

УДК 539.216.2

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК In_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Al_2O_3 (012) МЕТОДОМ dc-МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Тихий^а, *, Ю. М. Николаенко^б, Е. А. Свиридова^{б, с}, И. В. Жихарев^б

^аЛуганский государственный педагогический университет,
Луганск, 91011 Россия

^бДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, 83114 Россия

^сДонбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, 286123 Россия

*e-mail: ea0000ffff@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принята к публикации 19.10.2022 г.

Обобщены результаты исследований оптических свойств и структуры пленок In_2O_3 на подложках Al_2O_3 (012), полученных методом dc-магнетронного распыления. Исследованные пленки отличаются временем напыления, температурой подложки, а также наличием дополнительной термообработки на воздухе. По результатам рентгеноструктурных измерений данные пленки демонстрируют рефлекс, соответствующий плоскости (222) кубической модификации In_2O_3 , точное положение и полуширина которого зависят от времени напыления. Оптические свойства полученных пленок объясняются неоднородной по толщине микроструктурой, которая формируется при распылении мишени с относительно невысокой механической прочностью. Так, показатель преломления пленок, осажденных на подложки комнатной температуры, возрастает в направлении от подложки к внешнему интерфейсу. При температуре подложки более 300°C , показатель преломления пленок однороден, за исключением шероховатого слоя на поверхности. Термообработка уменьшает количество дефектов кристаллической структуры пленок, и приводит к уплотнению материала пленок. В результате исчезает неоднородность показателя преломления и уменьшается наблюдаемая ширина запрещенной зоны для прямых переходов. Последнее является следствием изменения сдвига Бурштейна–Мосса в результате уменьшения концентрации дефектов решетки. Ширина запрещенной зоны для “непрямых” переходов (соответствующая истинному значению ширины запрещенной зоны) малочувствительна к отжигу.

Ключевые слова: оксид индия, пленки, сапфир, эллипсометрия, оптическое пропускание, рентгеноструктурный анализ, магнетронное напыление, отжиг, температура подложки, время напыления, запрещенная зона, оптические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096023050163, **EDN:** KQQYGF

ВВЕДЕНИЕ

Пленки In_2O_3 не только обладают высокой оптической прозрачностью и хорошей электропроводностью, но и чувствительность последней к различным газам может изменяться путем легирования [1–4]. Поэтому пленки на основе In_2O_3 перспективны в качестве газовых сенсоров. Шероховатая поверхность, которая естественным образом образуется в процессе роста данных пленок, способствует их высокой чувствительности. Этому также способствует поликристаллическая структура пленок и присутствие в них механиче-

ских напряжений, увеличивающих коэффициенты диффузии [5].

Для получения поликристаллических пленок оксида индия обычно используются кварцевые или пассивированные кварцем стеклянные подложки. Однако, использование сапфировых подложек может быть оправдано их лучшей термической и химической стабильностью. При этом большинство работ посвящено эпитаксиальным пленкам на сапфировых подложках [6–10], в то время как для нанесения поликристаллических пленок они применяются редко.

Структура поверхности пленок во многом зависит от метода и режимов получения [11]. Поверхность пленок, полученных методом магнетронного напыления обладает большей шероховатостью, по сравнению с пленками полученными другими методами [12]. К тому же магнетронное напыление, является масштабируемым, обеспечивает хорошую производительность, воспроизводимость параметров пленок, и позволяет получать их при различных температурах подложек [13, 14].

Применение неразрушающих оптических методов исследования – эллипсометрии и оптического пропускания, позволяет бесконтактно исследовать свойства наноразмерных тонкопленочных покрытий. Поскольку влияние свойств материала на результаты эллипсометрических измерений снижается с ростом расстояния от него до поверхности, а для оптического пропускания такой зависимости нет, указанные методы дополняют друг друга.

В данной работе собраны результаты ранее проведенных нами исследований структуры и оптических свойств пленок In_2O_3 полученных на подложках Al_2O_3 (012) в различных режимах dc-магнетронного распыления [15–23].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Напыление проводилось в атмосфере аргон-кислород в течение 15–180 мин. при температурах подложки 20, 300 и 600°C. Рабочий ток составлял 50 мА, напряжение 300 В. После проведения измерений, полученные пленки также подвергались отжигу на воздухе в течение 1 ч. при температуре 600°C, а затем исследовались повторно.

Эллипсометрические измерения проводились с помощью многоуглового нуль-эллипсометра на длине волны гелий-неонового лазера (632.8 нм).

Интерпретация результатов эллипсометрических измерений проводилась в рамках описанной ниже трехслойной модели. Поиск параметров модели осуществлялся оптимизационным методом [24]. В качестве целевой функции нами использовалась функция:

$$G(d_1, d_2, d_3, n_3) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{(\Psi_i^{(e)} - \Psi_i^{(c)}(d_1, d_2, d_3, n_3, \Phi_i))^2}{(\Psi_i^{(e)})^2} + \frac{(\Delta_i^{(e)} - \Delta_i^{(c)}(d_1, d_2, d_3, n_3, \Phi_i))^2}{(\Delta_i^{(e)})^2} \right).$$

Здесь индексами (e) и (c) обозначены экспериментальные и расчетные значения эллипсомет-

рических углов Ψ и Δ , а M – число измерений при различных углах падения зондирующего излучения Φ . Минимизация целевой проводилась методом полного перебора в разумно выбранных диапазонах значений параметров модели. Анизотропия показателя преломления подложки не учитывалась благодаря специальному выбору ее ориентации при проведении измерений. Погрешность найденных значений показателя преломления составляет порядка 0.05, а толщины – 5%.

Измерения оптического пропускания выполнены на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 в диапазоне 200–900 нм при спектральной ширине щели 5 нм.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

Согласно результатам эллипсометрических измерений, при понижении температуры подложки не только возрастает толщина d полученных пленок, но и увеличивается степень неоднородности материала [18–21]. Так, показатель преломления n пленок, осажденных на подложки с температурой 20°C, линейно возрастает в направлении от подложки к шероховатому слою с 1.9 до 2 (табл. 1). Причиной этого может быть повышение температуры поверхности растущей пленки в процессе ее напыления. Температура подложки также оказывает влияние и на положение края фундаментального поглощения исследованных пленок [18–20] (рис. 1). Наблюдаемая ширина запрещенной зоны для прямых переходов E_g^Γ уменьшается с ростом температуры.

Отжиг приводит к унификации свойств исследованных пленок. При этом устраняется неоднородность распределения показателя преломления по толщине. Наблюдаемая ширина запрещенной зоны для прямых переходов также уменьшается в результате отжига. Это хорошо объясняется моделью зонной структуры In_2O_3 , представленной в [25], согласно которой E_g^Γ существенно отличается от реальной благодаря особенностям симметрии решетки и сдвигу Бурштейна–Мосса. Последний существенно зависит от дефектов кристаллической структуры, количество которых в пленках, нанесенных на подложки с большей

Таблица 1. Параметры пленок In₂O₃ полученных при различных температурах подложки (время напыления – 1 час)

Температура подложки	20°C	300°C	600°C
До отжига			
Параметры пленки	$n = 1.9-2$ $d = 550$ нм	$n = 2$ $d = 450$ нм	$n = 2.1$ $d = 440$ нм
Параметры шероховатого слоя	$n = 2-1.8$ $d = 80$ нм	$n = 2-1.53$ $d = 75$ нм	$n = 2.1-1.65$ $d = 20$ нм
E_g^Γ , эВ	4.07	3.78	3.72
E_g^{indir} , эВ	2.94	2.5	2.72
После отжига			
Параметры пленки	$n = 1.95$ $d = 405$ нм	$n = 2$ $d = 450$ нм	$n = 2.05$ $d = 440$ нм
Параметры шероховатого слоя	$n = 1.87-1.67$ $d = 21$ нм	$n = 1.8-1.55$ $d = 20$ нм	$n = 2-1.2$ $d = 30$ нм
E_g^Γ , эВ	3.81	3.76	3.71
E_g^{indir} , эВ	2.69	2.43	2.67

температурой, меньше. Отжиг на воздухе приводит к устранению кислородных вакансий, что снижает концентрацию носителей заряда, а, следовательно, и величину E_g^Γ [26, 27]. Ширина запрещенной зоны для “непрямых” (запрещенных по симметрии) переходов E_g^{indir} изменяется меньше, по причине электрон-фононных взаимодействий.

Для некоторых исследованных пленок, полученных при температуре подложки 600°C, наблюдалась зависимость строения от времени напыления [21–23]. Так, согласно данным рентгеноструктурных измерений, полуширина рефлекса соответствующего плоскости (222) материала пленки уменьшается при сокращении времени напыления, а его положение смещается с 30.3° до 30.5° (табл. 2). При этом положение рефлексов от материала подложки остается неизменным. Также положение рефлекса соответствующего плоскости (222) материала пленки сохраняется при повороте образца в плоскости его поверхности.

Оптическое пропускание таких пленок anomalно уменьшается с уменьшением длины волны. Для описания их оптических свойств мы применили 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 In₂O₃ и коэффициента заполнения 0.5, в соответствии с уравнением Клаузи-

уса–Моссотти. Оптические свойства второго слоя соответствуют кубической модификации In₂O₃ согласно [28]. Третий слой, с высоким коэффициентом экстинкции, расположен между пленкой и подложкой. Спектр коэффициента экстинкции этого слоя описывается законом фундаментального поглощения в полупроводнике с $E_g^\Gamma = 1.39$ эВ. По данным эллипсометрических измерений его показатель преломления близок к 3. Это согласуется с оценками показателя преломления для полупроводника с шириной запрещенной зоны 1.39 эВ, выполненными согласно [29].

Как видно из рис. 3, для пленок со временем напыления от 15 до 60 мин толщина поверхностного слоя убывает, а толщина среднего слоя растет с ростом времени напыления, при этом общая толщина двух первых слоев остается практически

Таблица 2. Зависимость размера кристаллитов, полуширины и положения рефлекса соответствующего плоскости [222] материала пленки от времени ее напыления

Время напыления, мин	Полуширина, град	Размер кристаллитов, нм	2θ, град
35	0.52	18	30.49
60	0.54	17	30.63
120	0.77	12	30.31
180	0.8	11	30.27

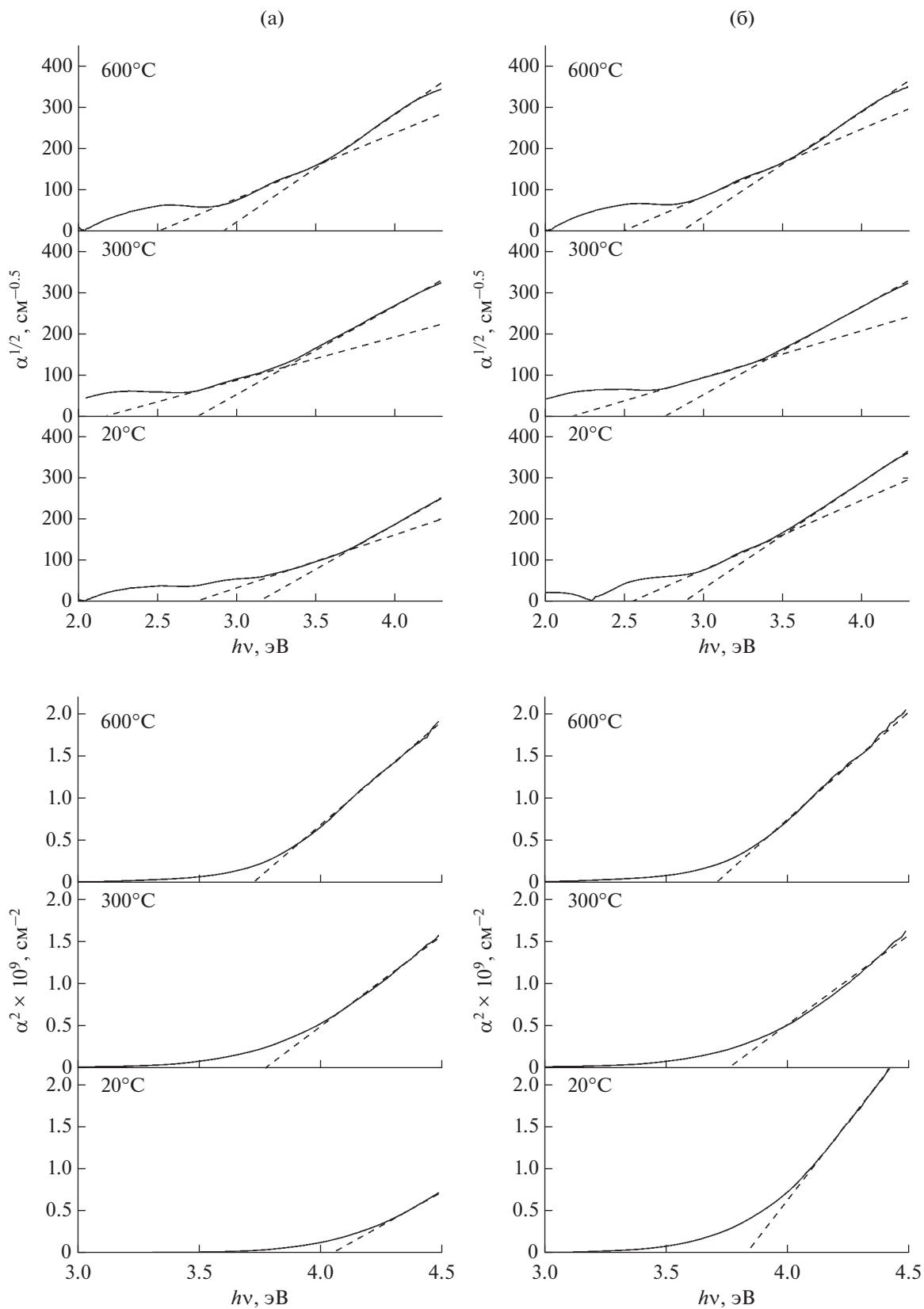


Рис. 1. Зависимости коэффициента поглощения α^2 и $\alpha^{1/2}$ от энергии фотонов для неотожженных (а) и отожженных (б) пленок, напыленных при указанных на графиках температурах подложки.

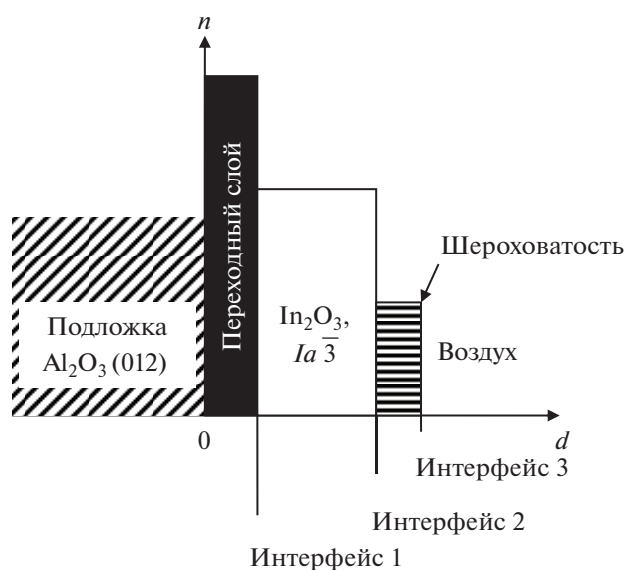


Рис. 2. Модель исследованных пленок.

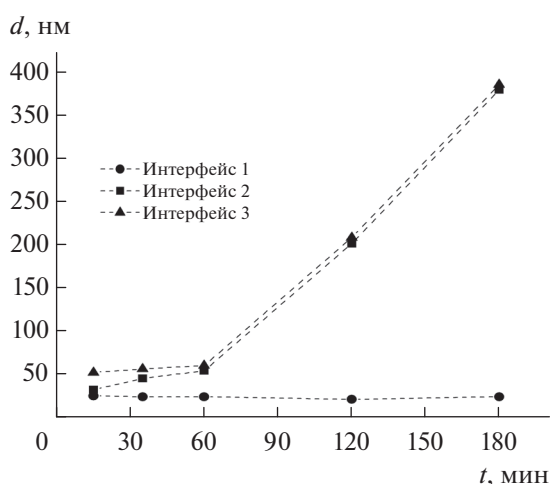


Рис. 3. Положение интерфейсов между слоями модели исследованных пленок с различным временем напыления.

неизменной. Это говорит о том, что пленки 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 же (60–180 мин) толщина поверхностного слоя сохраняется, а общая толщина пленки растет — процесс формирования пленки выходит на стационарный режим.

Формирование переходного слоя на границе с подложкой, возможно, происходит в результате появления примесных уровней внутри запрещенной зоны, а также ее размытия из-за большого количества дефектов кристаллической структуры. Так как его толщина практически не зависит от времени напыления, появление данного слоя полностью обусловлено влиянием поверхности подложки.

ВЫВОДЫ

Уменьшение наблюдаемой ширины запрещенной зоны исследованных пленок, а также возрастание показателя преломления, уменьшение поверхностной шероховатости и общей толщины пленки в результате отжига, либо при использовании высоких температур подложки в процессе напыления, обусловлено устранением дефектов кристаллической структуры под воздействием высоких температур, в присутствии кислорода, которое сопровождается уплотнением материала пленки. Полученные значения ширины запрещенной зоны согласуются с результатами работ [11, 25–28].

Оптические свойства некоторых пленок In_2O_3 указывают на наличие на границе с подложкой дополнительного слоя с запрещенной зоны 1.39 эВ и показателем преломления равным 3. Также, в процессе роста таких пленок происходит изменение размеров кристаллитов — вначале на поверхности подложки формируются крупные частицы материала, а далее промежутки между ними заполняются более мелкими кристаллитами и процесс выходит на стационарный режим.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yousif A.A., Hasan M.H.* // J. Biosens. Bioelectron. 2015. V. 6. № 4. P. 1000192. <https://doi.org/10.4172/2155-6210.1000192>
2. *Liu J., Guo W., Qu F., Feng C., Li C., Zhu L., Zhou J., Ruan S., Chen W.* // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 6685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.129>
3. *Khalefa A.A., Marei J.M., Radwan H.A., Rzajj J.M.* // Digest J. Nanomaterials and Biostructures. 2021. V. 16. № 1. P. 197.
4. *Manno D., Giulio M.D., Siciliano T., Filippo E., Serra A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 2097. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/14/303>
5. *Nikolaenko Yu.M., Artemov A.N., Medvedev Yu.B., Efros N.B., Zhikharev I.V., Reshidova I.Yu., Tikhii A.A., Kara-Murza S.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys., 2016. V. 49.

- P. 375302.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/37/375302>
6. Kaneko S., Torii H., Soga M., Akiyama K., Iwaya M., Yoshimoto M., Amazawa T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. V. 51. № 1S. P. 01AC02.
 7. Yadav S.K., Das S., Prasad N., Barick B.K., Arora S., Sutar D.S., Dhar. S. // *J. Vacuum Science & Technology A*. 2020. V. 38. P. 033414.
<https://doi.org/10.1116/6.0000038>
 8. Du X., Yu J., Xiu X., Sun Q., Tang W., Man. B. // *Vacuum*. 2019. V. 167. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.035>
 9. Nistor M., Seiler W., Hebert C., Matei E., Perrière J. // *Applied Surface Science*. 2014. V. 307. P. 455.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.056>
 10. Seiler W., Nistor M., Hebert C., Perrière J. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013. V. 116. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.002>
 11. Jarzebski M.Z. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1982. V. 71. P. 13.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210710102>
 12. Kim H., Gilmore C.M., Pique A., Horwitz J.S., Mattoussi H., Murata H., Kafafi Z.H., Chrisey D.B. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. № 11. P. 6451.
<https://doi.org/10.1063/1.371708>
 13. Higuchi M., Uekusa S., Nakano R., Yokogawa K. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 11. P. 6710.
<https://doi.org/10.1063/1.355093>
 14. Shigesato Y., Takaki S., Haranoh T. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. № 7. P. 3356.
<https://doi.org/10.1063/1.350931>
 15. Николаенко Ю.М., Мухин А.Б., Чайка В.А., Бурховецкий В.В. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. № 8. С. 115. [Nikolaenko Yu.M., Mukhin A.B., Chaika V.A., Burkhovetskii V.V. // *Technical Physics*. 2010. V. 55. № 8. P. 1189].
 16. Tikhii A.A., Nikolaenko Yu.M., Zhikhareva Yu.I., Zhikharev I.V. Spectral and X-ray studies of indium oxide films on sapphire substrates / 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020 online): Abstracts. Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS, 2020. P. 601.
 17. Тихий А.А., Николаенко Ю.М., Жихарева Ю.И., Жихарев И.В. // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. № 10. С. 1544. [Tikhii A.A., Nikolaenko Yu.M., Zhikhareva Yu.I., Zhikharev I.V. // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. № 10. P. 1667.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X20100252>.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.10.50029.138-20>
 18. Тихий А.А., Николаенко Ю.М., Жихарева, Корнеевец А.С., Жихарев И.В. // *Физика и техника полупроводников*. 2018. Т. 52. № 3. С. 337. [Tikhii A.A., Nikolaenko Yu.M., Zhikhareva Yu.I., Kornievets A.S., Zhikharev I.V. // *Semiconductors*. 2018. V. 52. P. 320.
<https://doi.org/10.1134/S1063782618030223>.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2018.03.45618.8596>
 19. Gritskikh V.A., Zhikharev I.V., Kara-Murza S.V., Korchikova N.V., Krasnyakova T.V., Nikolaenko Y.M., Tikhii A.A., Pavlenko A.V., Yurasov Y.I. Properties of In₂O₃ Films, Deposited by dc-Magnetron Sputtering on Al₂O₃ Substrates with Different Temperatures // *Advanced Materials Techniques, Physics, Mechanics and Applications* / Ed. Parinov I.A. at al. Springer Proceedings in Physics, Springer International Publishing AG. 2017. V. 193. P. 55.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-56062-5>
 20. Tikhii A.A., Gritskikh V.A., Kara-Murza S.V., Korchikova N.V., Nikolaenko Yu.M., Zhikhareva Yu.I., Zhikharev I.V. Influence of substrate temperature during magnetron sputtering on optical properties of In₂O₃ films / *European Materials Research Society Spring Meeting 2016 (E-MRS 2016)*. / Lille, 2016, L.P. 32 <https://www.european-mrs.com/2016-spring-symposium-1-european-materials-research-society>.
 21. Тихий А.А., Николаенко Ю.М., Бадекин М.Ю., Саяпин В.Н., Иваницын Н.П., Жихарев И.В. // *Вестник ДОНУ. Сер. А: Естественные науки*. 2017. Т. 3. С. 112.
 22. Тихий А.А., Жихарева Ю.И., Жихарев И.В. Оптические исследования пленок оксида индия на сапфировых подложках / *Физика А. Санкт-Петербург. Тезисы докладов международной конференции 18–22 октября 2021 г. СПб.: Политех-пресс, 2021. С. 252.*
<https://dspace.lgpu.org/handle/123456789/5484>
 23. Тихий А.А., Свиридова Е.А., Жихарева Ю.И., Жихарев И.В. // *Журн. прикладной спектроскопии*. 2021. Т. 88. № 5. С. 743. [Tikhii A.A., Svyrydova E.A., Zhikhareva Yu.I., Zhikharev I.V. // *J. Applied Spectroscopy*. 2021. V. 88. № 5. P. 975.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.29.274>].
 24. Tompkins H.G., Irene E.A. *Handbook of Ellipsometry*. USA: William Andrew Publishing, 2005. 891 p.
 25. Walsh A., Da Silva J.L.F., Wei Su-Huai, Korber C., Klein A., Piper L.F.J., De Masi A., Smith K.E., Panaccione G., Torelli P., Payne D.J., Bourlange A., Egdel R.G. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 167402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.167402>
 26. Furubayashi Y., Maehara M., Yamamoto T. // *ACS Applied Electronic Materials*. 2019. V. 1. № 8. P. 1545.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00317>
 27. Gupta L., Mansingh A., Srivastava P.K. // *Thin Solid Films*. 1989. V. 176. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90361-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90361-1)
 28. Schleife A., Neumann M.D., Esser N., Galazka Z., Gottwald A., Nixdorf J., Goldhahn R., Feneberg M. // *New J. Phys.* 2018. V. 20. P. 053016.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/aabeb0>
 29. Ravindra N.M., Ganapathy P., Choi J. // *Infrared Physics & Technology*. 2007. V. 50. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.04.001>

Optical Properties and Structure of In_2O_3 Films Deposited on Al_2O_3 (012) Substrates by dc-Magnetron Sputtering

A. A. Tikhii^{1, *}, Yu. M. Nikolaenko², K. A. Svyrydova^{2, 3}, I. V. Zhikharev²

¹Lugansk State Pedagogical University, Lugansk, 91011 Russia

²Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk, 83114 Russia

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

*e-mail: ea0000ffff@mail.ru

The results of studies of the optical properties and structure of In_2O_3 films on Al_2O_3 (012) substrates deposited by dc-magnetron sputtering are summarized. The investigated films differ in the deposition time, substrate temperature, and the presence of additional heat treatment in air. According to X-ray diffraction measurements, these films show a reflex, which correspond to the (222) plane of the cubic modification of In_2O_3 . Its exact position and half-width depend on the deposition time. The optical properties of the obtained films are explained by the microstructure, which is inhomogeneous in thickness and formed during the sputtering of a target with a relatively low mechanical strength. Thus, the refractive index of films deposited on substrates at room temperature increases in the direction from the substrate to the external interface. At a substrate temperature of more than 300°C, the refractive index of the films is uniform, except for a rough layer on the surface. Heat treatment reduces the number of defects in the crystal structure of the films, and leads to densification of the film material. As a result, the inhomogeneity of the refractive index disappears and the observed band gap for direct transitions decreases. The latter result from a change in the Burstein–Moss shift in consequence of the decrease of lattice defects concentration. The band gap for “indirect” transitions (that corresponds to the true value of the band gap) is insensitive to annealing.

Keywords: indium oxide, films, sapphire, ellipsometry, optical transmission, X-ray diffraction analysis, magnetron deposition, annealing, substrate temperature, deposition time, band gap, optical properties.