Наилучшие результаты достигнуты при температуре подложки 250°C, поэтому в дальнейшем все эксперименты выполнены при этой температуре. Также покрытия хорошего качества ( $T > 84$ ,  $\rho < 18$  Ом/см<sup>2</sup>) получались при величине мощности, составляющей половину от всей выходной мощности ВЧ-генератора. Без использования ВЧ-смещения покрытия имели рыхлую структуру и высокое удельное сопротивление. Толщины пленок менялись от 50 до 250 нм. Свойства покрытий в значительной степени зависят от давления рабочего газа в камере установки. Величина давления непосредственно влияет на условия формирования атомарного пучка распыляемого материала, переноса и осаждения материала.

На рис. 1 представлены зависимости спектральных коэффициентов пропускания полученных пленок от расхода газа в видимой и ИК-областях спектра. Уменьшение коэффициента пропускания в ИК-области спектра обусловлено металлическими свойствами проводящими покрытия, приводящего к высокому отражению.

В экспериментах менялся поток технологического газа: 90 (образец М1), 60 (М2) и 45 см<sup>3</sup>/мин (М3). Все кривые имеют высокий ( $\geq 80\%$ ) коэффициент пропускания в видимой области. С увеличением потока газа скорость нанесения пленки уменьшается в связи с увеличением вероятности рассеяния атомов вещества на атомах и ионах аргона, что ведет к уменьшению ее толщины и потере качества. Для эффективного отражения в ИК-области спектра ( $\geq 2000$  нм) необходимо использовать пленки с большей толщиной (М3). Удельное поверхностное сопротивление образцов составляло: 8 Ом/см<sup>2</sup> для образца М1, 10 Ом/см<sup>2</sup> М2, 16 Ом/см<sup>2</sup> для М3. Полученные пленки со светопропусканием более 82% и сопротивлением 8–16 Ом/см<sup>2</sup> удовлетворяют техническим требованиям широкого применения [1]. Поэтому представляет большой интерес исследование состава, химических связей и электронной структуры поверхности полученных покрытий одним из наиболее информативных методов – РФЭС.

**Обзорные РФЭС.** В обзорных РФЭС образцов М1, М2, М3 в диапазоне от 0 до 1300 эВ наблюдаются линии, относящиеся к In, Sn, O и C и характеризующие состав поверхности этих образцов (рис. 2а). Кроме фотоэлектронных линий в спектре наблюдаются линии In(Sn)  $MNN$  и O(C)  $KLL$  оже-электронов.

В спектре образца М2 наблюдаются слабо интенсивные линии  $\text{Si}2s$ ,  $2p$ -,  $\text{K}2p$ -,  $\text{Ca}2p$ -электронов подложки из силикатного стекла. Эти линии со значительно меньшей ( $\sim 0.5$  мас. %) интенсивностью наблюдаются в спектре образца М1 и практически отсутствуют в спектре образца М3.

**Таблица 2.** Энергии связи  $E_b$  и ширины  $\Gamma$  линий валентных и остовных электронов поверхности образцов до и после травления ионами  $Ag^+$ 

Образец	$E_b$ , эВ ( $\Gamma$ , эВ)					
	ВМО	ВВМО	In3d <sub>5/2</sub>	Sn3d <sub>3/2</sub>	O1s	C1s
M1	3.7 5.3 6.6 7.6 8.6 13.4	17.5 (1.9) 21.4 25.9 (1.9)	444.0 (1.5)	486.1 (1.6)	529.5 (1.3) 531.1 532.2 533.5	285.0 (1.3) 286.4 288.6
M1-1	3.7 5.2 6.8 8.8	17.6 (1.6) 21.8 25.8 (1.5)	444.0 (1.2)	485.8 (1.3)	529.5 (1.0) 531.1	
M1-2	3.5 5.0 5.9 7.8	17.5 (1.6) 21.4 25.7 (1.4)	443.9 (1.2)	485.8 (1.2)	529.5 (1.0) 530.9	
M2	4.0 5.2 6.7 8.3 13.5	17.9 (1.9) 22.3 26.2 (2.0)	444.3 (1.5)	486.3 (1.5)	529.7 (1.3) 531.0 532.1 533.4	285.0 (1.3) 286.6 288.7
M2-1	4.0 5.3 6.7 8.6	18.0 (1.7) 22.3 26.2 (1.8)	444.2 (1.3)	486.3 (1.5)	529.7 (1.0) 530.8 532.5	
M2-2	4.1 5.5 7.1 8.8	18.0 (1.4) 22.6 26.2 (1.4)	444.2 (1.2)	486.2 (1.1)	529.7 (1.0) 531.0 532.7	
M3	3.9 5.1 6.0 7.7 9.5 13.8	17.8 (2.2) 22.0 26.2 (2.2)	444.2 (1.7)	486.4 (1.8)	529.8 (1.4) 531.0 532.2 533.5	285.0 (1.3) 286.3 287.6 289.0
M3-1	3.8 5.1 6.6 8.3	17.8 (1.7) 21.5 26.0 (1.6)	444.2 (1.2)	486.1 (1.4)	529.8 (1.0) 531.3	
M3-2	4.2 5.9 7.0 8.8	17.8 (1.7) 21.9 26.0 (1.5)	444.2 (1.2)	486.1 (1.4)	529.8 (1.0) 531.2	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> исх. [2]	4.0 9.2		444.7 (1.6)		530.1 530.9	285.0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ag <sup>+</sup> ) [2]	4.0 9.0		444.9 (1.5)		530.3	
In(OH) <sub>3</sub> [5]			445.2 (1.5)		531.8 (2.4)	
In(OH) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O [5]			445.1 (1.9)		531.7 (2.1)	
Sn [13]	1.2 7.3	24.0		484.9		
SnO [13]	3.2 5.2 7.6 9.8	25.3		486.4	530.2	
SnO <sub>2</sub> [13]	5.7 8.0 11.3	25.8		487.1	530.6	

Примечание. Время травления ионами  $Ag^+$ :  $\tau_1 = 50$  с (M1-1, M2-1, M3-1) и  $\tau_2 = 420$  с (M1-2, M2-2, M3-2); ВВМО – внутренние валентные молекулярные орбитали.

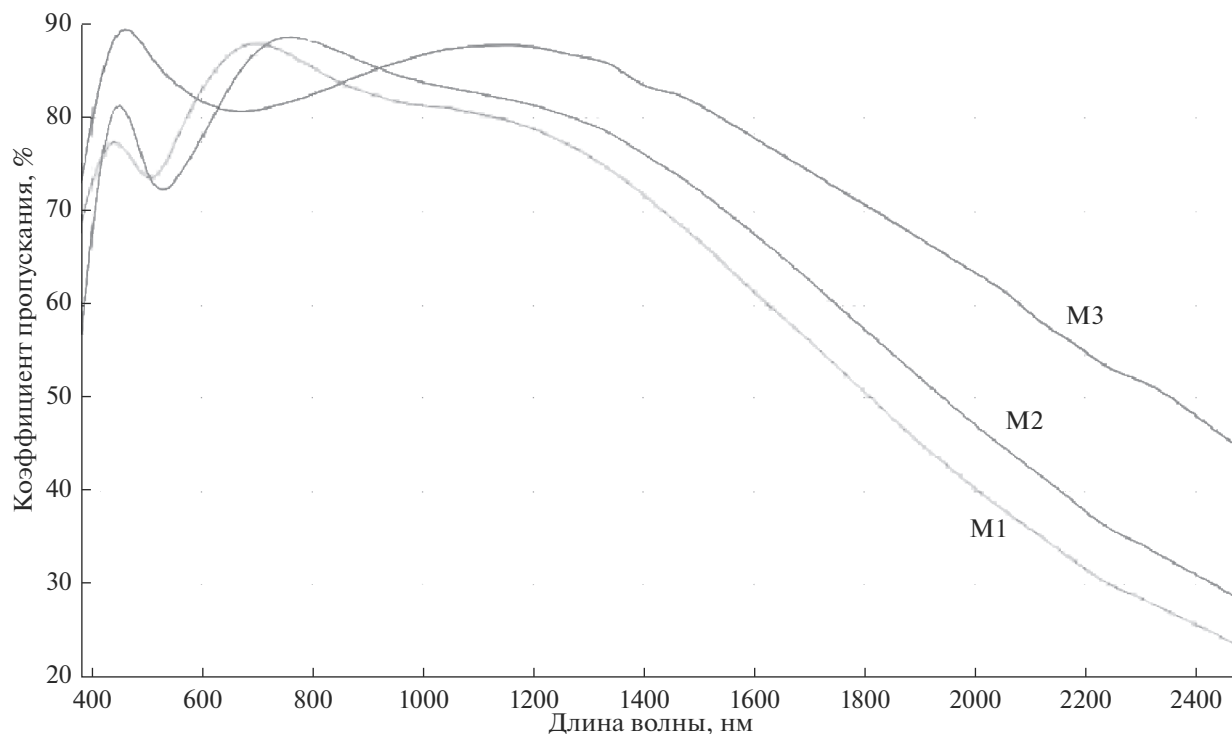


Рис. 1. Спектральные коэффициенты пропускания ИТО-пленок.

Появление таких дополнительных линий связано с рыхлостью (плохим качеством) покрытия.

После травления поверхности исходных образцов (M1, M2, M3) ионами  $\text{Ag}^+$  в течение 50 с и удаления  $\sim 6$  нм толщины интенсивность линий металлов (In, Sn) увеличилась примерно в полтора раза, а относительное содержание кислорода и углерода значительно уменьшилось. Дальнейшее травление в течение 420 с и удаление  $\sim 50$  нм толщины мало повлияло на относительную интенсивность линий O1s- и C1s-электронов. Углерод наблюдается на уровне примесей, внедренных в поверхность под действием ионов  $\text{Ag}^+$ . Для образца M3-2 линии элементов силикатного стекла отсутствуют (рис. 2б).

Из этих данных следует, что наиболее плотное (качественное) покрытие получено для образца M3.

**Спектры валентных электронов (от 0 до  $\sim 40$  эВ).** Структура спектров электронов ВМО образцов M1, M2, M3 связана с In(Sn)5s-, 5p-, и O2p-электронами, а структура спектров электронов внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО) обусловлена In(Sn)4d- и O2s-электронами (рис. 3а).

Наиболее явно наблюдаются максимумы в области энергий связи In4d-, O2s- и Sn4d-электронов при 17,8, 22,0 и 26,2 эВ соответственно. В действительности наблюдаются не отдельные линии, а зоны электронов молекулярных орбиталей. Поэтому, к сожалению, на основании анализа струк-

туры этих спектров можно сделать только качественные заключения об элементном составе и степени окисления ионов (табл. 2).

Спектр электронов ВМО образца M3 (рис. 3а) состоит на  $\sim 90\%$  из спектра индия и на  $\sim 10\%$  из спектра олова (табл. 3). Для образца M3 полуширина спектра электронов ВМО равна 6,1 эВ (рис. 3а), а интенсивность этой полосы по отношению к интенсивности линии In4d-электронов ( $I_{\text{ВМО}}/I_{\text{In4d}}$ ) равна 0,098 (табл. 3).

Отношение  $I_{\text{ВМО}}/I_{\text{In4d}}$  (эти линии находятся рядом, что позволяет регистрировать их в одном “окне”) качественно (без учета сечений фотоэффекта) отражает относительное содержание O2p-электронов в образце, которое уменьшается при травлении поверхности ионами  $\text{Ag}^+$  (табл. 3). Это говорит о том, что ионы кислорода примесей на поверхности удаляются при травлении. При этом внешняя валентная полоса с погрешностью  $\sim 10\%$  (из-за примеси Sn) должна отражать зону InO.

Ранее [2] найдено, что полуширина спектра электронов ВМО для  $\text{In}_2\text{O}_3$  равна 6,0 эВ, что сравнимо с полученными в настоящей работе данными. Поскольку валентные электронные конфигурации  $^{49}\text{In}4d^{10}5s^25p^1$  и  $^{50}\text{Sn}4d^{10}5s^25p^2$  сравнимы, то качественно спектры их оксидов также можно сравнивать. Структура спектра электронов ВМО для SnO и SnO<sub>2</sub> изучена экспериментально [10, 12] и теоретически [9]. Показано, что эта структу-

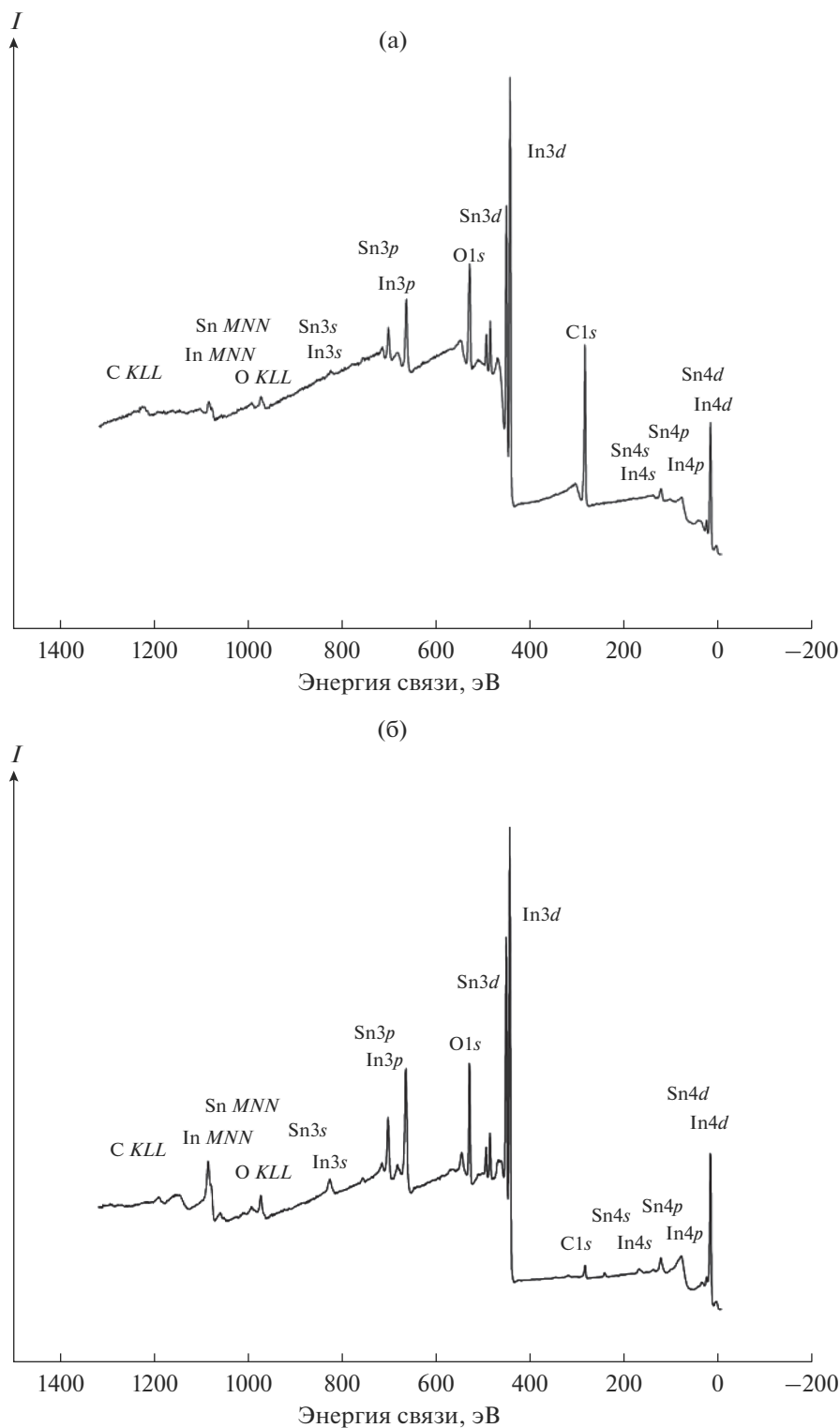


Рис. 2. Обзорные РФЭС: а – образец М3, б – образец М3-2.

ра у дна зоны в основном связана с  $\text{Sn}5s$ -электронами, в середине – с  $\text{Sn}5p$ -электронами, а у потолка зоны – с  $\text{O}2p$ -электронами. При переходе от  $\text{SnO}_2$  к  $\text{SnO}$  существенно возрастает интенсив-

ность спектра у дна зоны. Это позволяет качественно определить степень окисления олова в оксиде. К сожалению, в нашем случае не наблюдается в отдельности спектр электронов ВМО  $\text{SnO}_2$ .

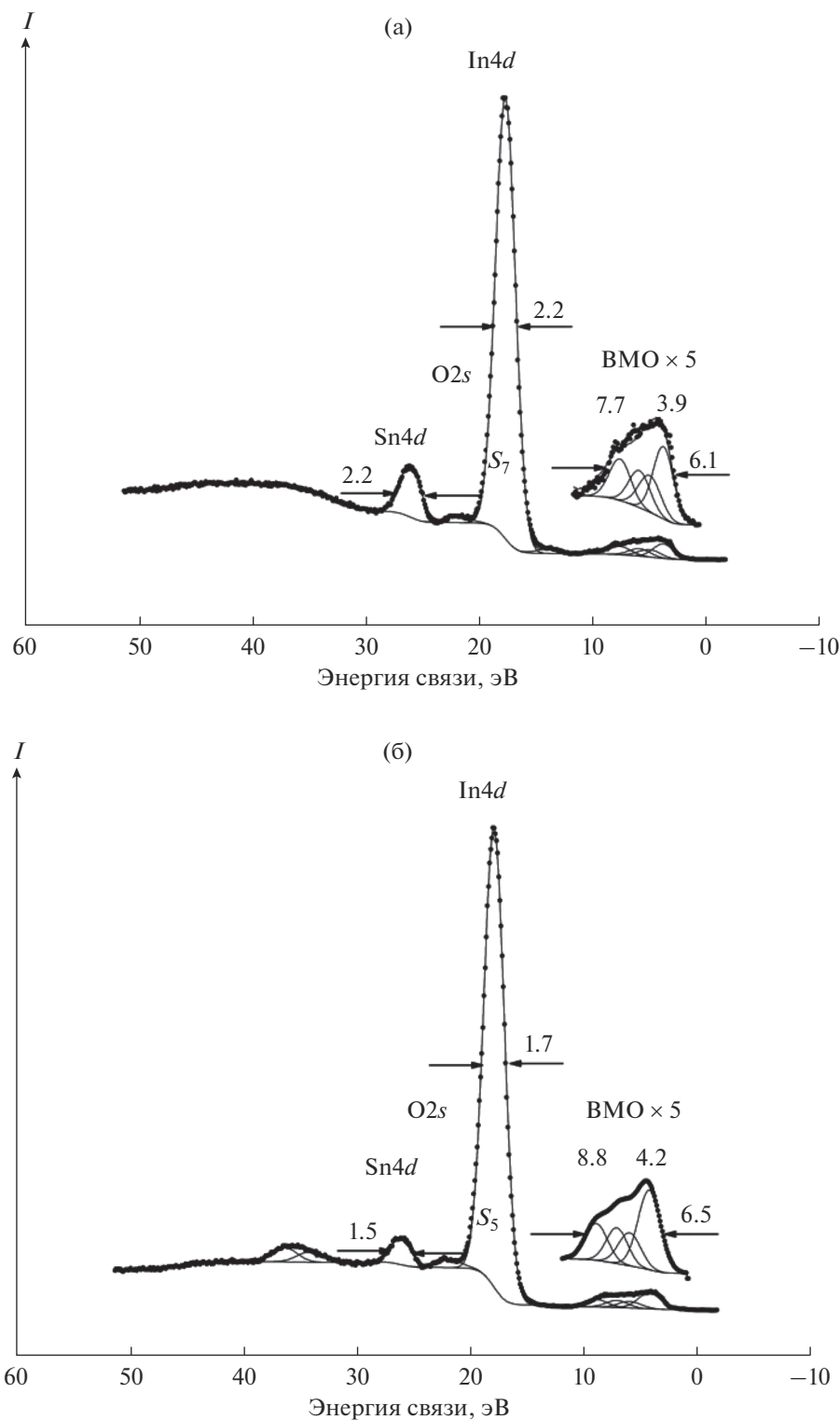


Рис. 3. РФЭС валентных электронов: а – образец М3, б – образец М3-2.

При травлении поверхности образцов наблюдается уширение полосы электронов ВМО, исчезновение максимума при ~13.8 эВ, связанного с присутствием на поверхности  $\text{CO}_3^{2-}$ , и появление

максимума при ~36 эВ, обусловленного характеристическими потерями. Ранее в спектрах электронов ВМО  $\text{In}_2\text{O}_3$  [2] и  $\text{SnO}_2$  [10] после травления их поверхности ионами  $\text{Ag}^+$ , в результате которо-

**Таблица 3.** Количественный элементный состав (ат. %) покрытий образцов по данным РФЭС, отношение интенсивностей  $I_{\text{ВМО}}/I_{\text{In}4d}$  линий ВМО и In4d-электронов и отношение концентраций углерода и индия

Образец	Состав			$I_{\text{ВМО}}/I_{\text{In}4d}$	[C]/[In]
	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>		
M1	39	4	57	0.091	7.09
M1-1	43	4	53	0.089	0.90
M1-2	44	3	53	0.081	0.21
M2	37	5	58	0.098	11.92
M2-1	36	4	60	0.097	2.56
M2-2	41	3	56	0.095	0.50
M3	38	4	57	0.098	5.61
M3-1	44	3	53	0.089	0.46
M3-2	44	4	52	0.087	0.18

го образовывались SnO и, как предполагалось [2], небольшое количество InO, наблюдались характерные изменения в интенсивности плотности состояний электронов у дна зоны.

Такие изменения в спектрах при травлении связаны с удалением с поверхности кислородсодержащих примесей (рис. 3б, табл. 2, 3). При этом отношение интенсивностей спектров ВМО и In4d-электронов ( $I_{\text{ВМО}}/I_{\text{In}4d}$ ) заметно уменьшается (табл. 3). В форме спектра электронов ВМО наблюдаются качественные изменения, подобное рассмотренным в работах [2, 10].

**Спектры остовных электронов (от 40 до ~1000 эВ).** Для определения степени окисления металлов и проведения количественного элементного анализа образцов использовались линии In3d-, Sn3d-, O1s- и C1s-электронов (табл. 2, 3). В спектре C1s-электронов для образца M3 кроме основной линии, связанной с насыщенными углеводородами на его поверхности, наблюдаются дополнительные линии при 286.3, 287.6 и 289.0 эВ (рис. 4). Аналогичная структура наблюдается и в спектрах C1s-электронов для образцов M1 и M2. (табл. 2).

Можно предположить, что эти линии связаны с углеродом карбонильной группы (=C=O,  $E_b = 286.3$  эВ), карбоксильной группы (-COOH,  $E_b = 287.6$  эВ) и карбонатной группы (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  $E_b = 289.0$  эВ). После травления поверхности образцов эти линии исчезают. Вместо них наблюдается линия C1s-электронов при 284.1 эВ, характеризующая углерод в графите, образовавшийся под действием ионов Ag<sup>+</sup> (табл. 2), что затрудняет калибровку спектров относительно линии C1s-электронов насыщенных углеводородов. В этом случае калибровка проводилась относительно линии O1s-электронов, связанных с металлами (In, Sn) (см. табл. 2).

Спектр O1s-электронов поверхности исходных образцов, в частности M3, содержит четыре компоненты: In(Sn)-O (529.8 эВ), HO<sup>-</sup> (531.0 эВ), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (532.2 эВ) и H<sub>2</sub>O (533.5 эВ) (рис. 5а, табл. 2, 3). Поскольку в результате травления в спектре O1s-электронов наблюдается одна линия при 529.8 эВ с плечом при 531.2 эВ, связанным с гидроксильными группами (рис. 5б), то в табл. 3 приведены только концентрации атомов кислорода, связанных с металлами (In, Sn).

С учетом уравнений [20]:

$$E_b (\text{эВ}) = 2.27R_{\text{M-O}}^{-1} (\text{нм}) + 519.4, \quad (1)$$

откуда

$$R_{\text{M-O}} (\text{нм}) = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}, \quad (2)$$

на основании величин энергий связи O1s-электронов можно оценить среднюю длину связи металл-кислород  $R_{\text{M-O}}$  в изученных образцах. Величины  $R_{\text{M-O}}$  равны 0.218 нм (529.8 эВ) и 0.199 нм (531.2 эВ). Длина связи  $R_{\text{Sn-O}} = 0.2054$  нм для SnO<sub>2</sub> и  $R_{\text{Sn-O}} = 0.2224$  нм для SnO [9], согласно уравнению (1), соответствуют энергии связи O1s-электронов, равные 530.5 эВ (SnO<sub>2</sub>) и 529.6 эВ (SnO). В In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> индий находится в окружении шести ионов кислорода, расположенных в вершинах искаженного октаэдра с длинами связи в диапазоне  $0.212 \leq R_{\text{In-O}} \leq 0.221$  нм [21, 22]. Это согласуется с величиной 0.218 нм, полученной для образца M3 (табл. 2).

Спектр In3d-электронов содержит две линии, связанные со спин-орбитальным расщеплением с  $\Delta E_{\text{sf}}(\text{In}3d) = 7.6$  эВ (рис. 6а). Энергия связи In3d<sub>5/2</sub>-электронов слабо изменяется как при переходе от образца к образцу, так и после травления их поверхности (табл. 2). Величина



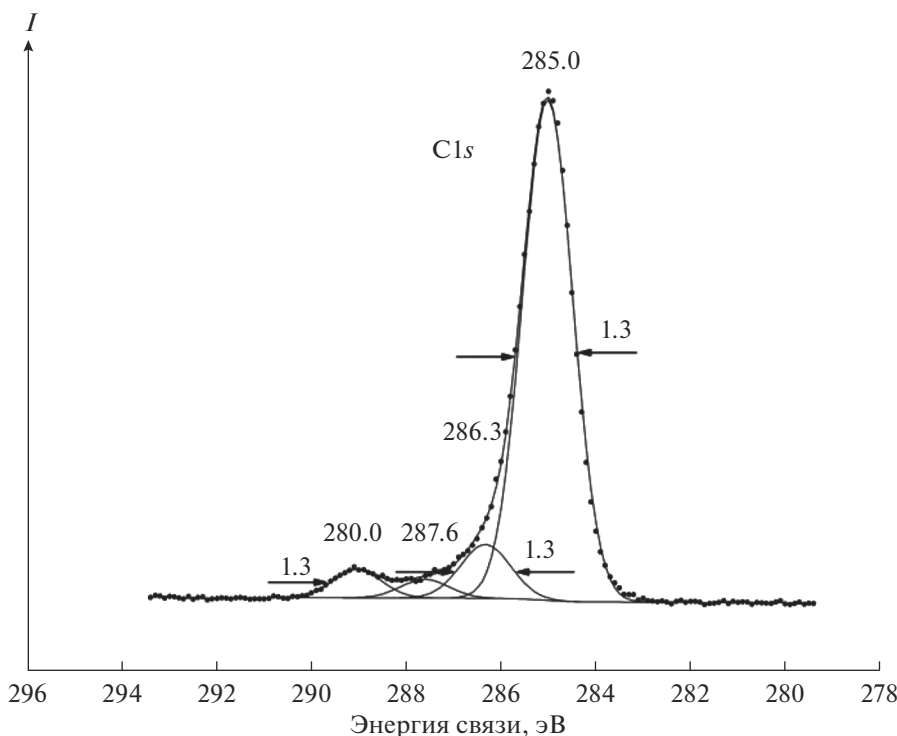


Рис. 4. РФЭС C1s-электронов образца М3.

энергии связи этих электронов значительно меньше соответствующих величин для  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}(\text{OH})_3$ , содержащих ионы  $\text{In}^{3+}$  (табл. 2), что говорит о возможности образования при травлении поверхности изученных образцов ионами  $\text{Ag}^+$  ионов индия в меньшей степени окисления, чем в  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Это согласуется с результатами работы [2].

Спектр Sn3d-электронов состоит из спин-дублета с  $\Delta E_{st}(\text{Sn}3d) = 8.3$  эВ (рис. 6б). Энергия связи Sn3d<sub>5/2</sub>-электронов слабо изменяется как при переходе от образца к образцу, так и после травления (табл. 2). Величина энергии связи этих электронов несколько меньше соответствующей величины для SnO и значительно меньше энергии связи Sn3d<sub>5/2</sub>-электронов в SnO<sub>2</sub> (табл. 2), что подтверждает присутствие ионов Sn<sup>2+</sup> в изученных образцах.

При травлении поверхности образцов происходит удаление кислородсодержащих примесей. Это приводит к сужению линий In(Sn)3d-электронов, что отражает образование характерной фазы смешанных оксидов (табл. 2).

Известно, что на поверхности образцов, содержащих  $\text{In}_2\text{O}_3$  и SnO<sub>2</sub>, образуются различные кислородсодержащие соединения индия и олова, состав которых зависит от способа приготовления [5, 22–24]. В результате на поверхности образуются дефекты, что не позволяет стабилизировать заряд, а следовательно, и получить надежные данные о

величинах энергий связи электронов. Несмотря на это, можно сравнить полученные данные с результатами других работ, если использовать в качестве реперной основную линию O1s-электронов, как сделано в настоящей работе.

На основании энергий связи основных электронов индия и олова можно предположить, что изученные покрытия в основном содержат ионы  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Количественный элементный анализ.** На основании интенсивностей (площадей) линий с учетом экспериментальных коэффициентов чувствительности был определен количественный элементный состав изученных образцов относительно атомов индия. Для атомов металлов (In, Sn) и связанных с ними атомов кислорода эти данные приведены в ат. % в табл. 3. На основании полученных данных с учетом погрешности измерения (10%) можно предположить, что металлы присутствуют в образцах в виде ионов  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ .

Из данных табл. 3 следует, что, как и предполагалось, на поверхности образцов содержится приблизительно ~90 ат. % In и ~10 ат. % Sn, а концентрация олова несколько уменьшается при травлении образцов. При этом индий и олово в основном находятся в форме  $\text{In}_2\text{O}_3$  и SnO, а кислород гидроксильных групп может принимать участие в образовании связи с этими ионами на поверхности образцов.

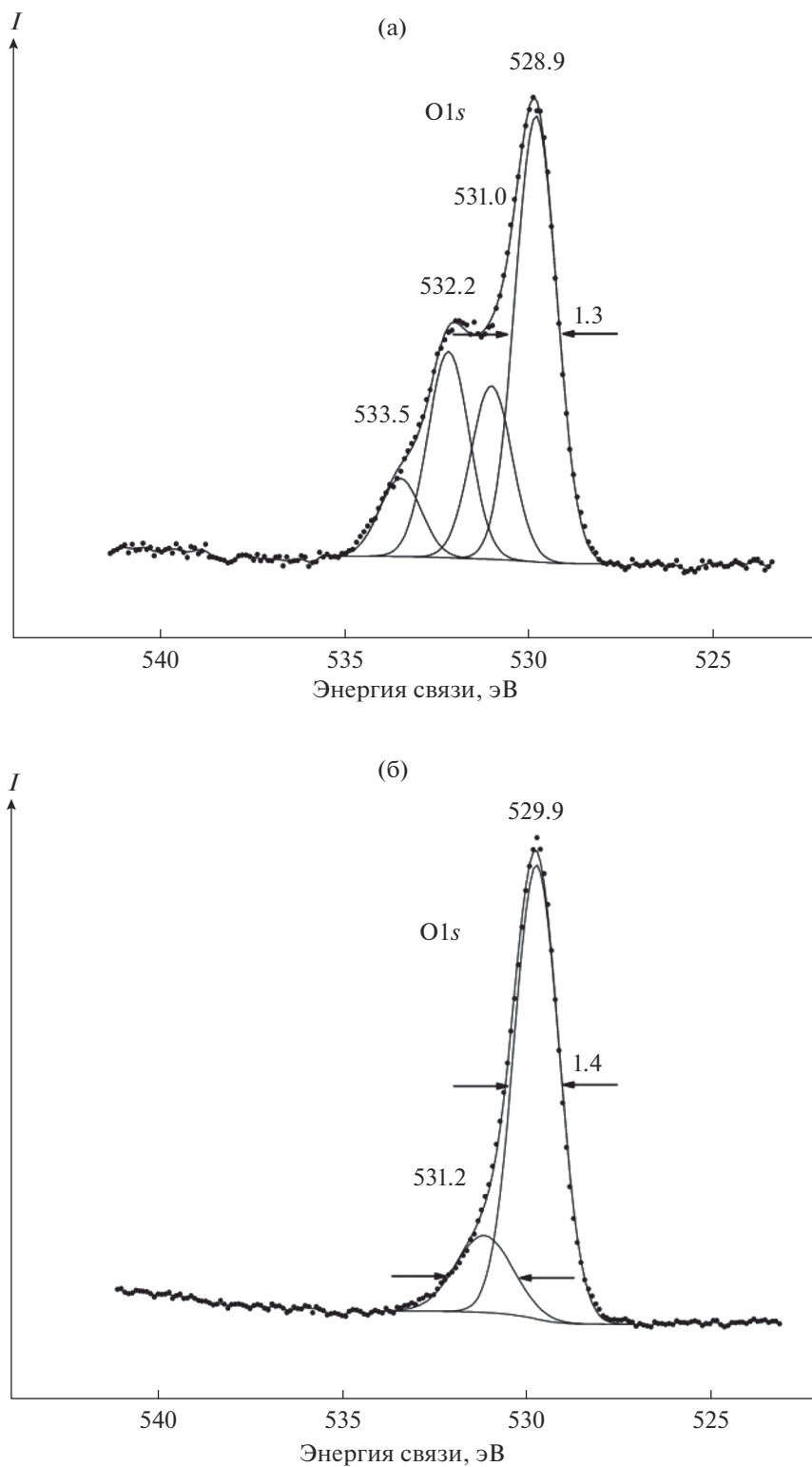


Рис. 5. РФЭС O1s-электронов: а – образец М3, б – образец М3-2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наиболее плотный (качественный) слой смешанных оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}$  сформировался на поверхности образца М3, по-

лученного при меньшем, по сравнению с другими образцами, давлении и при более высоком напряжении разряда в плазме магнетрона. Таким образом, определены условия, благоприятные для по-

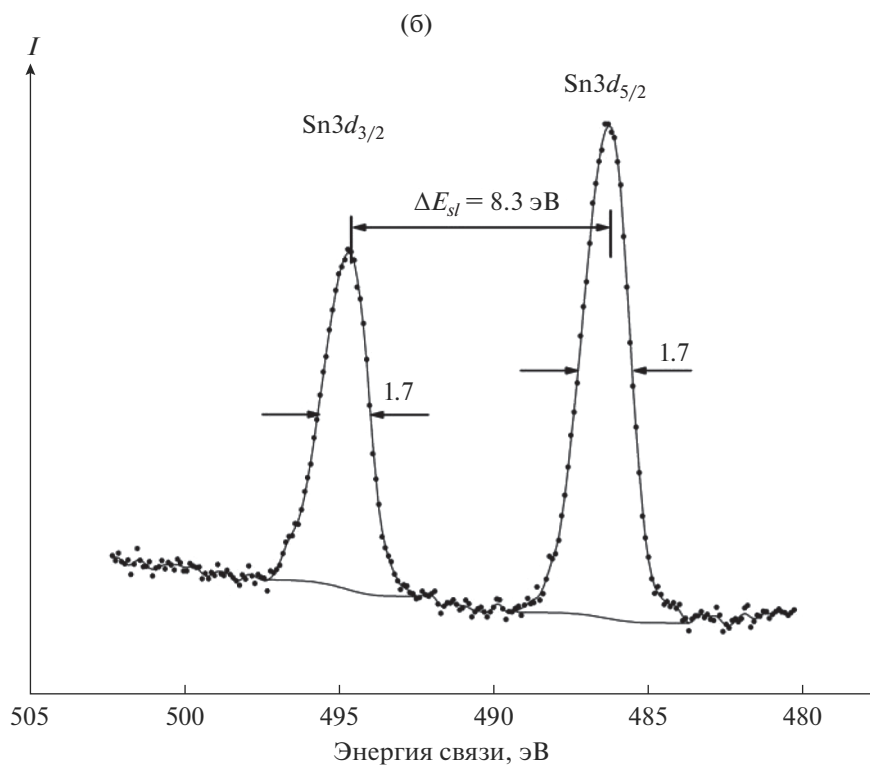
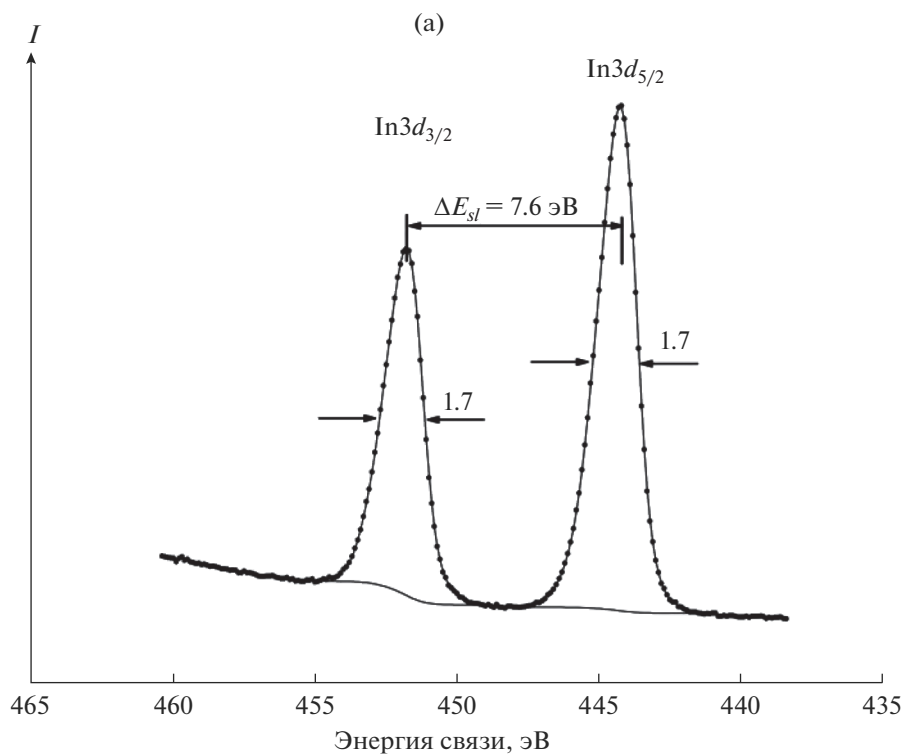


Рис. 6. РФЭС основных электронов образца МЗ: а – In3d, б – Sn3d.

лучения плотных пленок с меньшим содержанием примесей, которые были взяты в основу разработки технологического процесса получения покрытий на изделиях из кварца и силикатного стекла.

Установлено, что поверхность образцов  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  содержит ионы  $In^{3+}$  и  $Sn^{2+}$ , связанные как с кислородом оксидов ( $In_2O_3$ ,  $SnO$ ), так и частично с кислородом примесных гидроксильных и карбонатных групп. Травление поверхности образцов ионами  $Ag^+$  на глубину ~6 нм приводит к удалению загрязнений, которые находятся на поверхности. Дальнейшее травление поверхности на глубину ~50 нм не ведет к существенным изменениям элементного состава образцов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-03-00277а, №18-32-20150 и выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструкционная оптика / Под ред. Солинова В.Ф. М.: АБ-Интер, 2017. 283 с.
2. *Barr T.L., Liu Y.L.* An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Valence Band Structure of Indium Oxides // *J. Phys. Chem. Solids*. 1989. V. 50. № 7. P. 657–664.
3. *Anwar M., Ghauri I.M., Siddiqi S.A.* An XPS Study of Amorphous Thin Films of Mixed Oxides  $In_2O_3-SnO_2$  System Deposited by Co-Evaporation // *Int. J. Mod. Phys.* 2007. V. 21. № 7. P. 1027.
4. *Lin A.W.C., Armstrong N.R., Kuwana T.* X-Ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. № 8. P. 1228–1235.
5. *Faur M., Jayne D.T., Goradia M., Goradia C.* XPS Investigation of Anodic Oxides Grown on p-Type InP // *Surf. Interface Anal.* 1990. V. 15. № 11. P. 641–650.
6. *Iwanowski R.J., Sobczak J.W., Kaliński Z.* X-Ray an Photoelectron Study of Yb-Doped InP // *Acta Phys. Pol., A*. 1997. V. 91. № 4. P. 793–196.
7. *Kościelniak P., Mazur J., Henek J., Kwoka M., Pawela L., Szuber J.* XPS and AFM Studies of Surface Chemistry and Morphology of  $In_2O_3$  Ultrathin Films Deposited by Rheotaxial Growth and Vacuum Oxidation // *Thin Solid Films*. 2011. V. 520. № 3. P. 927–931.
8. *Luhin V., Zharsky I., Zhukowski P.* Application of DC Magnetron Sputtering for Creation of Gas-Sentive Indium Oxide Thin Films and Their Properties // *Acta Phys. Pol., A*. 2013. V. 123. № 5. P. 837–839.
9. *Sherwood P.M.A.* Valence-Band Spectra of Thin Oxides Interpreted by XA Calculations // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. № 14. P. 10151–10154.
10. *Themlin J.-M., Chtaib M., Henrard L., Lambin P., Darville J., Gilles J.-M.* Characterization of Thin Oxides by X-Ray-Photoemission Spectroscopy // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1992. V. 46. № 4. P. 2460–2466.
11. *Баев А.С., Тетерин Ю.А., Алиев И.Г., Сосулников М.И., Кулаков В.М.* “Динамический эффект” и строение вещества // Вопросы атомной науки и техники. Серия: ядерно-физические исследования (теория и эксперимент). 1990. Вып. 5. № 13. С. 74.
12. *Stranick M.A., Moskwa A.*  $SnO_2$  by XPS // *Surf. Sci. Spectra*. 1993. V. 2. P. 50–54.
13. *Kövér L., Kovács Zs., Sanjinés R., Moretti G., Cserny I., Margaritondo G., Pálkás J., Adachi H.* Electronic Structure of Tin Oxides: High-Resolution Study of XPS and Auger Spectra // *Surf. Interface Anal.* 1995. V. 23. № 7–8. P. 461–466.
14. *Fondell M., Gorgoi M., Boman M., Lindblad A.* An HAXPES Study of Sn, SnS, SnO and  $SnO_2$  // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomen.* 2014. V. 195. P. 195–199.
15. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
16. *Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Горина И.Н.* Рентгеновское фотоэлектронное исследование силикатного стекла с модифицированной поверхностью // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 202–206.
17. *Shirley D.* High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1972. V. 5. P. 4709–4714.
18. *Maslakov K., Teterin Yu., Stefanovsky S., Kalmykov St., Teterin A., Ivanov K., Danilov S.* XPS Study of Neptunium and Plutonium Doped Iron-Btaring and Iron-Free Sodium-Aluminum-Phosphate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 482. P. 23–29.
19. *Немошкаленко В.В., Аleshin В.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 336 с.
20. *Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A.* X-Ray Photoelectron Studies of Ca, Sr and Ba and their Oxides and Carbonates // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. V. 59. P. 111–126.
21. *Karazhanov S.Zh., Ravindran P., Vajeeston P., Ulyashin A., Finstad T.G., Fjellvåg H.* Phase Stability, Electronic Structure, and Optical Properties of Indium Oxide Politypes // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2007. V. 76. P. 075129.
22. *Tanaka I., Mizuno M., Adachi H.* Electronic Structure of Indium Oxide Using Cluster Calculation // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1997. V. 56. № 7. P. 3536–3539.
23. *Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю.* Структура рентгено-электронных спектров соединений лантанидов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 5. С. 403–441.
24. *Fan J.C.C., Goodenough J.B.* X-Ray Photoemission Spectroscopy Studies of Sn-Doped Indium-Oxide Films // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 3524.