

## СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{In}_2\text{O}_3$ , ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2014 А. М. Ховив<sup>1</sup>, Н. Н. Афонин<sup>2</sup>, В. А. Логачева<sup>1</sup>, Ю. А. Герасименко<sup>3</sup>, А. Н. Лукин<sup>1</sup>, М. В. Лобанов<sup>1</sup>, Ю. Ю. Шамарина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 86, 394043 Воронеж, Россия

<sup>3</sup>ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводникового машиностроения», Ленинский проспект, 160а, 394033 Воронеж, Россия

e-mail: kcmf@vsu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

**Аннотация.** Методом реактивного магнетронного распыления индия в плазме аргона и кислорода с использованием модернизированной установки СИАМ, построенной на базе вакуумного поста УВН-1, синтезированы однофазные нанокристаллические пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  со структурой биксбиита. Размер кристаллитов, определенный по уширению рефлексов, составил 6 нм. Методами адсорбционной спектроскопии в области края собственного поглощения установлено, что пленки оксида индия имеют два типа переходов: энергия непрямых переходов составляет значение  $E_{gi}=2.93$  эВ, а прямых переходов  $E_{gd}=3.67$  эВ. Термообработка в потоке кислорода показала, что максимальное пропускание 84% было достигнуто при температуре  $T=473$  К. При увеличении температуры до 773 К ширина запрещенной зоны уменьшается до  $E_g=3.64$  эВ, что связано с размерным эффектом — увеличением до 14 нм размеров зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$  при кристаллизации.

**Ключевые слова:** нанокристаллические пленки оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ , магнетронное реактивное распыление, термоокисление, оптические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные проводящие оксиды находят широкое применение в оптоэлектронике. Среди них следует выделить оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  — широкозонный полупроводник с  $E_g=3.75$  [1], обладающий при комнатной температуре низким сопротивлением  $2.2 \cdot 10^{-3}$  Ом см и оптической прозрачностью >85% [2]. Сочетание большой ширины запрещенной зоны с высокой концентрацией носителей заряда определяет оптические свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$  — высокую прозрачность в видимой области электромагнитного спектра и высокую отражательную способность в ИК-области. Оксид индия механически прочен, тонкие пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  обладают хорошей адгезией ко многим материалам. Используются в качестве прозрачных проводящих покрытий при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, мониторов портативных компьютеров, электролюминесцентных ламп, электродов к фотопрово-

дящим солнечным и топливным элементам (в том числе к высокотемпературным) [3, 4].

Известно много способов получения прозрачных проводящих пленок на основе оксида индия. В работе [5] пленки оксида индия толщиной 400 нм, полученные термическим осаждением металлического индия на стеклянные подложки при комнатной температуре с последующим отжигом на воздухе при температурах 423 и 623 К в течение 60 с, имели пропускание в видимой области и ближнем ИК около 95%, отражение 2%, ширину запрещенной зоны 3.7—3.8 эВ, среднее значение показателя преломления 1.4. Пленки оксида индия, полученные методом импульсного лазерного осаждения при низкой температуре подложки, были аморфными, а при высокой температуре имели кристаллическую структуру. Электросопротивление составило значение  $3 \cdot 10^{-4}$  Ом см, оптическое пропускание в видимом диапазоне 87% [6].

Применение реактивного магнетронного распыления на постоянном токе в процессах получения пленок оксида индия основано на следующих преимуществах: распыление металлической мишени индия в присутствии реактивного газа кислорода, высокие скорости осаждения, однородность пленок на больших площадях и прецизионный контроль состава осажденной пленки. Физические свойства пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , осажденных данным методом, зависят от параметров распыления, таких как парциальное давление кислорода, температура подложки, напряжение смещения подложки, давление распыления, расстояние мишень-подложка [7, 8].

В работе [9] методом реактивного высококачественного распыления с одновременной ионной обработкой были получены тонкие пленки оксида индия, пропускание которых в оптическом диапазоне 450—1100 нм составило 80 %, ширина запрещенной зоны 3.50—3.60 эВ. Характеристики пленок определялись значением тока ионной обработки, которая в процессе распыления уменьшает их удельное сопротивление до  $2 \cdot 10^{-3}$  Ом·см.

Синтез пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  осуществляется также методом газофазного осаждения [10, 11], золь-гель методом [12], послойным атомным осаждением и др. Однако эти методы требуют высокой температуры подложки при осаждении до 773 К или последующего отжига пленок при температуре до 973 К [13]. Это условие накладывает определенные трудности при синтезе пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  на термочувствительных подложках и при их использовании в гибких оптоэлектронных устройствах, солнечных элементах, органических светоизлучающих диодах. Поэтому разработка низкотемпературных методов синтеза пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , не требующих последующей термической обработки и позволяющих получать пленки хорошего качества, является актуальной задачей.

Цель работы: разработка низкотемпературного метода нанесения оксидных пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  с сохранением их высокой прозрачности.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  осаждали на подложки монокристаллического кремния *n*-типа проводимости. Для оптических измерений использовались подложки из плавленого кварца, очистка которых осуществлялась в хромовой смеси с последующей промывкой в деионизованной воде. Осаждение оксидных пленок проводили в модернизированной

установке СИАМ, построенной на базе вакуумного поста УВН-1, методом реактивного магнетронного распыления в плазме аргона и кислорода ( $50\% \text{Ar} + 50\% \text{O}_2$ ) при общем давлении в вакуумной камере  $P_{\text{общ}} = 26.7 \cdot 10^{-2}$  Па. Перед процессом распыления камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления  $6.7 \cdot 10^{-4}$  Па. Ток разряда составлял 0.1 А, напряжение разряда было 424 В, время распыления 30 минут. Материалом катода служила мишень металлического индия с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Термоокисидирование осуществляли в реакторе печи резистивного нагрева в течение 30 минут при температурах: 473, 623, 723 К. Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок оксидов индия на кремниевых подложках и кварце проводили на дифрактометре ДРОН 4—07 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$  — излучения в режиме непрерывного сканирования с угловым разрешением  $0.1^\circ$  и временем экспозиции в каждой точке 1 с. Межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  и интенсивности  $I$  (по максимуму и интегральные) дифракционных линий оценивали по специальным программам на ЭВМ. Рентгенофазовый анализ проводили, сравнивая полученные значения  $d_{hkl}$  с табличными данными ICDD в редакции 2007 г.

Средние размеры зерен полученной пленки оксида индия были оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая–Шерера:

$$d = k\lambda/\beta_{1/2} \cos\theta,$$

где  $d$  — средний размер кристаллитов (нм),  $\lambda$  — длина волны использованного излучения ( $\lambda_{\text{CoK}_\alpha} = 0.179021$  нм),  $\beta$  — ширина пика на половине высоты (рад),  $\theta$  — дифракционный угол рефлекса 222 (град),  $k = 0.9$ .

Спектры пропускания пленок снимались на двухлучевом приборе UV2440 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах пленочных образцов, полученных сразу после реактивного магнетронного распыления в плазме аргона и кислорода, были обнаружены рефлексы  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической структуры с параметрами решетки:  $a = 10.118 \text{ \AA}$ , которой принадлежат рефлексы с межплоскостными расстояниями:  $d = 5.0793 \text{ \AA}$ ,  $d = 4.1519 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.9522 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.5740 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.2448 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.1340 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.9716 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.8319 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.6111 \text{ \AA}$ . (рис. 1).

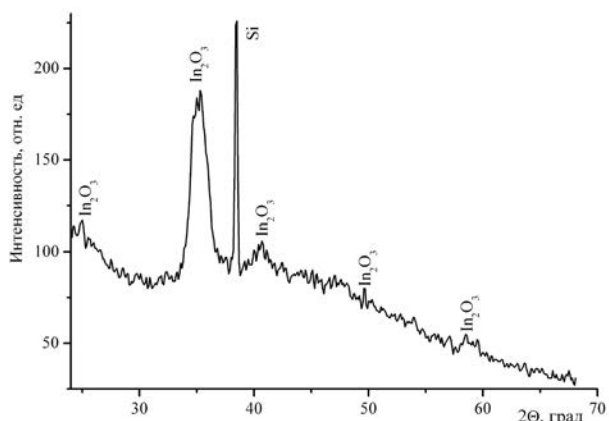


Рис 1. Дифрактограмма пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  после реактивного магнетронного распыления

После термообработки в потоке кислорода до  $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$  методом РФА установлено, что состав пленки не меняется, но интенсивность и полуширина рефлекса (222) с межплоскостным расстояние  $d = 2.9522 \text{ \AA}$  для  $\text{In}_2\text{O}_3$  увеличивается, а его полуширина уменьшается, что свидетельствует о росте кристалличности оксидной пленки с увеличением температуры отжига, рис. 2, табл. 1.

Размер кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  в пленках после магнетронного распыления составил 6 нм. С ростом температуры отжига в условиях эксперимен-

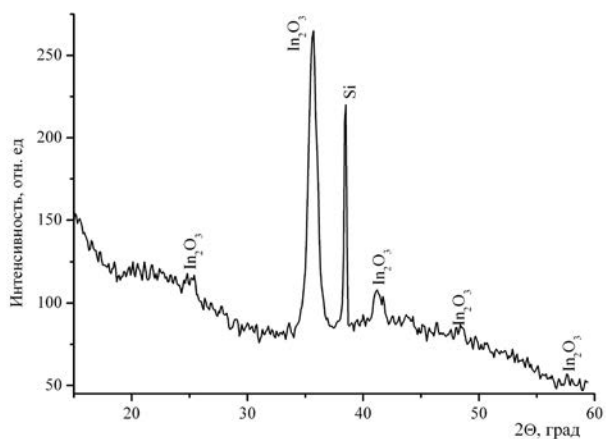


Рис. 2. Дифрактограмма пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  после термообработки при  $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$  в течение 30 минут

Таблица 1. Изменение полуширины рефлекса  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) в зависимости от условий синтеза

$\text{In}_2\text{O}_3$ (222)	Режимы обработки			
	Реактивное магнетронное распыление	Термоокисидирование, $T_{\text{отж}} = 473 \text{ K}$	Термоокисидирование $T_{\text{отж}} = 623 \text{ K}$	Термоокисидирование $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$
Полуширина рефлекса, град	1.7240	1.1480	1.0980	0.8410

та наблюдали увеличение размеров кристаллических зерен от 9.7 до 14 нм, рис. 3.

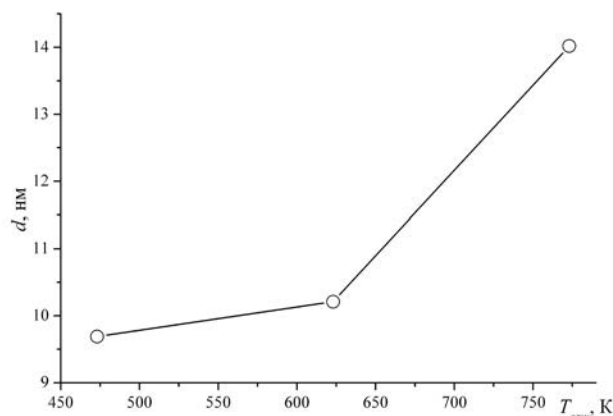


Рис. 3. Изменение размеров кристаллитов пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры отжига

Для пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , осажденных на подложки из плавящего кварца, были получены спектры пропускания в зависимости от условий синтеза. На спектрах пропускания пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  после магнетронного реактивного распыления в области длин волн 200—300 нм наблюдалось поглощение ( $T \approx 0 \div 20\%$ ), а в области длин волн от 380 нм до 1100 нм оптическое пропускание ( $T \approx 77\%$ ), рис. 4,

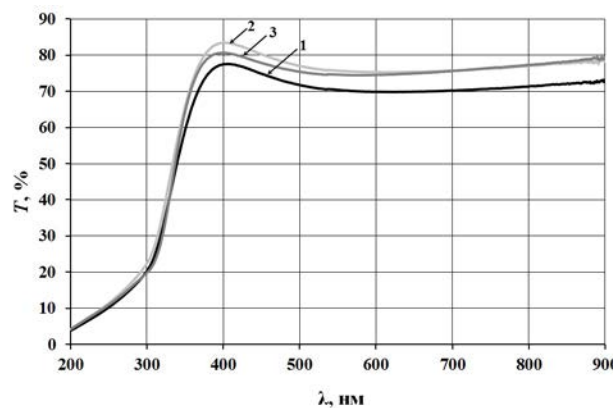


Рис. 4. Спектр пропускания пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  после реактивного магнетронного распыления (1) и термоокисидирования:  $T_{\text{отж}} = 473 \text{ K}$  (2);  $T_{\text{отж}} = 773 \text{ K}$  (3)

кривая 1. Максимум пропускания более 80% при длине волны 395 нм, лежащий сразу за краем поглощения, интересен для практического использования: здесь имеем довольно узкий фильтр для данной длины волны.

После термообработки в потоке кислорода при  $T_{отж} = 473$  К в этом максимуме наблюдали увеличение пропускания до 84%, рис. 4, кривая 2, а при  $T_{отж} = 773$  К пропускание уменьшалось до 82%, рис. 4, кривая 3.

Край поглощения пленки оксида индия, полученной реактивным магнетронным распылением, сложный — состоит из двух участков. На зависимости оптической плотности в координатах  $(D \cdot hv)^{1/2}$  от  $(hv)$  можно выделить участок, линейная экстраполяция которого указывает на наличие непрямого разрешенного перехода с энергией  $E_{gi} = 2.93$  эВ, рис. 5а.

Линейная экстраполяция оптической плотности в координатах  $(D \cdot hv)^2$  от  $(hv)$  позволила обнаружить прямой разрешенный переход с энергией  $E_{gd} = 3.67$  эВ. Зависимость оптической плотности в области больших ( $>380$  нм) длин волн носит степенной характер, что характерно для поглощения свободными носителями (степень указывает на механизм рассеяния носителей), рис. 5б, кривая 1.

После термооксидирования при  $T_{отж} = 473$  К энергия прямых оптических переходов увеличивается до 3.75 эВ, а с увеличением температуры отжига до 773 К уменьшается до 3.64 эВ (рис. 5б, кривые 2, 3). Наблюдаемая тенденция уменьшения значений энергий переходов с ростом температуры отжига свидетельствует о росте кристалличности и упорядоченности ее структуры.

Край поглощения в нанокристаллических материалах определяется энергией перехода между уровнями, положение которых зависит от размера частицы  $d$  ( $E_g \sim 1/d^2$ ) [14]. Увеличение размера зерен приводит к уменьшению энергии перехода. Поэтому наблюдаемое уменьшение прозрачности пленок с ростом температуры отжига может быть обусловлено размерным эффектом — с увеличением размеров кристаллитов уменьшается ширина запрещенной зоны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного реактивного распыления в плазме аргона и кислорода на подложках монокристаллического кремния и плавленного кварца синтезированы без последующей термообработки нанокристаллические пленки оксида ин-

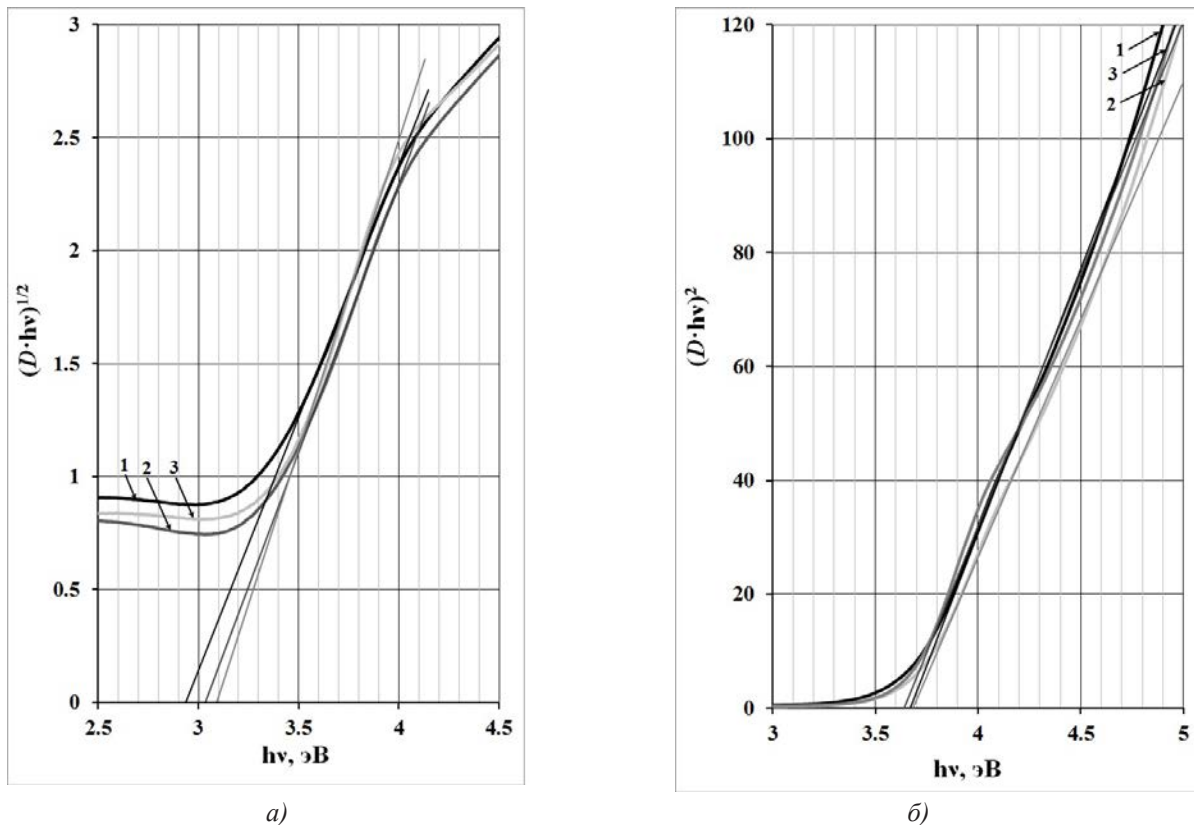


Рис. 5. Спектр поглощения пленки  $In_2O_3$  в координатах  $(D \cdot hv)^{1/2}$  от  $hv$  (а) и в координатах  $(D \cdot hv)^2$  от  $hv$  (б) после реактивного магнетронного распыления (1) и термооксидирования:  $T_{отж} = 473$  К (2);  $T_{отж} = 773$  К (3)

дия  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составил значение 6 нм.

Термоокисление пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  в потоке кислорода при температурах 473—573 К приводит к увеличению интенсивности дифракционного пика, соответствующего  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222), а его ширина на полувысоте уменьшается, что обусловлено снижением количества структурных дефектов пленки и увеличением размеров зёрен кристаллитов до 14 нм.

Исследование оптических свойств пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  показало, что в области края оптического поглощения имеют место два механизма переходов. Энергии непрямых и прямых разрешенных переходов составили значения 2.93 эВ и 3.67 эВ соответственно. Энергия переходов для пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации с увеличением температуры отжига до 773 К смещается в сторону меньших значений, что связано с ростом размеров кристаллитов.

Следует отметить, что структурные и оптические параметры пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , синтезированных методом реактивного магнетронного распыления, даже без последующей термообработки сопоставимы с параметрами пленок, получаемыми другими методами при более высоких температурах.

Таким образом, разработанная технология магнетронного реактивного осаждения является эффективным методом низкотемпературного синтеза тонких нанокристаллических пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , что особенно важно при производстве органических светоизлучающих диодов, солнечных элементов на термочувствительных подложках.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (госконтракт № 13—03—97501 p\_центр\_a).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walsh A., DaSilva J.L.F., Wei S. H., et al. // Phys. Rev. Lett. V. 100. P. 167402—1.
2. Girtan M. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 184. № 2—3. P. 219—224.
3. Granqvist C. G. // Sol. Energy Mater. and Solar Cells. 2007. V. 91. P. 1529—1598.
4. Wang L., Yoon M. H., Lu G., et al. // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 4. P. 317.
5. Kathan N. Abdullah // Tikrit J. of Pure Science. 2010. V. 15. № 1. P. 26—265.
6. Adurodija F. O., Izumi H., Ishihara T., et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 3059.
7. Mohan Babu P., Radhakrishnaa B., Venkata Rao G., et al. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. V. 6. № 1. P. 205—210.
8. G. Kiriakidis, N. Katsarakis // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. S3757—S3768.
9. Крылов П. Н., Закирова Р. М., Федотова И. В. // ФТП. 2013. Т. 47. № 10. С. 57—72.
10. Girtan M., Folcher G. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 172. № 2—3. P. 242—250.
11. Pramod N. G., Pandey S. N., Sahay P. P. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 5. P. 4151—4158.
12. Francioso L., Forleo A., Capone S., et al. // Sens. Actuators, B: Chemical. 2006. V. 114. № 2. P. 646—655.
13. Kazuhiro Kato, Hideo Omoto, Takao Tomioka, et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. № 1. P. 110—116.
14. Суздалев И. П. Физико-химия нанокластеров, нано-структур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

*Ховив Александр Михайлович* — д. ф.-м. н., д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

*Афонин Николай Николаевич* — д. х. н., профессор, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Логачева Вера Алексеевна* — к. х. н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

*Герасименко Юлия Владимировна* — к. ф.-м. н., директор управления ОАО НИИПМ; тел.: (473) 2502581; email: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

*Khoviv Aleksander M.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

*Afonin Nikolay N.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State Pedagogical University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Logacheva Vera A.* — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

*Gerasimenko Yuliya V.* — Cand. Sci. (Phys.-Math), Director of the Department JSC «RISMB»; tel.: (473) 2502581; email: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

*Лукин Анатолий Николаевич* — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 2208345, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

*Лобанов Михаил Викторович* — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, email: misha\_lobanoff@mail.ru

*Шамарина Юлия Юрьевна* — к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный педагогический университет; тел.: (908) 1497049, e-mail: nauyuliya@yandex.ru

*Lukin Anatoly N.* — Cand. Sci. (Phys.-Math), Associate Professor, Department of Solid State Physics and Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 2208345, e-mail: alukin@phys.vsu.ru

*Lobanov Mihail V.* — post-graduate student of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, email: misha\_lobanoff@mail.ru

*Shamarina Yuliya Y.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, Voronezh State Pedagogical University; tel.: (908) 1497049, e-mail: nauyuliya@yandex.ru