

УДК 546.814+539.235

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

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК In_2O_3

AES and ESCA methods have investigated thin films of indium oxide prepared by thermal oxidation of indium.

Тонкие полупроводниковые пленки обычно имеют электрофизические свойства, которые существенно отличаются от свойств объемных образцов из аналогичного материала. Это в большой степени связано с влиянием как поверхности, так и границы раздела между пленкой и подложкой на структурные и электрофизические свойства пленок. По этой причине для адекватного описания свойств тонких пленок и прогнозирования их поведения при дальнейшем функционировании необходимо комплексное изучение химического состава объема и поверхности пленок с учетом влияния электронных состояний элементов на их свойства.

Целью настоящей работы являлось изучение химического состава и электронных состояний элементов в пленках оксида индия, полученных методом магнетронного напыления индия с последующим термическим окислением.

Методика эксперимента. Пленки In_2O_3 были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе металлического индия с последующим термическим окислением осажденной пленки. Напыление пленок индия осуществляли на установке ВУП-5М. В качестве газа-травителя использовали аргон, давление которого в процессе напыления составляло $\sim 0,1$ -1 Па. В качестве катода использовали мишень металлического индия марки «чда». Распыление мишени осуществлялось при ускоряющем напряжении 0,5 кВ, ток разряда составлял 0,15 А.

После осаждения пленки металлического индия окисляли в муфельной электропечи сопротивления лабораторной СНОЛ-1,6 в неизотермическом режиме: нагрев до температуры 500°C в течение 40 минут и отжиг в изотермическом режиме при 500°C в течение 60 минут (температуру и время окисления подбирали экспериментально).

Элементный состав поверхности пленок In_2O_3 изучался методом оже-электронной спектроскопии с использованием электронного сканирующего оже-спектрометра РНІ-660 (Perkin Elmer). Запись спектра осуществляли в дифференциальном виде в интервале кинетических энергий оже-электронов от 40 до 1000 эВ с шагом сканирования 0,1 эВ. Возбуждение электронных оболочек атомов производилось первичным электронным пучком с энергией 2000 эВ (угол падения $\sim 3^\circ$). Локальность анализа по глубине составляла ~ 3 нм, площадь сканирования ~ 1 мм². Распределение элементного состава по глубине исследовали путем распыления слоев пленки ионами Ag^+ с энергией 3,5 кэВ с периодической регистрацией оже-электронов $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -перехода для углерода, $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -перехода для кислорода и $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ -перехода для индия.

Количественный анализ проводили по методу чистых стандартов, в котором интенсивность токов оже-электронов корректируется на коэффициент относительной оже-чувствительности спектрометра [1,2].

Химический состав и состояние элементов поверхности пленок In_2O_3 исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием электронного спектрометра ЭС-2401. Запись спектра осуществляли путем регистрации фотоэлектронов в интервале энергий от 0 до 1170 эВ с шагом сканирования 0,1 эВ. В каче-

стве первичного рентгеновского излучения использовали $K\alpha$ -линию Mg с энергией 1250 эВ (угол падения $\sim 45^\circ$). Локальность анализа по глубине составляла ~ 3 нм, по площади $\sim 0,25$ см². Количественный расчет элементного состава поверхности пленок In_2O_3 по относительным интенсивностям фотоэлектронных линий индия, кислорода и углерода осуществляли с учетом относительных сечений фотоионизации [1,2].

Результаты и их обсуждение. Для изучения химического состава поверхности пленок In_2O_3 и распределения элементного состава по глубине использовали метод оже-электронной спектроскопии (ОЭС). С целью исключения эффекта зарядки поверхности анализируемой пленки в качестве подложек использовали монокристаллический кремний с низким удельным сопротивлением и слюду со сформированной системой планарных токоъемных контактов.

Идентификацию пиков в спектре вторичных электронов осуществляли путем сравнения измеряемых кинетических энергий с энергиями оже-пиков различных элементов, приведенных в справочной литературе. Спектры представлены в дифференциальном виде, за энергетическое положение пика принимали положение минимума отрицательного высокоэнергетического отклонения.

Для определения химического состояния индия и кислорода в оксидной пленке производили сравнительный анализ энергий связи соответствующих оже-линий индия и кислорода до и после образования оксида.

На рис 1, а представлены оже-электронные спектры индия и кислорода до образования оксида. Для пика индия наблюдается наличие $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ -дублета с энергиями $E_{кин} = 404$ эВ ($In M_5N_{4,5}N_{4,5}$) и $E_{кин} = 410$ эВ ($In M_4N_{4,5}N_{4,5}$), характерного для переходных 4d-металлов, обусловленного расщеплением M_4 и M_5 (3d-оболочки). Оже-электронный спектр индия также характеризуется наличием ряда спектральных линий более низкой интенсивности с энергиями 298, 305, 344, 380, 392, 424 и 432 эВ, соответствующих оже-переходам с более низкой вероятностью. Для оже-спектра кислорода преобладающим является переход $KL_{23}L_{23}$ с энергией $E_{кин} = 503$ эВ при наличии еще двух оже-линий с энергиями 468 и 483 эВ.

Оже-электронные спектры поверхности пленки In_2O_3 , сформированной на подложке из кремния, изображен на рис 1, б. Окисление индия при формировании оксидной пленки приводит к существенному видоизменению оже-электронных спектров индия и кислорода. Наблюдается химический сдвиг энергетического положения пика на 5 эВ для $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ -линии ($E_{кин} = 399$ эВ) и 4 эВ для $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ -линии ($E_{кин} = 406$ эВ) в сторону более низких кинетических энергий, а также увеличивается энергетическое расщепление оже-линий в дублете с 6 до 7 эВ. Кроме того, происходит перераспределение интенсивностей оже-переходов с M_4 и M_5 уровней. Если до окисления индия более интенсивной являлась $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ оже-линия, то после окисления большей интенсивностью характеризуется $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ -линия. Окисление индиевой пленки также приводит к химическому сдвигу энергетического положения оже-переходов индия с более низкой интенсивностью в сторону более низких энергий на 4-6 эВ для переходов с энергиями 294, 300, 418, 426 эВ и на 1 эВ для перехода с энергией 343 эВ. В оксидной пленке наблюдается исчезновение оже-линий с энергиями 380 и 392 эВ, характерных для индия в неокисленном состоянии.

Для линии $KL_{23}L_{23}$ оже-пика кислорода в оксидной пленке наблюдается энергетический сдвиг в сторону более высоких кинетических энергий на 8 эВ ($E_{кин} = 511$ эВ). Аналогичным по величине и направлению энергетическим сдви-

гом ($\Delta E=8$ эВ) характеризуются оже-линии кислорода с более низкой интенсивностью ($E_{кин}=476$ и $E_{кин}=491$ эВ).

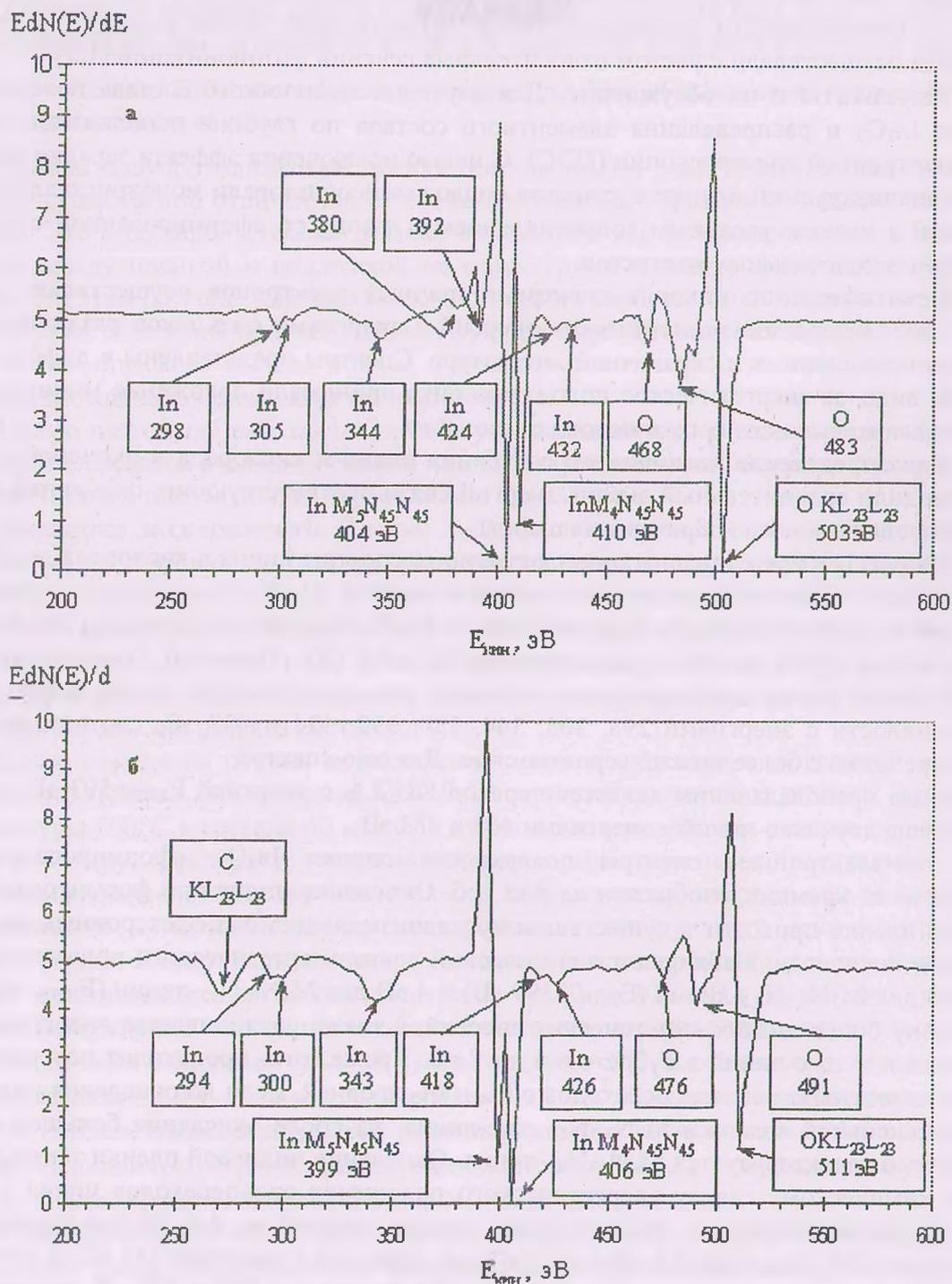


Рис. 1. Оже-электронные спектры индия и кислорода до образования оксида (а) и поверхности пленки In_2O_3 (подложка Si) (б)

Химический сдвиг оже-линий индия и кислорода, соответствующих эмиссии электронов с остовных уровней индия и кислорода, связан с изменением электростатического потенциала внутренних оболочек при увеличении или уменьшении вблизи атома плотности заряда валентных электронов. Энергетическое направление сдвига оже-линий в результате формирования пленки In_2O_3 можно объяснить следующим образом: кислород, в силу большей электроотрицательности, смещает на себя плотность валентных электронов индия, в результате чего на ядре атома индия наблюдается частично нескомпенсированный положительный заряд, вследствие которого возрастает энергия связи электронов на внутренних оболочках атома индия, что сопровождается уменьшением кинетической энергии данных электронов в случае оже-эмиссии из атома, в то время как кислороду свойственна обратная данному явлению картина, которая приводит, наоборот, к уменьшению энергии связи электронов на остовных уровнях и, как следствие, к увеличению кинетической энергии оже-электронов, покидающих атом кислорода.

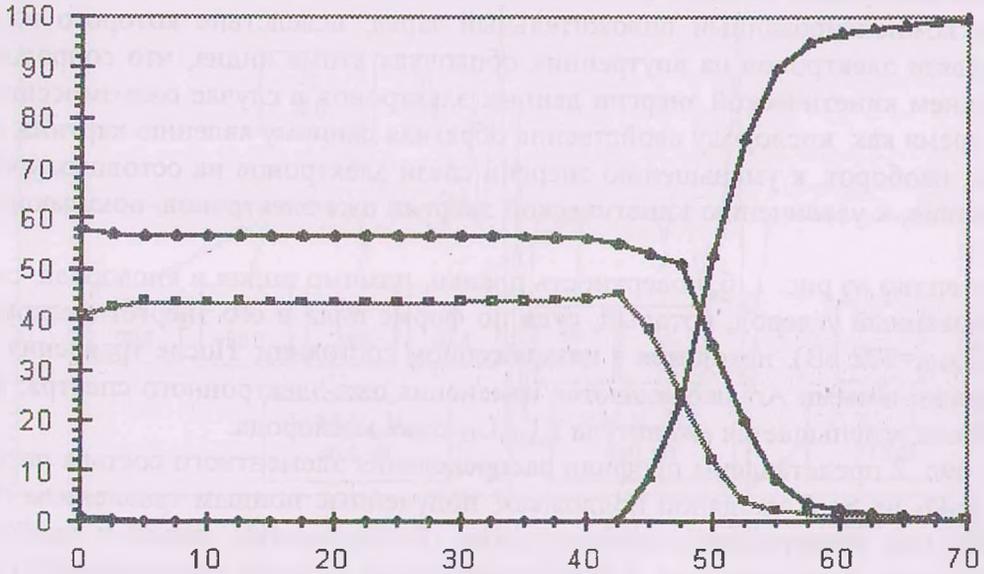
Как видно из рис. 1, б, поверхность пленки, помимо индия и кислорода, содержит адсорбированный углерод, который, судя по форме пика и его энергетическому положению ($E_{\text{кин}}=272$ эВ), находится в незаряженном состоянии. После травления поверхности пленки ионами Ag^+ наблюдаются изменения оже-электронного спектра: исчезает пик углерода, уменьшается амплитуда $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -пика кислорода.

На рис. 2 представлены профили распределения элементного состава по толщине пленки In_2O_3 на Si и слюдяной подложках, полученные ионным травлением пленки с периодической регистрацией оже-электронов. Распределение индия и кислорода по толщине пленки неравномерно: в приповерхностной области, определяемой глубиной выхода оже-электрона (~5 нм) коэффициент стехиометрии составляет 1,41 на кремниевой и 1,48 на слюдяной подложке, но по мере стравливания пленки он начинает уменьшаться на обоих типах подложек и уже при распылении поверхности на глубину 5-10 нм коэффициент стехиометрии составляет 1,31, после чего существенно не изменяется и лишь у самой подложки уменьшается до 1,27. Следует отметить, что содержание кислорода на поверхности пленки может оказаться несколько заниженным, по сравнению с реальным, из-за возможного частичного распыления поверхности и десорбции части адсорбированного кислорода при бомбардировке высокоэнергетическими первичными электронами, а в объеме – за счет преимущественной потери кислорода при ионном распылении пленки.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) применялась для изучения качественного и количественного элементного состава и химического состояния элементов поверхности и приповерхностных слоев пленок In_2O_3 на глубину до 5 нм. Определение состава осуществляли по энергиям связи фотоэлектронных линий элементов. Оценку химического состояния элементов производили по величине энергетического сдвига остовных уровней элементов вследствие наличия химических связей. Многократное сканирование фотоэлектронного спектра в областях энергий связи, соответствующих фотоэлектронным линиям элементов, позволило более точно установить энергетическое положение фотоэлектронных пиков.

Помимо основных элементов – индия и кислорода, на поверхности пленки содержится углерод. Энергия связи фотоэлектронной линии C 1s составляла 285 эВ, что соответствует углероду, связанному только с углеродом и/или с водородом, для которого, независимо от типа гибридизации, энергия связи C 1s равна 285 эВ. Наличие химической связи углерода с кислородом маловероятно, т.к. в данном случае химический

сдвиг фотоэлектронной линии составил бы примерно 1,5 эВ, в расчете на одну связь С-О, в сторону увеличения энергии связи, и это бы отразилось на спектре. Наличие химического соединения углерода и индия также маловероятно, т.к. в данном случае энергия связи С 1s находилась бы в интервале 282÷283 эВ. Наиболее вероятно, что основное количество присутствующего на поверхности пленок In_2O_3 углерода обусловлено наличием пыли органического происхождения.



С, ат. %

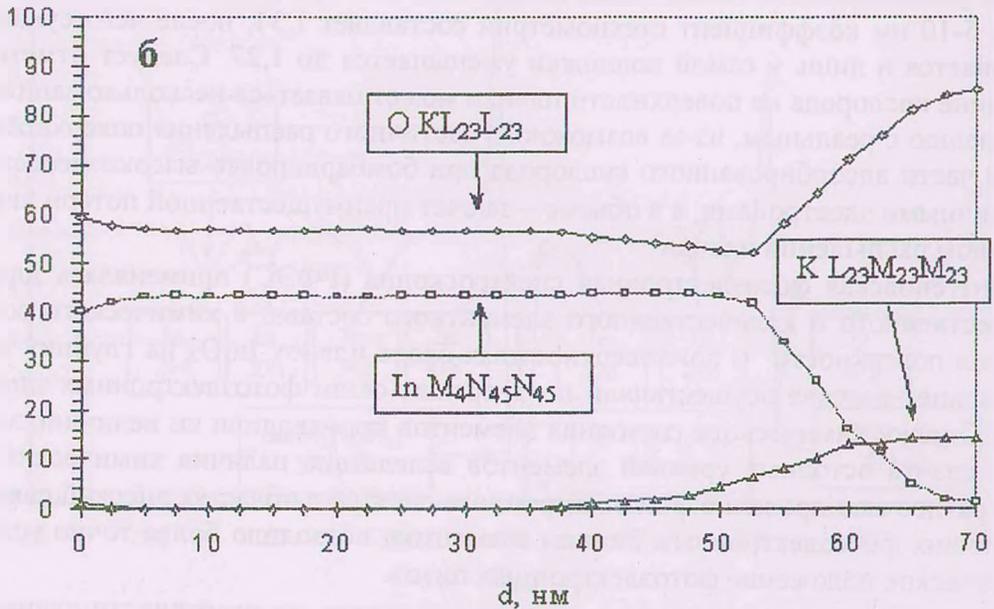


Рис. 2. Распределение элементного состава по толщине пленки In_2O_3 по данным ОЭС: а - подложка кремний, б - подложка слюда

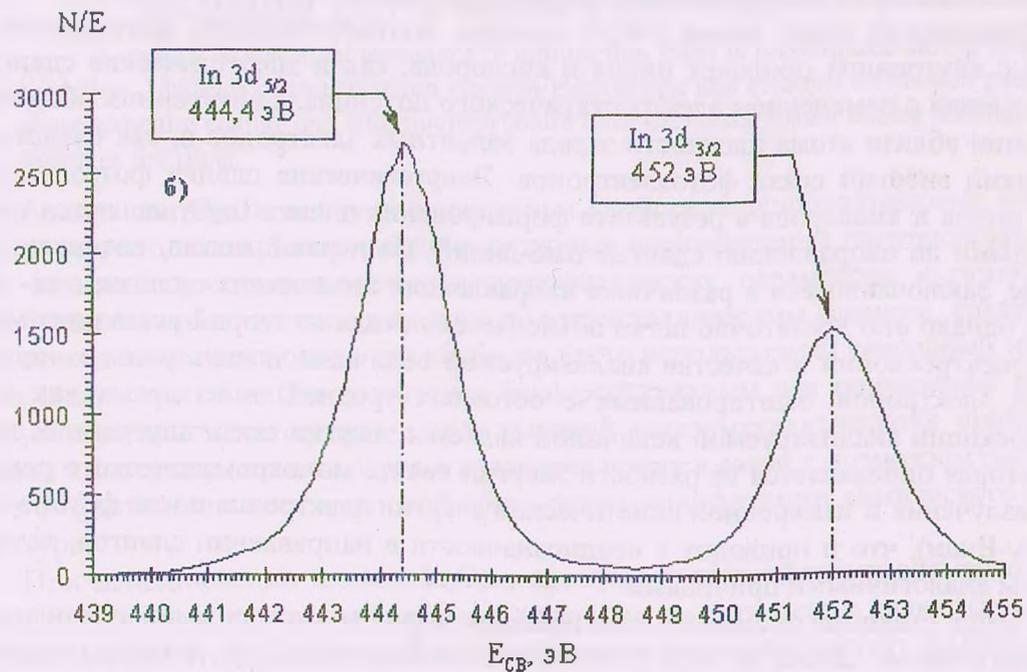
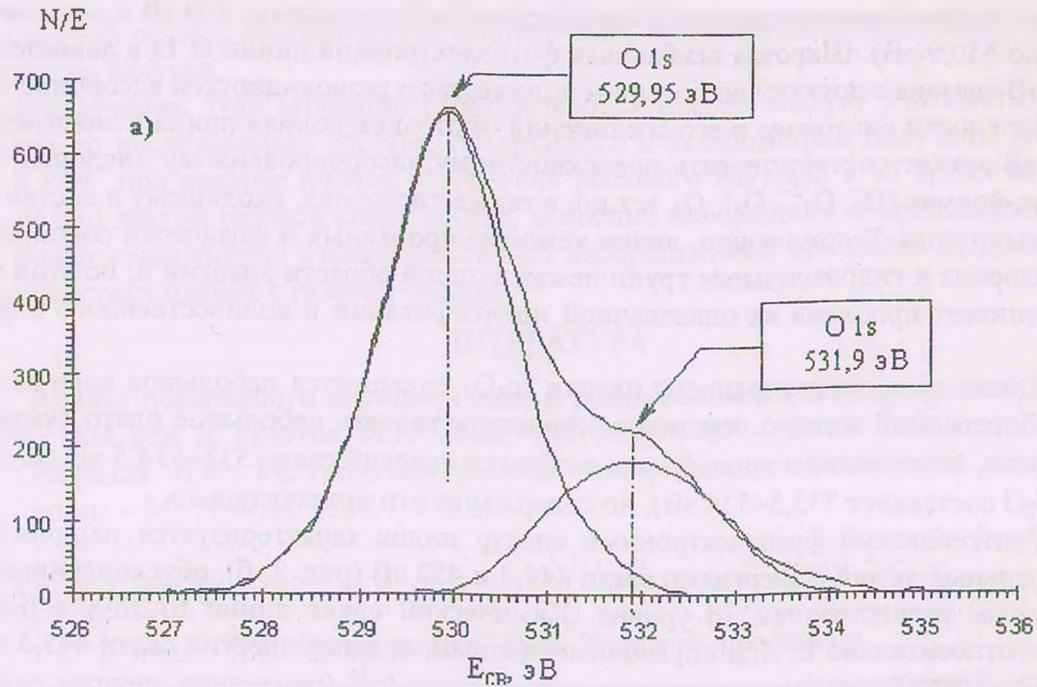


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры кислорода (а) и индия (б) на поверхности пленки In_2O_3

На рис. 3, а представлена фотоэлектронная линия O 1s кислорода. Пик кислорода имеет ярко выраженную асимметрию, свидетельствующую о наличии перекрывающихся пиков, отличающихся по энергии, форме и интенсивности, с энергиями связи 529,95 эВ и 531,9 эВ. Фотоэлектронная линия с $E_{CB}=529,95 \text{ эВ}$ имеет большую интенсивность и соответствует решеточному кислороду в состоянии O^{2-} (по справочным данным,

средняя энергия связи кислорода в соединении In_2O_3 составляет 530 эВ и изменяется от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая огибающая фотоэлектронной линии O 1s в диапазоне 531-534,5 эВ связана с достаточно большим количеством разновидностей адсорбированного на поверхности кислорода и его соединений. Фотоэлектронная линия с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать поверхностному адсорбированному кислороду в различных формах (O^- , O_2^{2-} , O_2^- , O_2 и т.д.), а также кислороду, входящему в состав гидроксильных групп. К сожалению, линии хемосорбированных и физически сорбированного кислорода и гидроксильных групп лежат в одной области энергий и, по этой причине, возникает проблема их однозначной идентификации и количественного определения.

Кроме того, на поверхности пленки In_2O_3 содержится небольшое количество хемосорбированной воды, о чем может свидетельствовать небольшое плато суммарного РФЭ пика, выступающего над фоном в области энергий связи 533÷534,5 эВ ($E_{\text{св}}$ для O 1s в H_2O составляет 533,5÷534 эВ), но содержание это незначительно.

Рентгеновский фотоэлектронный спектр индия характеризуется наличием двух спектральных линий с энергиями связи 444,4 и 452 эВ (рис. 3, б), обусловленных мультиплетным расщеплением 3d уровня. Химический сдвиг линии In 3d_{5/2} в оксидной пленке относительно In^0 (по справочным данным, средняя энергия связи 443,5 эВ) составляет +0,9 эВ, что можно отнести к состоянию In^{3+} (изменение энергии связи при окислении In в In_2O_3 , по справочным данным, составляет +0,8-1,2 эВ) [1,2].

Химический сдвиг линий РФЭС спектра, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних оболочек индия и кислорода, как и энергетические сдвиги оже-линий, связан с изменением электростатического потенциала внутренних оболочек при изменении вблизи атома плотности заряда валентных электронов и, как следствие, изменениями энергий связи фотоэлектронов. Энергетические сдвиги фотоэлектронных линий индия и кислорода в результате формирования пленки In_2O_3 являются противоположными по направлению сдвигам оже-линий. На первый взгляд, возникает противоречие, заключающееся в различных направлениях химических сдвигов оже- и РФЭ-линий, однако оно достаточно легко объясняется исходя из теорий указанных методов: в оже-спектроскопии в качестве анализируемой величины используется кинетическая энергия электронов, эмитированных с остовных уровней, в то время как в РФЭ-спектроскопии анализируемой величиной является энергия связи внутренних электронов, которая определяется из разности энергии кванта монохроматического рентгеновского излучения и измеренной кинетической энергии электронов после фотоионизации ($E_{\text{св}}=h\nu-E_{\text{кин}}$), что и приводит к неоднозначности в направлении сдвигов, хотя они и вызваны аналогичными причинами.

Расчет стехиометрического соотношения индия и кислорода по интенсивностям фотоэлектронных линий In 3d_{5/2} ($I=2691$) и O 1s ($E_{\text{св}}=529,95$ эВ, $I=660$) и относительным сечениям фотоионизации при Mg K α (1254 эВ) возбуждении ($S(\text{In } 3d_{5/2})=13,2$; $S(\text{O } 1s)=2,85$) показывает стехиометрическое соотношение элементов: $X=1,13$. Коэффициент стехиометрии, рассчитанный по суммарной интенсивности двух фотоэлектронных линий кислорода ($\Sigma I_{\text{O}1s}=840$), составляет 1,45, что согласуется со значением, полученным методом ОЭС. Отношение интенсивности линии O 1s с энергией связи 531,9 эВ к суммарной интенсивности двух фотоэлектронных линий кислорода показывает, что ~22 % кислорода в поверхностном слое пленки In_2O_3 находится в адсорбированном состоянии или входит в состав гидроксильных групп и характеризуется достаточно боль-

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-