

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ В НАНОСЛОЯХ ОЛОВА

© 2004 Ю.А.Юраков¹, С.В.Рябцев¹, О.А.Чувенкова¹, Э.П.Домашевская¹,
В.М.Кашкаров¹, С.Ю.Турищев¹, С.Б.Куцев², С.В.Каныкин²

¹Воронежский государственный университет

²Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 10.12.07

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие слои окисла олова SnO_2 находят применение в качестве активных материалов датчиков сенсорного типа, прозрачных проводящих покрытий для солнечных элементов, в наноустройствах [1]. Этот материал может быть получен различными методами, среди них можно выделить вакуумные [2, 3], с помощью которых формируются наиболее совершенные пленки. В то же время, вакуумное осаждение пленок двуокиси олова испарением или распылением материалов стехиометрического состава приводит к потере кислорода. Ввиду этого, используют более сложные реакционные методы осаждения, требующие контроля содержания кислорода в вакуумной камере. Пленки SnO_2 высокого качества можно получить более простым способом. Суть такого способа состоит в получении вакуумным методом тонкой пленки олова и ее последующем окислении на воздухе или в специально созданной атмосфере, содержащей кислород. Имеющиеся в настоящее время работы с использованием такого способа посвящены достаточно толстым слоям (~ 1 мкм) [4]. В то же время, некоторые современные применения, в частности сенсорные, требуют более тонких пленок. Для таких слоев можно ожидать отличия от объемных аналогов, как в закономерностях образования окислов, так и в электронно-энергетическом строении. Известные экспериментальные работы по изучению электронного строения окислов олова выполнены методами рентгеновской фотоэлектронной или ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и относятся к валентной зоне материалов [5-7]. Исследования электронных состояний в зоне проводимости окислов олова весьма ограничены и выполнены преимущественно теоретическими методами [8, 9]. В нашей работе предлагается экспериментальное исследова-

ние электронных состояний вблизи дна валентной зоны окислов олова по методике спектроскопии ближней, тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) [10, 11].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Слои олова наносили на подложки (плавленый кварц, сколы кристаллов $\text{KCl}(001)$, полированные пластины $\text{Si}(001)$) магнетронным распылением на постоянном токе в плазме аргона. Толщина пленок металла составляла 100 и 200 нм. Пленки олова окисляли на воздухе в две стадии. Первая стадия включала нагрев пленки до температуры 200°C (несколько ниже точки плавления Sn) и окислительный отжиг в течение 2 часов. Вторая стадия – медленный нагрев до температуры $250 - 700^\circ\text{C}$ и изотермический отжиг в течение 1 часа.

Тонкие пленки олова и его окислов на подложках плавленого кварца, исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН-4. При этом использовали K_α -излучение меди и никелевый фильтр, образцы анализировали без разрушения.

Исследование состава и микроструктуры пленок проводили на электронном микроскопе ЭМВ-100АК с использованием методик общей дифракции и светлопольного анализа при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Электронное строение гетероструктур было исследовано на Российско-Германском канале синхротрона BESSY II (Берлин). Получены спектры квантового выхода рентгеновского фотоэффекта, отображающие структуру рентгеновского края поглощения вблизи его края (XANES). Эти спектры позволяют судить о распределении плотности состояний вблизи дна зоны проводимости. Энергетическое разрешение и относительная погрешность в определении интенсивности при регистрации фотоэмиссии составляли $\sim 0,2$ эВ и 1%, соот-

ветственно. Ввиду малой глубины выхода фотоэлектронов информация, полученная при помощи синхротронного излучения, относится к поверхностным слоям образцов (около 5 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фазовый состав и структура пленок

Гетероструктуры с исходными пленками олова толщиной 100 нм анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии, с пленками олова толщиной 200 нм – методом рентгеновской дифракции. Непосредственно после осаждения в пленках металла толщиной 100 и 200 нм обнаружена фаза β -Sn (пространственная группа $I41/amd$, $a=5,8310 \text{ \AA}$, $c=3,1820 \text{ \AA}$) [12] (рис. 1). При этом по данным электронографии наблюдается ярко выраженная текстура.

Геометрия текстурных максимумов на электронограмме свежесаженной пленки соответствует сечению плоскости обратной решетки β -Sn (010). Полный набор наблюдаемых на электронограмме текстурных максимумов можно объяснить супер-

позицией двух таких сечений, повернутых вокруг оси, перпендикулярной плоскости электронограммы относительно друг друга на 90° . Это является следствием наличия в пленке олова кристаллов двух ориентаций, также повернутых относительно друг друга на 90° . Ввиду того, что интенсивности соответствующих отражений в этих двух системах дифракции одинаковы, можно считать, что вероятности образования кристаллов этих ориентаций также одинаковы. Равновероятное формирование кристаллов β -Sn двух ориентаций на подложке KCl(001) обусловлено симметрией этой поверхности. Здесь можно выделить две системы линейных цепей атомов, направленных вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$. Расстояние между соседними атомами K и Cl в каждой из них составляет $3,14 \text{ \AA}$. В плоскости β -Sn(010), сопрягающейся с плоскостью KCl(100), также можно выделить две системы линейных цепей атомов олова вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Цепи первой системы не являются прямолинейными: каждый второй атом в них смещен на четверть пара-

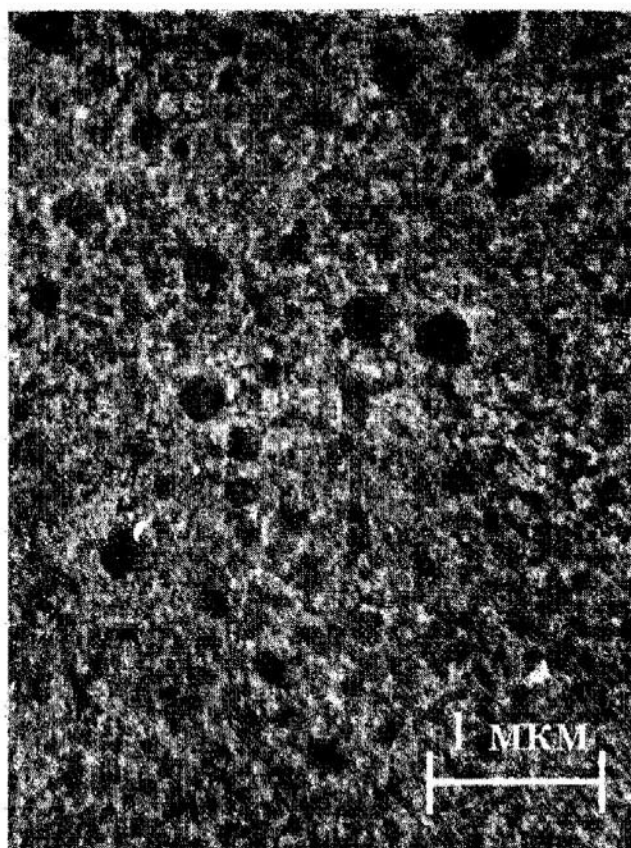
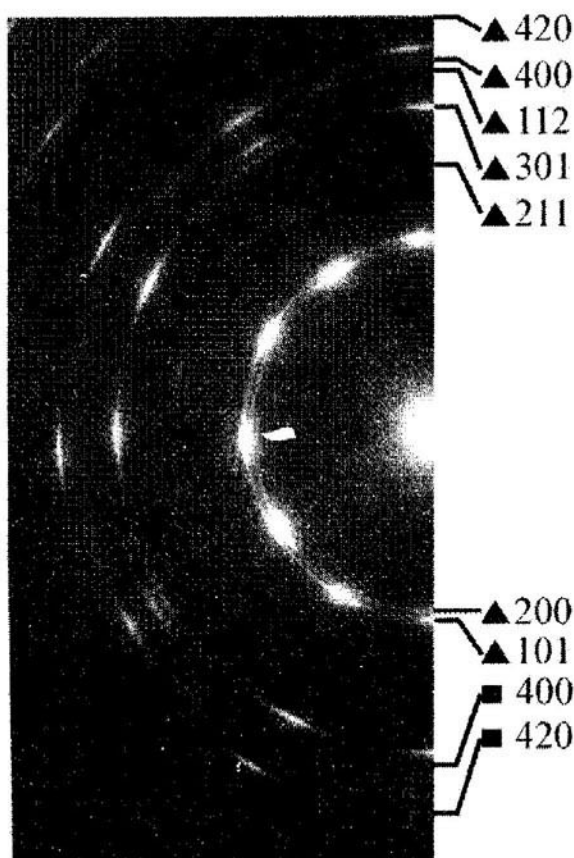


Рис. 1. Электронограмма и микрофотография тонкой пленки олова (100 нм) непосредственно после осаждения (%- β -Sn, !- KCl).

метра с (0,79 Å) в направлении $\langle 001 \rangle$. Расстояние между соседними атомами в этой цепи составляет 2,91 Å (с учетом смещения 3,02 Å). Во второй линейной цепи атомов олова вдоль направления $\langle 001 \rangle$ период составляет 3,18 Å. Несоответствие межатомного расстояния для этой цепи и цепи атомов структуры KCl вдоль направления $\langle 100 \rangle$ составляет всего 1,3 %. Вдоль направления $\langle 100 \rangle$ β -Sn несоответствие существенно больше и составляет 7,3 %. Таким образом, наличие двух линейных цепей атомов на поверхности подложки KCl(100) создает условия для формирования кристаллов пленки β -Sn двух ориентаций. Кристаллографические соотношения для возможных взаимных ориентаций пленки и подложки можно представить так

$$\beta\text{-Sn}(010)\langle 100 \rangle // \text{KCl}(001) \langle 010 \rangle$$

$$\beta\text{-Sn}(010)\langle 001 \rangle // \text{KCl}(001) \langle 100 \rangle$$

По результатам электрографических исследований термообработка на воздухе при температуре 250°C слоев олова толщиной 100 нм приводит к полному расходованию металла с одновременным образованием окислов олова SnO тетрагональной модификации с пространственной группой $P4/nmm$ и параметрами решетки $a=3,8020$ Å, $c=4,8360$ Å [13] и SnO₂ орторомбической модификации с параметрами $a=4,714$ Å, $b=5,727$ Å, $c=5,214$ Å [14] (рис. 2а, таблица). Причем, последнее соединение не устойчиво при атмосферном давлении. С повышением температуры отжига до 370°C дополнительно к указанным соединениям образуется фаза тетрагонального SnO₂ с пространственной группой $P4/mnm$ и параметрами $a=4,7380$ Å $c=3,1880$ Å [15] (рис. 2б). С дальнейшим увеличением температуры отжига до 600°C фаза SnO тетрагональной модификации полностью исчезает (рис. 2в). Несмотря на то, что в пленках свежесаженного олова наблюдается ярко выраженная текстура, в окислах олова, полученных из них, преимущественного ориентирования кристаллитов не отмечается.

После термообработки гетероструктур с пленками олова толщиной 200 нм при температуре 450°C по данным рентгеновской дифракции одновременно с β -Sn наблюдали окислы олова SnO тетрагональной модификации и SnO₂(O) орторомбической модификации (рис. 3а, таблица).

После увеличения температуры отжига до 510°C отмечено отсутствие отражений нестабильной фазы орторомбического окисла олова SnO₂(O) и образование фазы высшего окисла олова тетрагональной модификации SnO₂(T) (рис. 3б). Даль-

нейшее увеличение температуры отжига до 600°C приводит к исчезновению фазы β -Sn при сохранении упомянутых ранее фаз окислов SnO и SnO₂(T). При этом фаза SnO₂(T) становится преобладающей, появляются слабые линии $d=4,230$ Å, $d=3,934$ Å, которые не удается интерпретировать на основе картин порошковых дифракций известных фаз олова и его соединений с кислородом. Повышение температуры отжига до 700°C (рис. 3в) не изменяет фазового состава пленки по сравнению с температурой 600°C, в то же время, можно заметить, что “лишние” линии исчезают и преобладание высшего окисла олова усиливается.

Из результатов анализа структуры пленок видно, что свежесаженная пленка металла обладает ярко выраженной текстурой. Образование этой текстуры обусловлено влиянием структуры поверхности KCl(001) на рост пленки олова и достаточно высокой подвижностью атомов на подложке при осаждении магнетронным методом. В процессе окисления эта текстура разрушается. Это разрушение определяется не только поликристаллической природой пленки металла, но и многофазностью окисной пленки.

Итак, вся совокупность структурных данных свидетельствует о том, что общий характер взаимодействия в процессе окисления пленки олова определяется постепенным переходом от низших окислов (SnO) к высшим окислам (SnO₂(O), SnO₂(T)). Наблюдается образование нестабильной фазы высшего окисла олова орторомбической модификации SnO₂(O). Можно отметить, что температурный интервал существования SnO₂(O) увеличивается, а SnO уменьшается со снижением толщины исходной пленки металла. Ввиду этого, состав пленки может существенно изменяться в зависимости от толщины исходного слоя металла. Эти результаты соответствуют представлениям о реакциях в тонких пленках на основе термодинамики необратимых процессов. В соответствии с ними состав продуктов реакции определяется условиями наиболее быстрого снижения свободной энергии в области реакции [16]. Эти представления не исключают образования соединений не соответствующих равновесной диаграмме состояния, т.е. аморфных или не устойчивых при равновесных условиях.

2. Рентгеновские спектры поглощения

Рентгеновские N_{2,3}-спектры XANES олова в гетероструктурах Sn/Si(001) с толщиной исходной пленки металла 100 нм после отжигов при

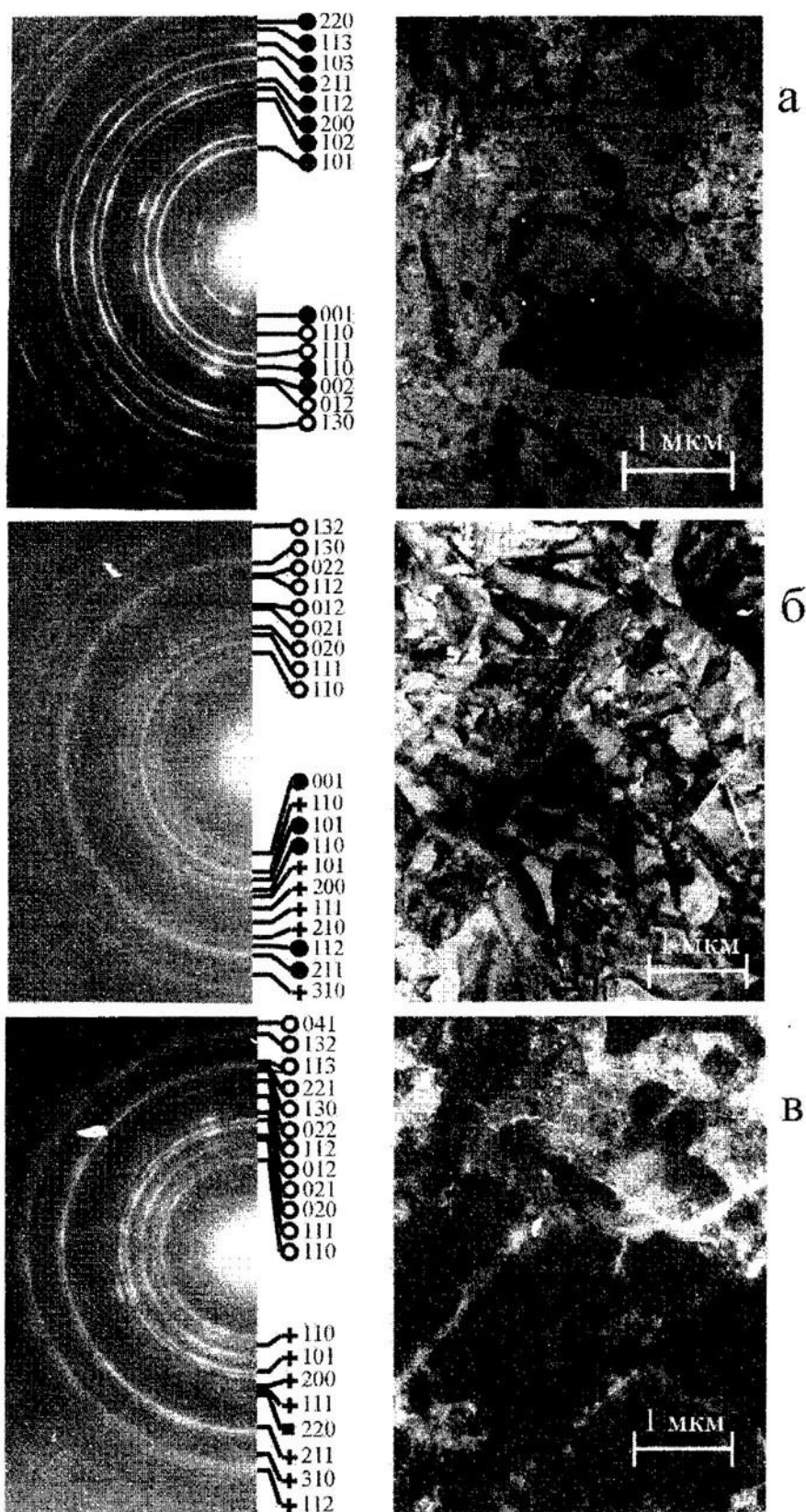


Рис. 2. Электроннограммы и микрофотографии тонких пленок олова (100 нм) после термообработки в течение 1 часа на воздухе: а – 250°C; б – 370°C; в – 600°C (# SnO тетрагональный,) SnO₂ орторомбический, + SnO₂ тетрагональный, ! KCl).

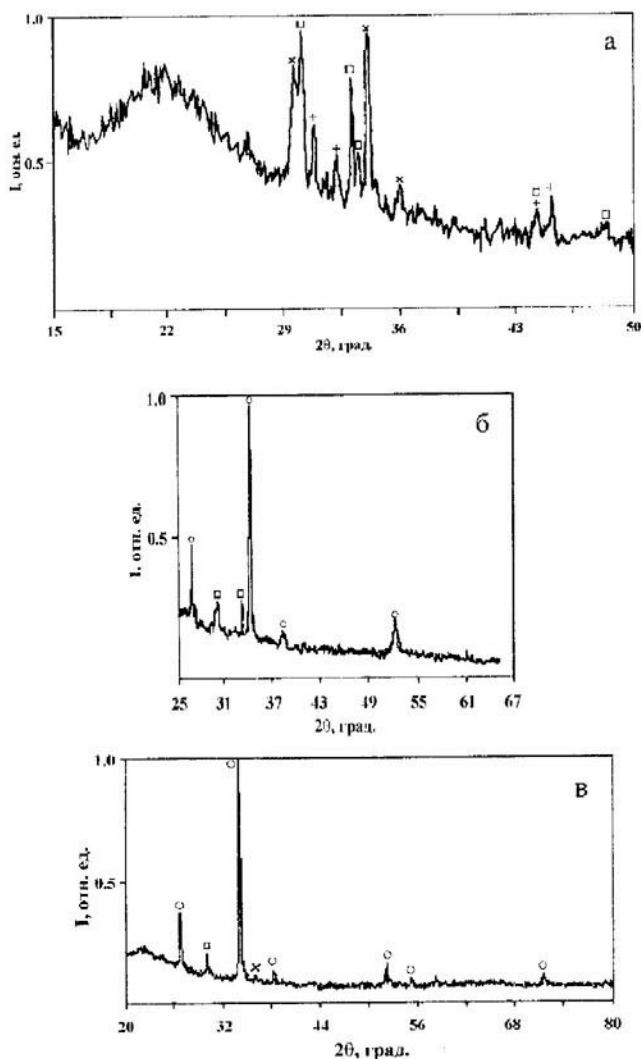


Рис. 3. Дифрактограммы тонких пленок олова (200 нм) после термообработок на воздухе в течение 1 часа: а – 450°C; б – 510°C; в – 700°C (+ β-Sn, ~ SnO₂ тетрагональный, × SnO₂ орторомбический, □ SnO₂ тетрагональный).

температурах 450, 500 и 750°C показаны на рис. 4. Эти кривые отражают распределение s-состояний олова в зоне проводимости. Как видно из рисунка, тонкая структура основного края поглощения существенно размыта. В соответствии с известными в литературе данными это размытие определяется уширением внутренних N₂₃-уровней олова, вызванным Оже-переходом [17].

K_α-спектры поглощения кислорода от тех же гетероструктур, отражающие энергетическое распределение p-состояний зоны проводимости приведены на рис. 5. В отличие от спектров олова все они имеют ярко выраженную структуру с резко выраженным однокомпонентным первым пиком

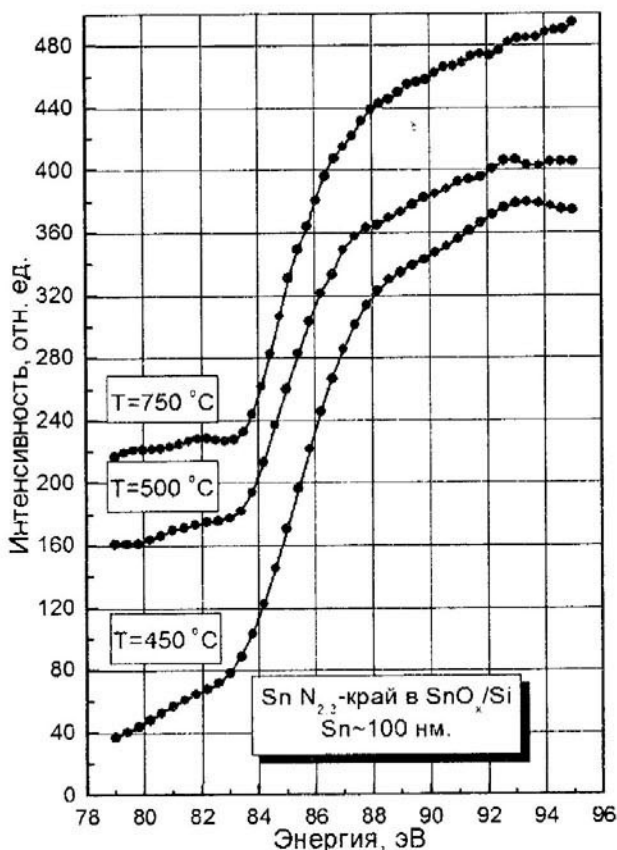


Рис. 4. N₂₃-спектры XANES олова в гетероструктурах Sn/Si(001) после окисления на воздухе в течение 1 часа при температурах 450, 500 и 750°C. Толщина исходной пленки олова 100 нм.

при энергии 536.9 эВ, и трёхкомпонентным пиком при энергии главной структуры 543.7 эВ. Далее, за двумя основными пиками наблюдаются размытые структуры при энергиях 552.0 эВ и 562.0 эВ.

Аналогичные спектры были получены для гетероструктур с плёнками олова толщиной 200 нм после отжига при температуре 450°C (рис. 6).

По результатам теоретических расчетов тетрагональной модификации двуокиси олова зону проводимости образуют s-состояния олова, локализованные у дна зоны проводимости, и его p-состояния, сосредоточенные главным образом в верхней ее части [8]. В то же время, p-состояния кислорода распределены по всей ширине зоны проводимости. Из сравнения с этими данными следует отметить достаточно хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента. Тем не менее, ширина экспериментального K_α-спектра поглощения кислорода существенно

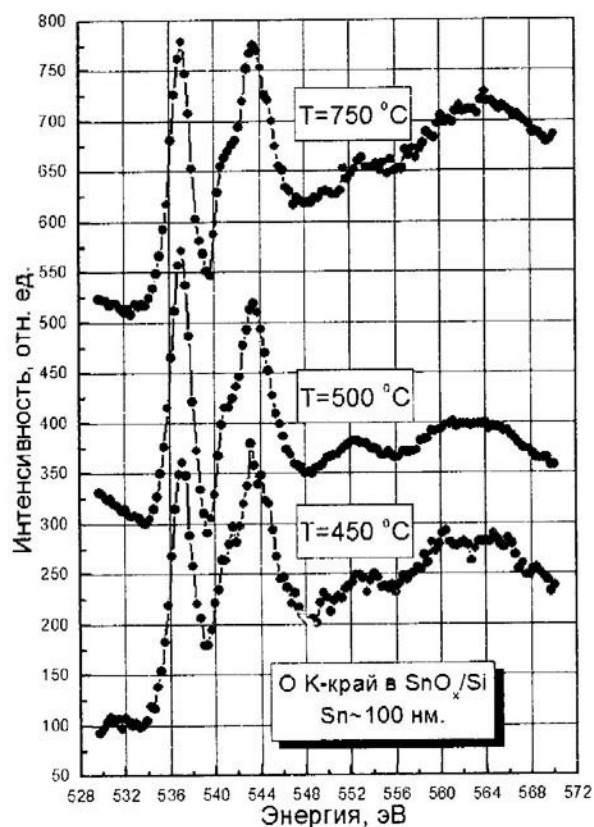


Рис. 5. K_α-спектры XANES кислорода в гетероструктурах Sn/Si(001) после окисления на воздухе в течение 1 часа при температурах 450, 500 и 750°C. Толщина исходной пленки олова 100 нм.

превышает ширину расчетного распределения плотности р-состояний кислорода.

Нам не известны K_α-спектры поглощения кислорода в окислах олова SnO и SnO₂(O), полученные другим авторами. В то же время, следует заметить, что приведенные в работе [18] XANES спектры K_α кислорода в SnO₂(T) и в окисле свинца PbO₂ [19], изоструктурном тетрагональному SnO₂, подобны полученному нами. Этот факт соответствует известному положению об определяющем влиянии первой координационной сферы на форму рентгеновского спектра [20]. Очевидно, это обстоятельство объясняет подобие спектров рис. 5 и рис. 6. Ввиду того, что окисление пленки металла начинается на границе с атмосферой, фазы с максимальным содержанием кислорода находятся на поверхности гетероструктуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свежесаженная пленка металла обладает ярко выраженной текстурой, образование которой обусловлено влиянием структуры поверхности

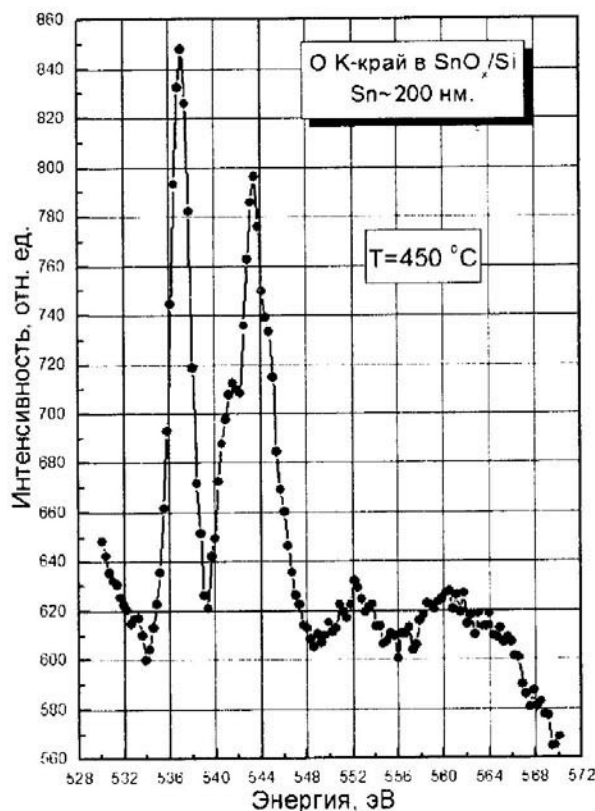


Рис. 6. K_α-спектры XANES кислорода в гетероструктурах Sn/Si(100) после окисления на воздухе в течение 1 часа при температурах 450°C. Толщина исходной пленки олова 200 нм.

KSi(001) на рост пленки олова. В процессе окисления олова текстура разрушается. Общий характер взаимодействия при окислении тонкой пленки олова на воздухе определяется постепенным переходом от окисла тетрагональной модификации SnO к высшим окислам орторомбической и тетрагональной модификации (SnO₂(O), SnO₂(T)). Особо следует отметить образование нестабильной при атмосферном давлении фазы высшего окисла олова орторомбической модификации. Со снижением толщины исходной пленки металла температурный интервал существования SnO₂(O) увеличивается, а SnO уменьшается. Ввиду этого состав пленки окислов существенно зависит как от температуры отжига, так и от толщины исходной пленки металла.

Полученные нами данные свидетельствуют, что независимо от толщины исходных плёнок олова в интервале 100–200 нм при температурах часового отжига на воздухе 450–750°C, поверхностный слой гетероструктур SnO_x/Si(001) представлен высшими окислами олова.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 03-03-96502.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E., Tofield B.C. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1987. V. 83. P. 1323 – 1346.
2. De A., Ray S. // *J. Phys. D*. 1991. V.24. P. 719 – 726.
3. Pan X.Q., Fu L. // *Journal of Electroceramics*. 2001. V. 7. P. 35 – 46.
4. Sberveglieri G., Faglia G., Groppelli S. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 1990. V.5. P. 1231 – 1233.
5. Themlin J.M., Chtaib M., Henrard L. et al. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. №4. P. 2460 – 2466.
6. Themlin J.M., Sporken R., Darville J. et al. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. №18. P. 11914 – 11926.
7. Jimenez V.M., Lassaletta G., Fernandez A. et al. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. №15. P. 11171 – 11179.
8. Robertson J. // *J. Phys. C*. 1979. V.12. P. 4767 – 4776.
9. Maki-Jaskari M.A. and Rantala T.T. // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64. 075407-1-7.
10. Немошкаленко В.А., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев. Наукова Думка. 1974. 376 с.
11. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультратягкая рентгеновская спектроскопия. Л.: ЛГУ. 1971. 132 с.
12. JCPDS-ICDD № 4 – 673. 1995.
13. JCPDC – ICDD № 6 – 395. 1995.
14. JCPDC – ICDD №29 – 1484. 1995.
15. JCPDS-ICDD № 21 – 1250. 1995.
16. Zang L., Ivey D.G. // *Canadian metallurgical quarterly*. 1995. V. 34. N 1. P. 51 – 71.
17. Ohno M., van Riessen G. A. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2003. V. 128. P. 1 – 31.
18. Mc Guinness C., Stagaresen C.B., Ryan P.J. et al. // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68, N 60. P. 16504 – 1 – 10.
19. Uda M., Yamamoto T., Osawa H. et al. // *Advanced Light Source, Compendium of User Abstracts and Technical Reports 1997*. Berkeley, California. 1998. P. 79 – 81.
20. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Фикельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. М. Наука. 1988. 175 с.