

шой энергией связи с поверхностью, достаточной, чтобы не десорбироваться в условиях высокого вакуума.

Заключение. При описании свойств данных пленок следует учитывать, что результаты по исследованию состава, поверхности и стехиометрии получены методами ОЭС и РФС при анализе пленок в условиях высокого вакуума, в то время как в воздушной или другой газовой среде состав, особенно поверхности и приповерхностного слоя, может существенно изменяться за счет адсорбционных процессов и других типов взаимодействия пленок с газовой средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под. ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
2. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

УДК 546.814+539.23

В.Г. Лугин, мл.н.с.; И.М. Жарский, профессор

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК In_2O_3 МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ИНДИЯ

A change of electrical resistance of indium thin films is investigated during thermal oxidation. Methods of transmission electron microscopy and electron diffraction patterns phase structure change and film microstructure have been established during thermal oxidation of the films.

Анализ данных по изучению сенсорных свойств полупроводниковых материалов показывает, что поликристаллические оксидные широкозонные полупроводники обладают высокой чувствительностью электрофизических параметров к газовой среде. В особенности это относится к тонким поликристаллическим пленкам, среди которых следует отметить оксид олова как наиболее часто используемый сенсорный материал и оксид индия, считавшийся достаточно бесперспективным для применения в качестве газочувствительного материала в силу высокой «квазиметаллической» проводимости, интерес к которому сильно возрос в последнее время в связи с возможностью повышения его чувствительности к газовой среде путем модификации химического состава и структуры.

При использовании пленок In_2O_3 в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров наиболее предпочтительными методами их получения являются вакуумные методы, поскольку эти методы обеспечивают максимальную чистоту получаемых пленок и воспроизводимость электрофизических параметров. С точки зрения возможности управления составом, структурой, электрофизическими и сенсорными свойствами перспективным является метод получения пленок In_2O_3 и их легированных композиций путем магнетронного напыления металлических пленок с последующим окислением.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей изменения структурных и электрофизических параметров, происходящих в процессе неизотермического окисления тонких пленок индия.

Методика эксперимента. Исходные пленки индия были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе индиевой мишени. Напыление пленок ин-

дия осуществляли на установке ВУП-5М. В качестве газа-травителя использовали аргон, давление которого в процессе напыления составляло $\sim 0,1-1$ Па. Распыление мишеней осуществлялось при ускоряющем напряжении 0,5 кВ, ток разряда составлял 0,15 А.

В качестве подложек использовались монокристаллический кремний, покрытый эпитаксиальным диэлектрическим слоем SiO_2 , и слюда (мусковит). Перед осаждением пленок подложки подвергали очистке путем последовательного кипячения в этиловом спирте (ректификат) и несколько раз в бидистиллированной воде. После отмывки подложки высушивали и закрепляли на столике подложкодержателя вакуумной установки. Температура подложек при напылении составляла 20-25°C.

После осаждения пленки металлического индия окисляли в муфельной электропечи сопротивления лабораторной СНОЛ-1,6. Процесс окисления пленок металлического индия контролировали путем измерения удельного сопротивления пленок при их окислении в процессе нагрева в печи от 25 до 500°C (при различных скоростях подъема температуры), а также при отжиге в изотермическом режиме при 500°C.

Измерение сопротивления пленки производили двухзондовым методом на постоянном токе. Для осуществления электрического контакта с пленкой в процессе окисления на ней методом магнетронного напыления формировали платиновые пленочные контактные площадки, к которым прижимали титановые токосъемные электроды с полированной поверхностью и платиновым покрытием. Данная конструкция измерительной ячейки позволяла максимально исключить воздействие нежелательных контактных явлений на результаты измерений.

Для проведения электронографических и электронно-микроскопических исследований «на просвет» пленки индия осаждали на свежий скол монокристалла NaCl. Металлические пленки индия помещали в печь дериватографа, где осуществляли линейный подъем температуры со скоростью 10°C/мин до определенного значения (от 50 до 500°C с шагом 50°C). По достижении каждого из значений температуры нагрев прекращали, пленки извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры.

Микроструктуру исходных и окисленных при различных температурах пленок определяли методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа S-806 (Hitachi) с рабочим разрешением 4 нм (ускоряющее напряжение первичного электронного пучка 20 кВ) и электронного микроскопа УЭВМ-100 К (ускоряющее напряжение первичного электронного луча 100 кВ). Фазовый состав пленок определяли методом электронной дифракции.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны кинетические зависимости изменения температуры и удельного сопротивления индиевой пленки в процессе ее окисления. Поскольку для нагрева применяли электрическую печь сопротивления промышленного производства с автоматической терморегуляцией температуры, то был выбран один из стандартных режимов достижения заданной температуры. Из графика подъема температуры видно, что на участке до 400°C наблюдается практически линейный рост температуры, за исключением начального участка. После 400°C скорость роста температуры уменьшается и температура асимптотически приближается к заданной (в данном случае 500°C). Температура 500°C достигается за 50 минут, далее следует изотермический режим.

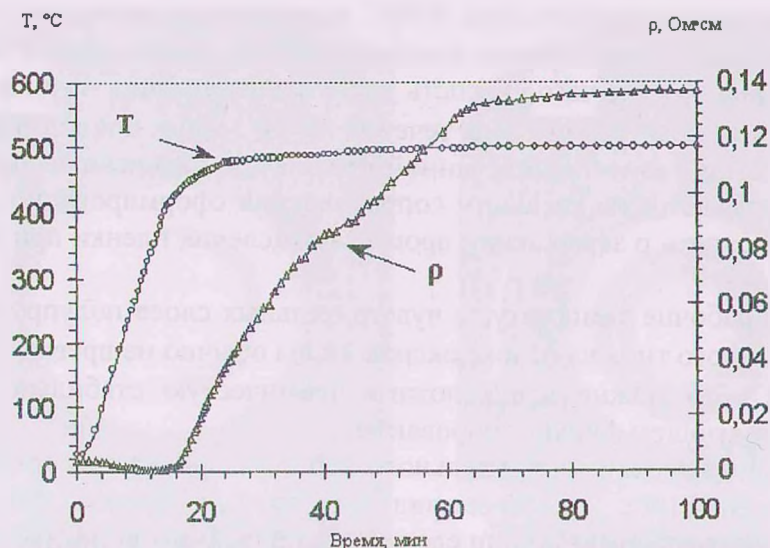


Рис. 1. Изменение температуры и удельного сопротивления тонкой индиевой пленки в процессе ее термического окисления

Как видно из температурной зависимости удельного сопротивления окисляемой пленки индия (рис. 2, а) и из рис. 1, в области температур до 310°C наблюдается плавное уменьшение удельного сопротивления от $0,0037 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (для исходной пленки) до $0,00018 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Следует отметить, что в области температуры плавления металлического индия ($\sim 139^{\circ}\text{C}$) не отмечается каких-либо резких изменений хода первоначальной температурной зависимости сопротивления (как это имеет место в случае объемных образцов), что, видимо, обусловлено малыми толщинами пленок. При нагреве пленки в интервале температур $310\text{--}400^{\circ}\text{C}$ наблюдается плавный, незначительный рост удельного сопротивления. Свыше температуры 400°C рост удельного сопротивления становится интенсивным, с зависимостью сопротивления от температуры, близкой к квадратичной.

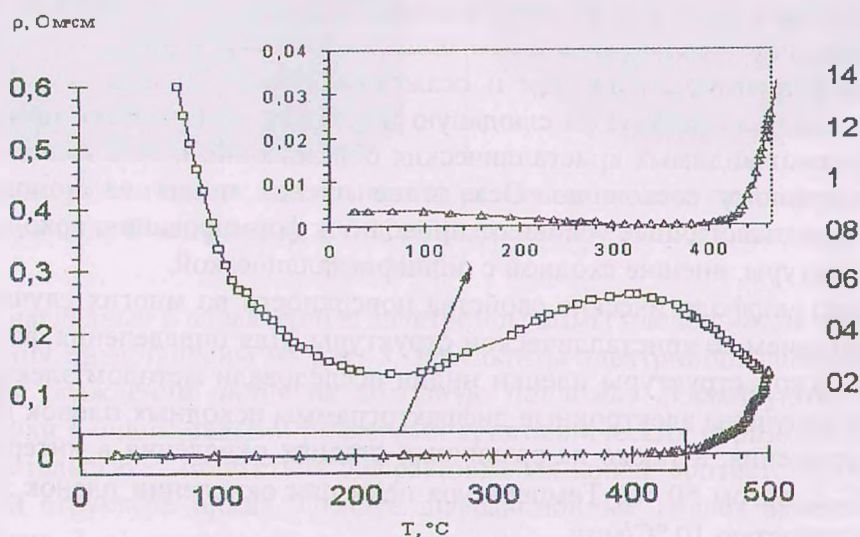


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления тонкой индиевой пленки в процессе окисления (а) и при охлаждении полученной оксидной пленки (б)

После достижения температуры 500°C и перехода в изотермический режим наблюдается дальнейшее, практически линейное увеличение удельного сопротивления в течение 10-15 минут, после чего скорость роста сопротивления начинает уменьшаться. Выдержка при температуре 500°C в течение 50-60 минут приводит к стабилизации электрического сопротивления полученной пленки, т.е. дальнейшее увеличение времени отжига не отражается на удельном сопротивлении сформированного слоя, что косвенно позволяет судить о завершении процесса окисления пленки при данной температуре.

Поскольку рабочие температуры чувствительных слоев полупроводниковых сенсоров адсорбционного типа на основе оксида индия обычно не превышают 500°C (чаще всего $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$), то можно предположить термическую стабильность полученных пленок при последующем функционировании.

Температурная зависимость удельного сопротивления при охлаждении полученной оксидной пленки (рис. 2, б) имеет вид, типичный для оксидных полупроводников, что свидетельствует о формировании слоя с полупроводниковыми свойствами. При последующих циклах нагрева-охлаждения полученной оксидной пленки наблюдается значительный гистерезис значений удельного сопротивления при соответствующих температурах. При уменьшении скоростей нагрева и охлаждения гистерезис уменьшается, что свидетельствует о том, что он вызван процессами, происходящими на поверхности пленок, и определяется их кинетикой, а не связан со структурными превращениями, происходящими в пленках.

Изменения удельного сопротивления пленок индия в процессе их окисления обусловлены как температурными зависимостями электрофизических параметров формируемой пленки, так и изменениями фазового состава и микроструктуры пленок в различных температурных областях. С целью изучения структурных и фазовых превращений, происходящих при формировании оксидной пленки, производили электронографические и микроскопические исследования исходных пленок индия и пленок, полученных на различных стадиях окисления.

Важными факторами, определяющими процессы, происходящие при образовании оксидной пленки, являются фазовый состав и структура исходной пленки индия. Выявлено существенное влияние природы подложки на структуру пленок индия, получаемых магнетронным распылением и осаждением на холодную ($20\text{--}25^{\circ}\text{C}$) подложку. Пленки индия, осажденные на слюдяную подложку, практически не имеют текстуры, т.е. не образуют видимых кристаллических образований, и по внешнему виду соответствуют аморфному состоянию. Осаждение пленок индия на монокристаллический кремний, при аналогичных условиях, приводит к формированию ярко выраженной зернистой структуры, внешне сходной с поликристаллической.

Однако морфологические свойства поверхности во многих случаях не могут являться критерием ее кристаллической структуры. Для определения фазового состава и кристаллической структуры пленки индия исследовали методом электронной дифракции. Были получены электронные дифрактограммы исходных пленок до начала термического окисления, а также на различных стадиях окисления в интервале температур $100\text{--}500^{\circ}\text{C}$ с шагом 50°C . Температура печи при окислении пленок поднималась линейно со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

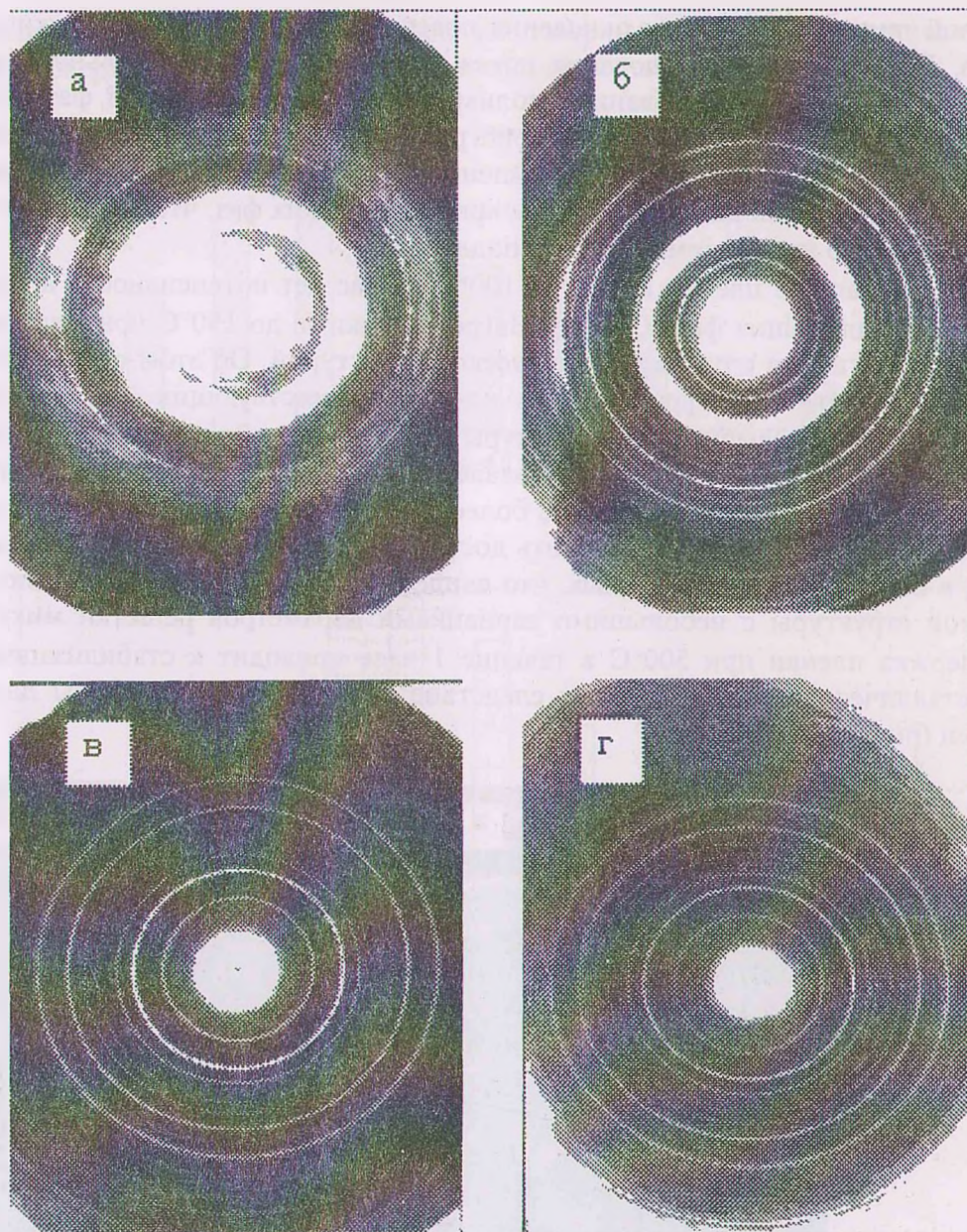


Рис. 3. Электронограммы пленок, полученных на различных стадиях окисления индия: а - исходная пленка индия; б - нагретая до 150 °С; в - нагретая до 500 °С; г - выдержанная 1 час при 500 °С

Наиболее наглядные и характерные электронограммы пленок индия на различных стадиях окисления представлены на рис. 3. Результаты электронной дифракции показывают, что при осаждении индия на холодную подложку формируются аморфные пленки или пленки с очень малыми размерами кристаллических образований (менее 5 нм), о чем свидетельствует отсутствие дифракционных колец, соответствующих поликристаллической структуре индия. Слабые дифракционные кольца заметные на дифрактограмме (рис. 3, а), соответствуют наиболее интенсивным плоскостям отражения поликристаллической фазы $C\text{-In}_2\text{O}_3$. Этот факт свидетельствует о том, что образование оксида индия с поликристаллической структурой начинает происходить даже при ком-

натной температуре за счет окисления поверхности индиевой пленки кислородом воздуха. Проведенные исследования показывают, что самопроизвольное окисление поверхности индия с образованием поликристаллической оксидной фазы происходит в течение нескольких суток. Электронографический анализ свеженапыленных пленок индия, полученных вакуумным напылением, свидетельствует об отсутствии в пленках идентифицируемых данным методом кристаллических фаз, что может быть обусловлено достаточно низкой температурой подложек.

При нагреве пленки индия до 100°C возрастает интенсивность и количество колец, принадлежащих фазе $\text{C-In}_2\text{O}_3$. Нагрев пленки In до 150°C приводит к формированию оксида индия с поликристаллической структурой. Об этом свидетельствует наличие всех основных дифракционных колец, соответствующих кубической фазе In_2O_3 (рис. 3, б). При повышении температуры до 500°C не наблюдается существенных изменений дифракционной картины и появления колец, соответствующих другим кристаллическим фазам, происходит лишь более четкое проявление колец с низкой интенсивностью (рис. 3, в). Следует отметить достаточно большую ширину дифракционных колец, в особенности интенсивных, что свидетельствует об образовании поликристаллической структуры с небольшими вариациями параметров решетки микрокристаллов. Выдержка пленки при 500°C в течение 1 часа приводит к стабилизации параметров кристаллической решетки и, как следствие, к уменьшению ширины дифракционных колец (рис. 3, г).

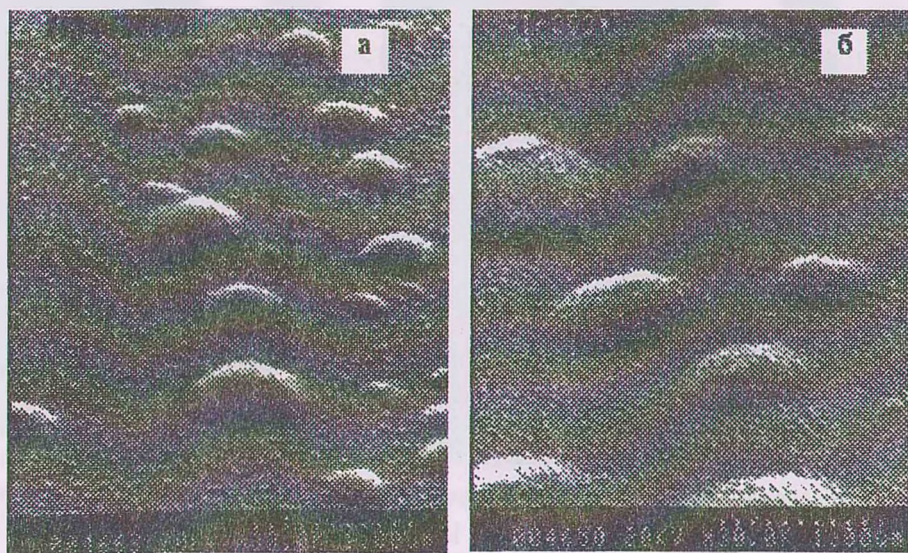


Рис. 4. Микрофотографии (РЭМ) поверхности пленок In_2O_3 на подложках из кремния (а) и слюды (б). Увеличение в 30000 раз

На рис. 4 показаны фотографии поверхности пленок In_2O_3 на подложках из слюды и кремния. В процессе термического окисления индия наблюдается образование «капельной островковой» структуры пленок как на подложках из слюды, так и из кремния. Размеры «капель» составляют 0.2-2 мкм для пленок, осажденных на слюду, и 0.2-1 мкм для пленок, осажденных на кремний. Промежутки между каплями на слюдяной подложке сравнимы с размерами капель и образованы сплошным пленочным покрытием с отчетливо просматриваемой микрокристаллической структурой. На кремниевой подложке «капельная» структура характеризуется более округлой формой «капель» и рез-

кими границами у их подножия. Морфология поверхности капель не отличается от морфологии поверхности «межкапельного» пленочного покрытия.

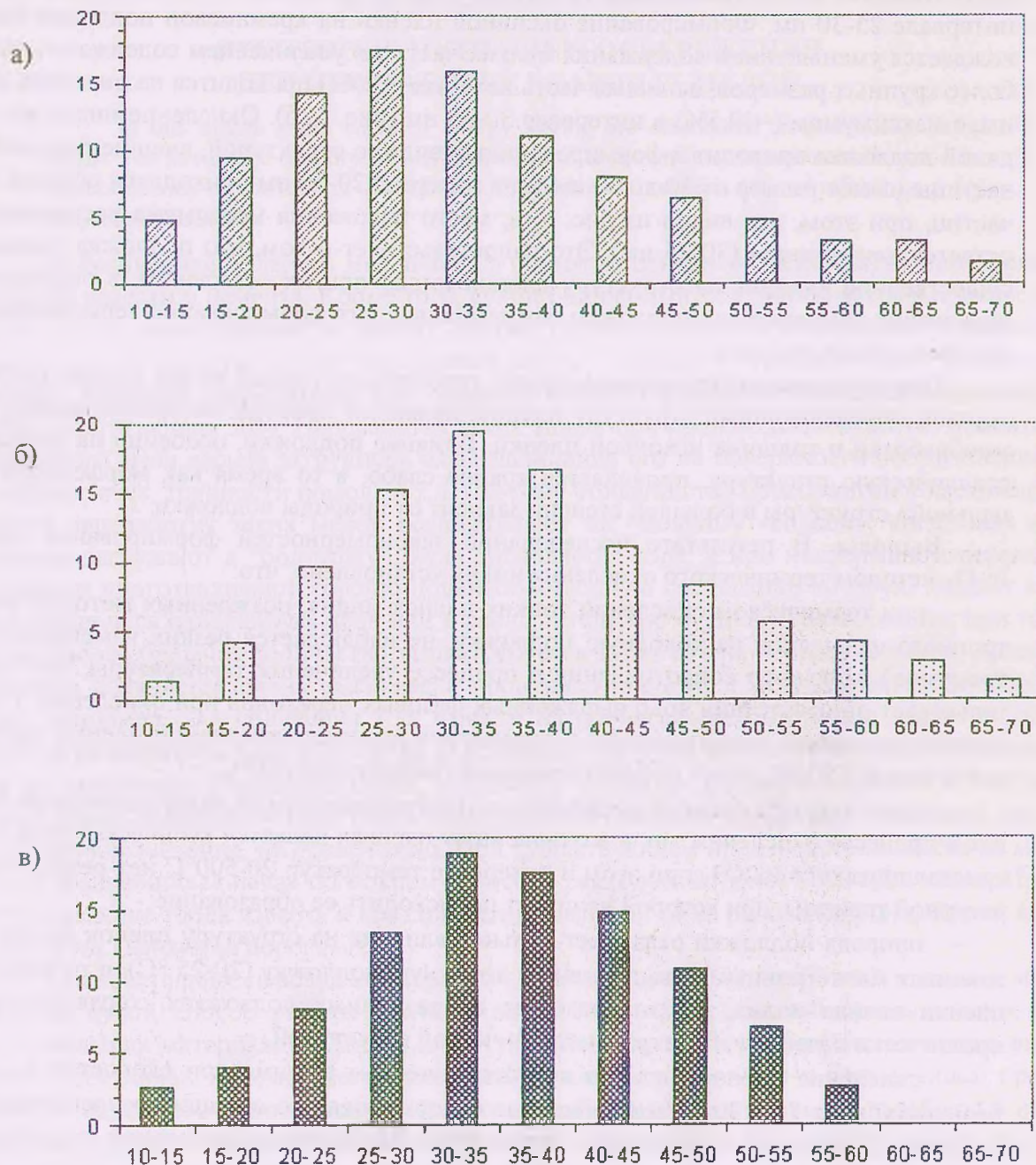


Рис. 5. Гистограммы распределения размеров частиц пленок: а) In на кремнии; б) In₂O₃ на кремнии; в) In₂O₃ на слюде

Обращает на себя внимание тот факт, что после окисления на обоих типах подложек пленки имели практически одинаковую микрокристаллическую структуру, в то время как исходные пленки очень сильно отличались. Пленки индия, осажденные на слюду, не имели зернистой структуры, а пленки индия, осажденные на кремний, харак-

теризовались выраженной зернистой структурой. Как видно из гистограмм распределения размеров (рис. 5, а), частицы характеризовались размером от 10 до 70 нм, основная часть (порядка 80%) приходилась на интервал от 15 до 50 нм, с максимумом (~18%) в интервале 25-30 нм. Формирование оксидной пленки на кремниевой подложке сопровождается уменьшением содержания мелких частиц и увеличением содержания частиц более крупных размеров, основная часть которых (~80%) приходится на диапазон 20-55 нм, с максимумом (~19,5%) в интервале 30-35 нм (рис. 5, б). Окисление индия на слюдяной подложке приводит к формированию оксида со структурой, внешне похожей, но частицы имеют размер от 10 до 60 нм, а на интервал 20-55 нм приходится порядка 90% частиц, при этом, как видно из рис. 5, в, место положения максимума распределения остается неизменным (30-35 нм). Это свидетельствует о том, что подложка оказывает существенное влияние на структуру пленок индия при их осаждении, в особенности при низких температурах подложки, когда происходит формирование термодинамически неустойчивых слоев.

При образовании термодинамически устойчивого оксида индия основными факторами, определяющими структуру пленок, являются природа материала, режим термообработки и толщина исходной пленки. Влияние подложки, особенно на мелкокристаллическую структуру, проявляется крайне слабо, в то время как морфология «капельной» структуры в большей степени зависит от природы подложки.

Выводы. В результате исследований закономерностей формирования пленок In_2O_3 методом термического окисления индия установлено, что:

- при термическом окислении тонких пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления на холодную подложку, не наблюдается резких изменений (экстремумов) удельного сопротивления в процессе увеличения температуры, что свидетельствует об отсутствии ярко выраженных фазовых переходов при окислении. Стабилизация удельного сопротивления и параметров решетки окисляемой пленки происходит в течение 50-60 минут после достижения температуры 500°C;
- единственной электронографически идентифицируемой кристаллической фазой как в процессе окисления, так и в окисленных пленках является кубическая фаза поликристаллического In_2O_3 , при этом в интервале температур 20-500°C нет резкой температурной границы, при которой начинается ее образование;
- природа подложки оказывает сильное влияние на структуру пленок индия, осажденных магнетронным напылением на холодную подложку (20-25 °C), в то время как пленки оксида индия, сформированные на различных подложках, характеризуются практически одинаковой микрокристаллической структурой;
- окисление пленок индия в неизотермическом режиме при скоростях подъема температуры от 5 до 30 °C/мин приводит к формированию сплошного пленочного оксидного покрытия с «капельной» структурой. Морфология капельной структуры в большой степени определяется природой подложки.