

УДК541.49+544.72

А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ И ЗАВИСИМОСТЬ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ

Методом химического осаждения из газовой фазы стимулированного низкотемпературной плазмой β -дикетоната индия получены покрытия оксида индия на стеклянных, сапфировых и кремниевых подложках. Анализ методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что в результате этого образуются регулярные nanoостровные структуры, морфология и пространственное размещение которых определяет температурную зависимость электропроводимости и оптического пропускания. Изучены также зависимости электрофизических и оптических свойств от условий осаждения. Отмечена перспективность применения тонких пленок и nanoостровных структур оксида индия для современных нанотехнологических целей.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время оксид индия (III) является основой большинства электропроводящих пленок, электродов фотопроводящих элементов, топливных элементов и т.п. Электропроводящие пленки на основе In_2O_3 обладают уникальными оптическими свойствами. Получение наноразмерных частиц, наноструктурированных и непрерывных пленок из оксида индия имеет большое значение для микроэлектроники благодаря широкому спектру полезных свойств (нелинейно-оптические эффекты, высокая каталитическая эффективность, реактивность и др.).

Физические свойства тонких пленок находятся в прямой зависимости от наноморфологии осадков, которая, в свою очередь, определяется свойствами прекурсора (летучестью, механизмом термического разложения, кинетическими параметрами и др.) и режимами осаждения.

Для синтеза оксидных пленок в качестве исходных реагентов нами были использованы ацетилацетонат и трифторацетилацетонат индия. Выбор базировался на результатах дериватографических и масс-спектрометрических исследований, а также учете возможностей установки плазмохимического низкотемпературного синтеза пленочных покрытий Плазма 600-ТМ. Условия синтеза на данной установке следующие: температура испарения и сублимации реагентов не должна превышать 170°C (обусловлено конструктивными особенностями установки); исходные реагенты должны иметь сравнительно высокое давление на-

сыщенных паров. Как было установлено ранее, одним из вариантов фрагментационного распада β -дикетонатных соединений являются фрагменты типа $\text{M}-\text{O}$, что способствует прохождению синтеза оксидных пленок в процессе плазмохимического осаждения. Синтез исходных β -дикетонатов индия осуществляли по методикам [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Осаждение PACVD проводили на установке Плазма 600-ТМ. Плазменный низкотемпературный разряд мощностью $0.2\text{--}0.7$ кВт и частотой 13.5 МГц возбуждали емкостным способом при давлении в рабочей камере $40\text{--}266$ Па ($0.3\text{--}2$ Торр). В качестве плазмообразующего газа при синтезе оксидных пленок применяли аргон. Исходный реагент загружали в кварцевую ампулу испарителя с калиброванным отверстием. Использование ампул с различным диаметром выходного отверстия (от 0.2 до 1.2 мм), а также управление скоростью потока газа-носителя и температурой испарения позволяло контролировать поступление исходного реагента в зону осаждения.

Для исключения осаждения прекурсора на пути от испарителя до подложки этот объем нагревали до температуры, превышающей температуру его испарения, но меньшей, чем температура деструкции. Для нагрева подложек использовали резистивный нагреватель, температуру контролировали с помощью термопары с точностью до 1°C . Нагреватель и термопара были защищены от воздействия плазмы экраном из алюминиевой фольги. Пленки оксидов осаждали на различные под-

© А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, Н. Мурафа, А.А. Роговцов, Я. Шубрт, 2011

ложки — сапфир, кремний, кварц. Перед началом процесса осаждения подложки подвергали плазмохимической очистке при $W_p=700$ Вт и давлении 0.3 Торр в атмосфере аргона.

Технические данные и конструкция установки плазмохимического осаждения влияют на параметры технологического процесса, что, в свою очередь, определяет физические характеристики пленок. При установлении оптимальных технологических параметров (мощность плазменного разряда, давление в камере, температура подложки) процесса осаждения оксидных пленок в качестве основных показателей качества пленок принимали их структурные характеристики и удельное электросопротивление.

Концентрацию реагентов контролировали по величине давления в рабочей камере. Поскольку ее размеры довольно большие (длина 300 мм, диаметр 200 мм), то для достижения удовлетворительной скорости роста возникла необходимость увеличения концентрации реагентов в непосредственной близости от подложек. С этой целью подачу реагентов в зону осаждения осуществляли по кварцевой трубке, длину которой определяли в зависимости от технологических условий нанесения пленок (120—170 мм). В процессе прохождения по кварцевой трубке реагенты находились в зоне плазменного разряда, что способствовало их переводу в реакционно-способное возбужденное состояние.

В процессе получения пленок оксида индия в качестве плазмообразующего реагента и газа-носителя использовали аргон. Давление в зоне реакции меняли в пределах 0.3—1.0 Торр, мощность плазменного разряда составляла 200—700 Вт, температура под-

ложки — не более 220 °С, расход газа-носителя — 20—100 мл/мин.

Полученные образцы пленок исследовали с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Использовали комбинированный прибор SEM PHILIPS XL 30 CP, находящийся в Институте неорганической химии Чешской академии наук. Режим сканирования позволял однозначно судить об элементном составе тех или иных наноструктур, наблюдаемых в выделенном окне.

Детали строения наноструктур, образуемых в процессе осаждения, исследовали просвечивающим электронным микроскопом высокого разрешения HRTEM (Институт неорганической химии Чешской академии наук). Образцы готовили согласно стандартным методикам. Оже-спектроскопический прибор JAMP-105 применяли для экспресс-оценки элементного состава получаемых покрытий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Оже-спектроскопический анализ химического состава пленок показал, что они как на кремниевых, так и на ди-

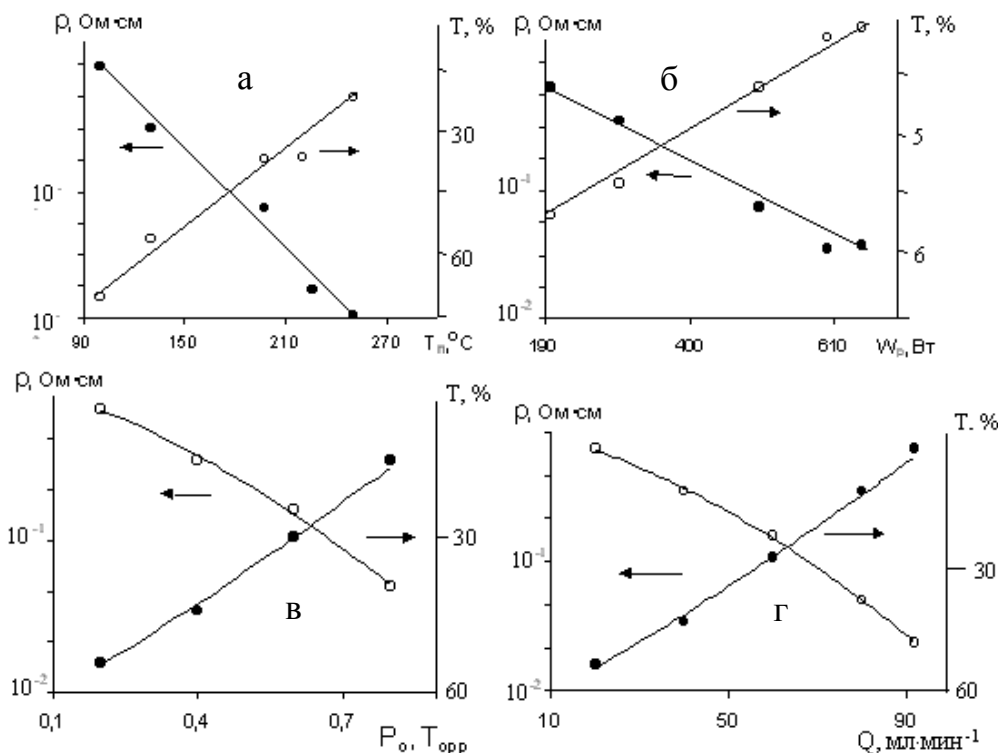


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления и коэффициента оптического пропускания пленок оксида индия от температуры подложки (а), мощности плазмы (б), давления в рабочей камере (в), потока газа-носителя (г). $W_p=300$ Вт (а,г); $P_o=0.6$ Торр (а,б,г); $T_n=200$ °С (б-г); $W_p=200$ Вт, $Q=60$ мл·мин⁻¹ (в).

электрических подложках (сапфир, кварц), имеют стехиометрический состав In_2O_3 .

На рис. 1 приведены зависимости электросопротивления и оптического пропускания от параметров режима осаждения. Объяснить такие зависимости можно, опираясь на данные о строении и морфологии осадков.

EDX-анализ распределения элементного состава в области подложки [3] показывает, что осадок имеет явно выраженную nanoостровную структуру, поскольку K -пик кремния — наиболее интенсивный и составляет около трети суммарной энергетической дисперсии во всей области, выделенной для наблюдения. Соотношение интенсивностей, отвечающих содержанию индия и кислорода, соответствует стехиометрическому в кристалле In_2O_3 .

Основная nanoостровная структура — сфероидная. На рис. 2. показано, что на поверхности подложки сфероподобные структуры случайно распределены по поверхности субстрата. Размер (диаметр) сфероподобных частиц, очевидно, изменяется по закону нормального распределения. Анализ распределения частиц по размеру показывает, что чаще всего встречаются сфероидные частицы диаметром 75 нм. HR-TEM-изображение одной из таких частиц показано на рис. 3.

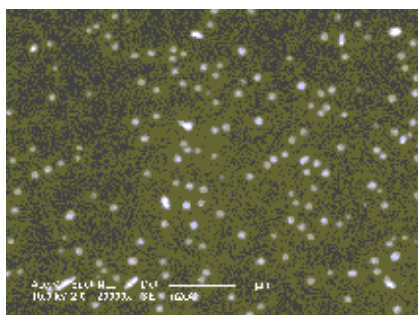


Рис. 2. SEM-изображение участка покрытия оксидом индия при малом разрешении.

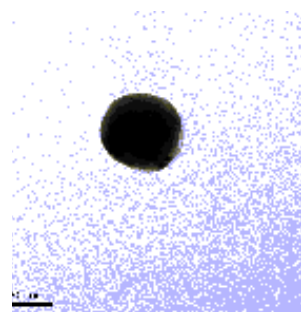


Рис. 3. HRTEM-изображение сфероидной частицы на поверхности кремниевой подложки.

Исследование сфероидных частиц разного размера методом HRTEM показывает, что все они имеют почти идеальную сферическую поверхность на 3/4 всего объема частицы и только менее 1/4 деформировано, что, видимо, объясняется сопряжением сфероидной частицы с гнездом зародыша первоначального роста. Изучение сфероидных частиц HRTEM при более высоком разрешении показывает, что увеличение их диаметра происхо-

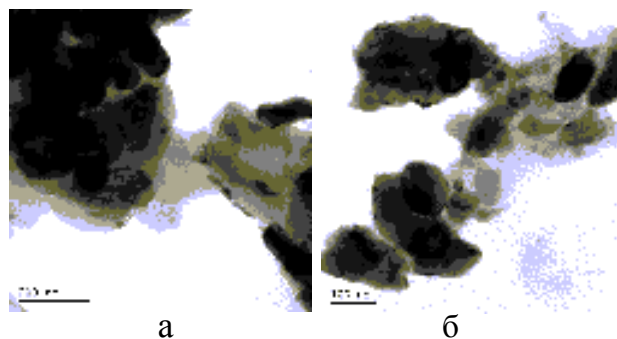


Рис. 4. Сопряжение nanoагрегатов с помощью аморфных мостиков $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$ (а); объединение nanoагрегатов (б).

дит путем последовательного наращивания сплошной кубической решетки In_2O_3 .

Кроме сфероидных частиц, на SEM-изображении просматриваются частицы несимметричной формы (рис. 2). На рис. 4, а приведено HRTEM-изображение таких частиц. Оказалось, что этот nanoобъект представляет собой сопряжение агрегатов nanoструктур — сфероидных, овальных и фрактально-аморфных, причем соединительной nanoструктурой является фрактально-аморфная.

На рис. 4, б показан пример объединения nanoагрегатов различных размеров. На этом и на других HRTEM-изображениях nanoагрегатов можно наблюдать сросшиеся nanoостровные структуры, форма которых происходит от первоначально сфероидных nanoостровных структур, связанных между собой мостиком In_2O_3 . Видны также и сфероидные включения различного размера (большинство диаметром 75 нм), которые наблюдаются только через просвечивающую аморфную фазу.

Формирование nanoагрегатов, как следует из анализа всех HRTEM-изображений, является следующим этапом эволюции nanoструктур после зародышеобразования и осаждения сфероидных nanoостровов. Гомогенная кристаллизация является энергетически наиболее выгодной и в процессе осаждения кислородсодержащие фрагменты, образованные в результате фрагментации прекурсора, связываются с массивами, образующимися из таких же фрагментов, диффундируя через аморфный слой. В результате этого формируется резкая граница между фазами (рис. 5, а).

Возможно образование зародышей на кристаллической nanoструктуре и рост новой структуры

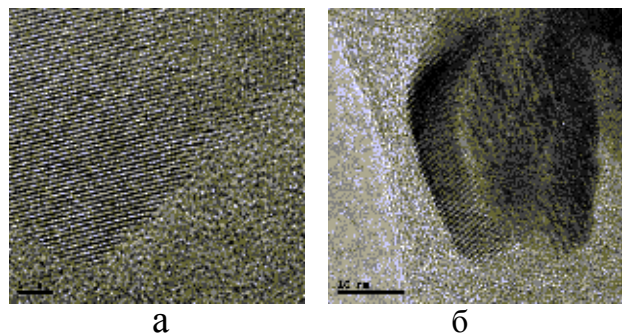


Рис. 5. Граница между нанокристаллической (In_2O_3) и фрактально-аморфной ($\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$) частями наноструктур: *a* — граница кристаллической и аморфной фазы; *б* — разделение трех фаз.

в процессе гомогенной кристаллизации (рис. 5, б).

ВЫВОДЫ. Тонкие пленки оксида (оксикарбида) индия, получаемые из газовой фазы β -дикетонатов индия в условиях высокочастотной низкотемпературной плазмы, представляют собой объединение наноагрегатов, состоящих из нанокристаллических островных структур In_2O_3 , связанных между собой аморфной соединительной массой фрактальной структуры $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$.

Формирование наноагрегатов начинается с образования зародышей, частиц In_2O_3 , связанных с решеткой подложки или дислокацией/дефектом, стохастически распределенных на поверхности подложки. В дальнейшем к этим частицам присоединяются фрагменты развала молекулы β -дикетонатов, содержащих атомы индия и кислорода, в результате чего происходит гомогенная нанокристаллизация с образованием сплошных сфероидных (с минимумом поверхностной энергии) частиц. Размер (диаметр) сфероидных частиц изменяется по статистическому закону нормального распределения. Максимум приходится на частицы размером 75 нм.

Неравномерность распределения этих частиц по поверхности подложки приводит к тому, что в местах скопления сфероидов, когда расстояние между ними становится меньше их диаметра, образуется гомогенная кристаллическая структура In_2O_3 , соединяющая два или более сфероида с образованием связного нанокристалла произвольной формы. Фрактальные структуры состава $\text{In}_k\text{C}_l\text{O}_m$ имеют меньшую по сравнению со стехиометрической

структурой In_2O_3 энергию связи и поэтому группируются на поверхности нанокристалла. Соседние нанокристаллы вместе с аморфной оболочкой образуют наноагрегат, в состав которого могут войти также сфероидные частицы, оказавшиеся между ними в зоне перекрывания аморфной оболочки.

Увеличение температуры подложки, мощности плазмы, давления в рабочей камере, потока газа-носителя приводит к росту числа и размеров образуемых в результате осаждения объединенных наноагрегатов. В результате происходит увеличение эффективного сечения проводящей фазы и поверхности подложки, закрытой наноагрегатами, что и объясняет установленные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента оптического пропускания пленок, полученных плазмохимическим методом от режимов их синтеза.

РЕЗЮМЕ. Методом хімічного осадження з газової фази стимульованого низькотемпературною плазмою β -дикетонату індію отримані покриття оксиду індію на скляних і кремнієвих підкладках. Аналіз методами скануючої електронної мікроскопії та електронної мікроскопії високої роздільної здатності показує, що в результаті цього утворюються регулярні наноострівні структури, морфологія і просторове розміщення яких визначає температурну залежність електропровідності та оптичного пропускання. Вивчено залежності електрофізичних і оптичних властивостей від умов осадження.

SUMMARY. The method of chemical vapor deposition stimulated by low-temperature plasma β -diketonates of indium obtained indium oxide coating on glass and silicon substrates. Analysis of scanning electron microscopy and electron microscopy, high resolution shows that as a result of the formation of regular nano-island structure, morphology and spatial distribution of which determines the temperature dependence of electrical conductivity and optical transmission. We study the dependence of the electrical and optical properties of the deposition conditions. The promising applications of thin films and nano-island structures of indium oxide for modern nanotechnology purposes are signified.

1. Fernelius W.C., Bryant B.E. // Inorg. Syn. -1957. -5. -P. 105—113.
2. Fay R.C., Piper T.S. // J. Emer. Soc. -1963. -P. 500—504.
3. Герасимчук А.І., Желєзнова Л.І., Мазуренко Є.А. та ін. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 6. -С. 73—77.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии
Чешской академии наук, Прага

Поступила 29.09.2010