

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СЛОЖНЫХ  
ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И НИОБИЯН. Н. Афонин<sup>2</sup>, В. А. Логачева<sup>1</sup>, А. Н. Лукин<sup>1</sup>, Д. М. Прибытков<sup>1</sup>,  
Ю. С. Шрамченко<sup>2</sup>, А. М. Ховив<sup>1</sup><sup>1</sup> Воронежский государственный университет,<sup>2</sup> Воронежский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 12.07.2008 г.

**Аннотация.** На подложках монокристаллического кремния и кварца синтезированы пленки сложного оксида состава  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Образцы получали магнетронным осаждением ниобия, последующим термоокисидированием и модифицированием оксида ниобия  $\text{NbO}_2$  оловом путем отжига пленочной системы  $\text{Sn-NbO}_2$  в вакууме и в потоке кислорода при  $T=773$  К. Методом РОР определены концентрационные распределения компонентов в пленке, свидетельствующие о диффузионном проникновении олова в пленку оксида ниобия в процессе вакуумного отжига. Методами РЭМ и АСМ установлено, что с увеличением температуры отжига происходит укрупнение кристаллитов при неизменно гладкой поверхности пленки со значением шероховатости  $\sim 10$  нм. Пленка оксида ниобия оптически более прозрачна, чем пленка после вакуумного отжига системы  $\text{Sn-NbO}_2$ , и менее прозрачна, чем пленка сложного оксида  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , полученная в ходе последующего термоокисидирования. Определены значения энергий прямых переходов: 4.02 эВ для пленки  $\text{NbO}_2$  и 4.19 эВ для пленки на основе оксида ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  гексагональной модификации и сложного оксида состава  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

**Ключевые слова:** подложки монокристаллического кремния и кварца, прозрачные оксидные пленки, магнетронное осаждение, вакуумный отжиг, метод резерфордского обратного рассеяния, концентрационные распределения компонентов, адсорбционная спектроскопия.

**Abstract.** Difficult oxide structure films  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  onto monocrystal silicon and quartz substrates were synthesized. Samples were prepared by dc magnetron sputtering of niobium films, further thermal oxidation of obtained Nb/Si systems and modification of niobium oxide  $\text{NbO}_2$  by stannum. The  $\text{Sn-NbO}_2$  film systems obtained were annealed in a vacuum and a oxygen flux at a temperature of 773 K. Concentration distributions of components in a film was determined by the Reserford back scattering (RBS) — method. The data of this method testify about of diffusion penetration of stannum into a niobium oxide film in the course of vacuum annealing. By the methods of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) is established, that increasing of the annealing temperature promote enlargement of crystallites at constantly smooth surface of a film with value of a roughness  $\sim 10$  nm. The niobium oxide film by optical is more transparent, than the film obtained after annealing in a vacuum of the systems  $\text{Sn-NbO}_2$ , and is less transparent, than a film of difficult oxide structure  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , received during the subsequent thermal oxidation. Energy values of direct transitions were obtained. For a film  $\text{NbO}_2$  this value is 4.02 eV and 4.19 eV for a film based on niobium oxide  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal modification and difficult oxide structure  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

**Keywords:** monocrystal silicon and quartz substrates, transparency oxide films, dc magnetron sputtering, vacuum annealing, Reserford back scattering, concentration distributions of components, adsorption spectroscopy.

## ВВЕДЕНИЕ

Пленки оксидов ниобия находят широкое применение благодаря своим электрохромным, газочувствительным и оптическим свойствам [1—5]. Оксиды ниобия получают разными физическими и химическими методами: золь-гель методом [4,

6], магнетронным осаждением в среде кислорода или аргона [1—7]. В рассматриваемых способах получения оксидные пленки разной стехиометрии формируются непосредственно в процессе осаждения. Для достижения необходимого качества покрытий часто после осаждения следует отжиг, в процессе которого структура пленок меняется от аморфной до кристаллической, происходят фазовые превращения, изменяется шероховатость по-

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., Лукин А. Н., Прибытков Д. М., Шрамченко Ю. С., Ховив А. М., 2008

верхности [6]. Кристаллизация приводит к изменению оптических свойств: наблюдается тенденция увеличения значений оптических констант, коэффициента преломления и энергии ширины запрещенной зоны  $E_g$  с ростом температуры отжига. В кристаллической форме (при 873 К) пленки обладают максимальным значением  $E_g = 3.9$  eV, соответствующим монокристаллам оксида ниобия [7]. Стехиометричные пленки  $Nb_2O_5$  с высоким коэффициентом отражения и низким оптическим поглощением были получены методом пульсирующего распыления радиальной мишени [5]. Легирование оксидов ниобия приводит к изменению оптических свойств, что показано в случае введения лития в оксид ниобия  $Nb_2O_5$  [4].

Синтез оксида ниобия в присутствии другого металла может привести к формированию сложных оксидов и изменению свойств исходной плёнки. Целью работы является изучение процесса формирования сложных оксидов в пленочной системе олово — оксид ниобия, полученной методом магнетронного осаждения, и влияния условий синтеза на структурные и оптические свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлические пленки на подложках монокристаллического кремния и кварца получали в вакуумной установке методом магнетронного осаждения [8]. Перед процессом осаждения вакуумная камера откачивалась диффузионным насосом до остаточного давления  $2.7 \cdot 10^{-3}$  Па. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении  $13.3 \cdot 10^{-2}$  Па, ток разряда составлял 0.7 А при напряжении разряда 430 В. Материалом катода служили мишени металлического ниобия и олова с содержанием примесей не более 0.01 ат. %. Толщина пленок задавалась временем осаждения.

Методика подготовки образцов предусматривала осаждение пленки ниобия толщиной до 150 нм, отжиг в потоке кислорода при  $T = 773$  К в течение 30 мин для образования оксида ниобия, и последующее осаждение пленки олова толщиной до 150 нм. Образцы подвергались фотонному отжигу в вакуумной установке с помощью галогенных ламп ЛГ — 220/1000 при температурах 773 К и 873 К. Термическое оксидирование осуществляли в потоке кислорода при температуре 773 К в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева.

Рентгенофазовый анализ полученных пленочных систем проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1 со временем экспозиции в каждой

точке 1 секунда на  $Cu-K\alpha$  излучении ( $\lambda = 1.54178$  Å). Во время съемки дифрактограмм пластины вращали вокруг нормали к отражающей поверхности для увеличения числа зерен, попадающих в отражающее положение. Межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  и интенсивности  $I$  (по максимуму и интегральные) дифракционных линий оценивали по специальным программам на ЭВМ. Полученные значения  $d_{hkl}$  сравнивали с данными из международной дифракционной базы данных JCPDS [9].

Микроструктуру и толщину пленок изучали на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6380 LV. Исследование морфологии поверхности пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47PRO. АСМ-изображения, полученные в полуконтактном режиме с использованием кантилевера NSG11S, позволили оценить шероховатость поверхности пленок, степень их упорядоченности и выявить зависимость размера и структуры зерна от условий формирования пленок.

Распределение элементов по глубине образцов исследовали методом резерфордского обратного рассеивания (РОР) [10, 11]. Спектральные исследования пленок, сформированных на кварцевых подложках, проводили с помощью спектрофотометра 2404 фирмы Shimadzu в интервале длин волн 200—900 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ дифрактограмм образцов, полученных отжигом в потоке кислорода при температуре 773 К, показал, что на основе пленки ниобия образуется оксид ниобия  $NbO_2$ . После осаждения олова на пленку оксида ниобия и вакуумного отжига при  $T = 773$  К в течение часа образования сложного оксида в системе олово-оксид ниобия не происходит, что подтверждают полученные методом РОР концентрационные распределения компонентов в образце, рис. 1. Они свидетельствуют о диффузионном проникновении олова в оксидную пленку ниобия толщиной ~100 нм в ходе вакуумного отжига. Соотношение концентраций ниобия и кислорода подтверждает образование стехиометрического оксида  $NbO_2$ ; на границе пленки с подложкой формируется слой диоксида кремния.

По данным РФА последующий окислительный отжиг при температуре 773 К приводит к образованию оксида ниобия  $Nb_2O_5$  гексагональной сингонии и появлению сложного оксида состава

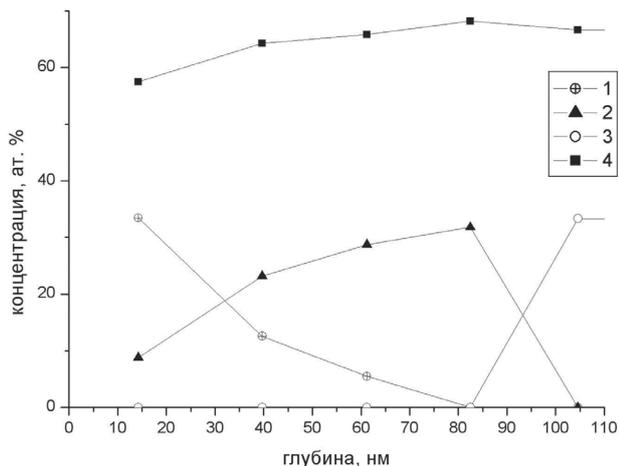


Рис. 1. Распределение концентрации компонентов по глубине образца, отожженного в вакууме при  $T = 773$  К,  $t = 30$  мин (метод POP). Точки соответствуют: 1 — Sn, 2 — Nb, 3 — Si, 4 — O

$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (рис. 2 а). Степень кристалличности пленок в процессе отжига возрастает, происходит укрупнение зерен, что подтверждается данными растровой электронной микроскопии, (рис. 2 б).

АСМ-изображения поверхности пленок после вакуумного отжига при  $T = 773$  К структуры Sn/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /Si представлены на рис. 3 а, б, в. Формируемая в течение часа пленка имеет гладкую поверхность со средним значением шероховатости  $\approx 11$  нм. По данным АСМ для этой структуры характерны зерна размером порядка 20—50 нм, высотой

(Z) от 30 нм до 90 нм (рис. 3 б), распределение высот по Z представлены на гистограмме рис. 3 в. Самая высокая плотность (500) принадлежит зернам с размерами по высоте 40—50 нм. Увеличение температуры отжига до 873 К сопровождается укрупнением зерен до 200 нм со средним значением шероховатости  $\sim 10$  нм, причем наибольшая плотность принадлежит зернам высотой  $\sim 37$  нм, рис. 4 а, б, в. Таким образом, с увеличением температуры отжига происходит укрупнение кристаллитов при неизменно гладкой поверхности пленки, о чем свидетельствует низкое значение шероховатости.

При исследовании оптических свойств формируемых пленок были получены спектры пропускания, представленные на рис. 5. На них видна как область пропускания, так и область поглощения (при длине волны менее 340 нм). Край полосы поглощения имеет резкий характер, обусловленный собственным поглощением материала. Для исходных пленок оксида ниобия прозрачность составила 68% на длине волны 500 нм. После осаждения олова и проведения вакуумного отжига системы Sn-NbO<sub>2</sub> прозрачность пленки уменьшается до 49%, а после ее последующего термоокисления — увеличивается до 72%, превысив исходный уровень.

По результатам измерения пропускания построена зависимость оптической плотности  $D$  от энергии квантов с использованием формулы

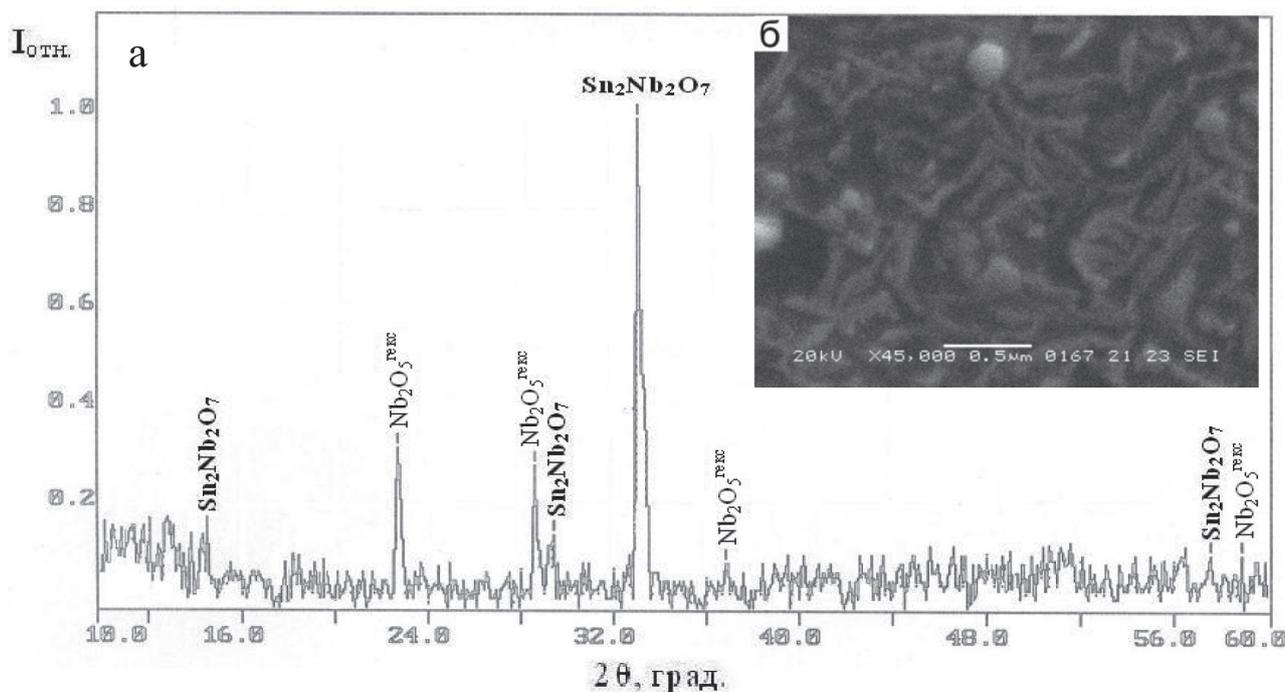


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и микрофотография поверхности (б) системы Sn-NbO<sub>2</sub> после окисления при температуре  $T = 773$  К

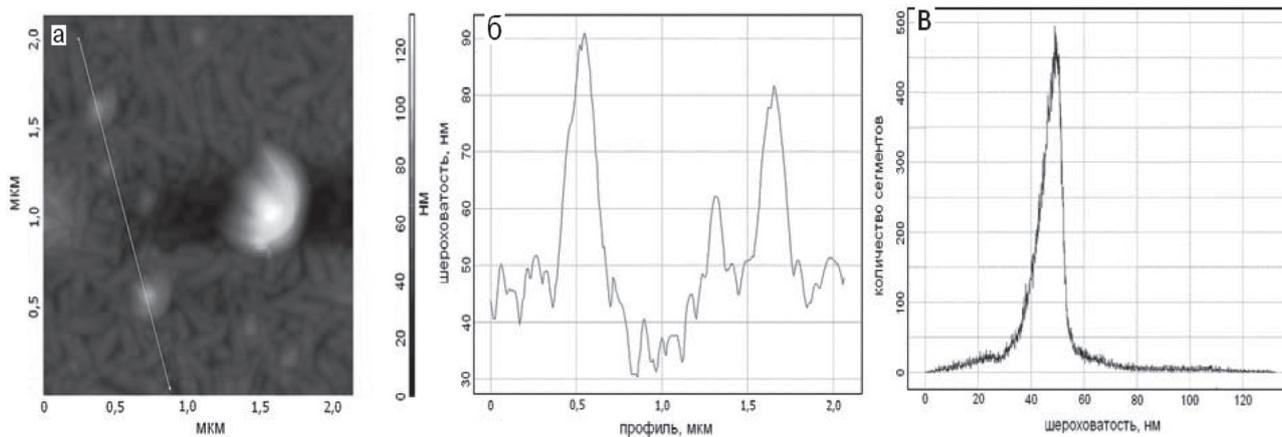


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> системы Sn-NbO<sub>2</sub> после вакуумного отжига при  $T = 773$  К: *a* — поверхность пленок; *б* — сечение рельефа поверхности; *в* — гистограмма плотности распределения значений высоты ( $Z$ ) для всего изображения

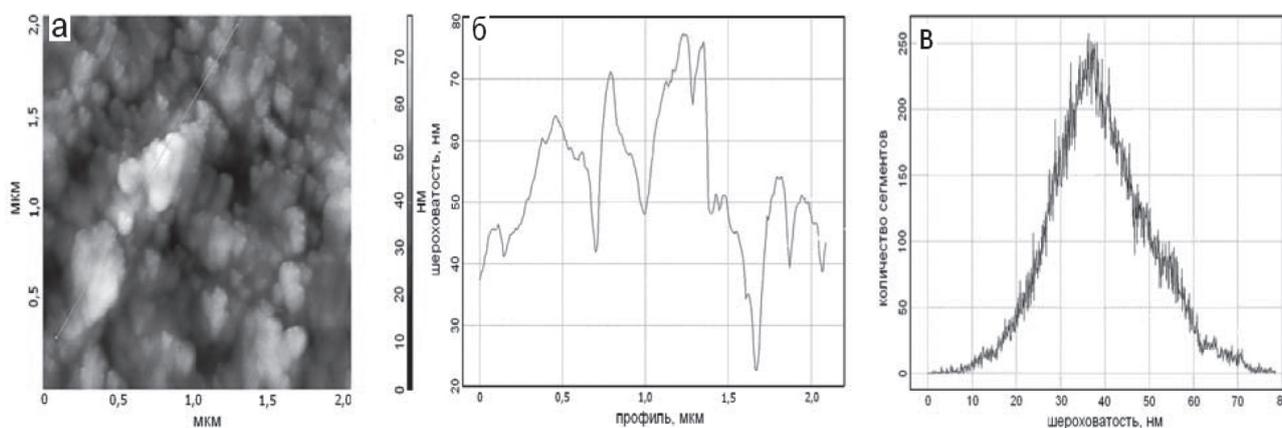


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> системы Sn-NbO<sub>2</sub> после вакуумного отжига при  $T = 873$  К: *a* — поверхность пленок; *б* — сечение рельефа поверхности; *в* — гистограмма плотности распределения значений высоты ( $Z$ ) для всего изображения

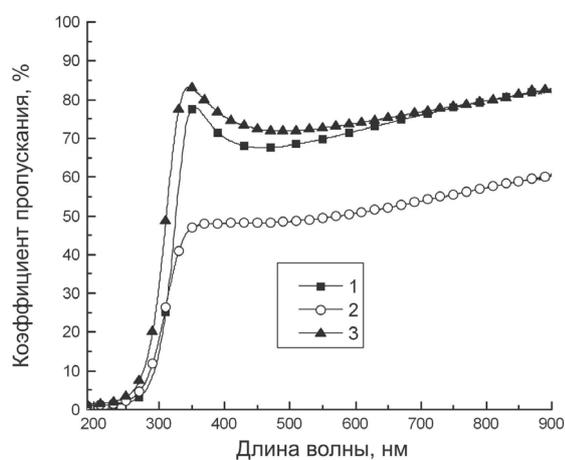


Рис. 5. Спектры пропускания пленок. Точки соответствуют: 1 — исходной пленке оксида ниобия NbO<sub>2</sub>, 2 — плёнке, образованной в ходе вакуумного отжига системы Sn-NbO<sub>2</sub>, 3 — плёнке, образованной в ходе последующего термоокисления

Ламберта-Бугера ( $t = \exp(-D)$ ) (рис. 6). На спектрах поглощения наблюдается резкий край, расположенный при энергии квантов выше 4 эВ. Для анализа механизма поглощения использовалось соотношение

$$D = A(h\nu - E_g)^n/h\nu,$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от правил отбора, определяемых симметрией начального и конечного состояний,  $E_g$  — энергия оптических переходов [12]. Показатель степени  $n$  зависит от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение. Для прямых оптических переходов, разрешенных правилами отбора в центре зоны Бриллюэна ( $k=0$ ),  $n = 1/2$ , для непрямых оптических переходов (с участием фонона), разрешенных правилами отбора в точке  $k = 0$ ,  $n = 2$  [13]. Таким образом, для определения типа

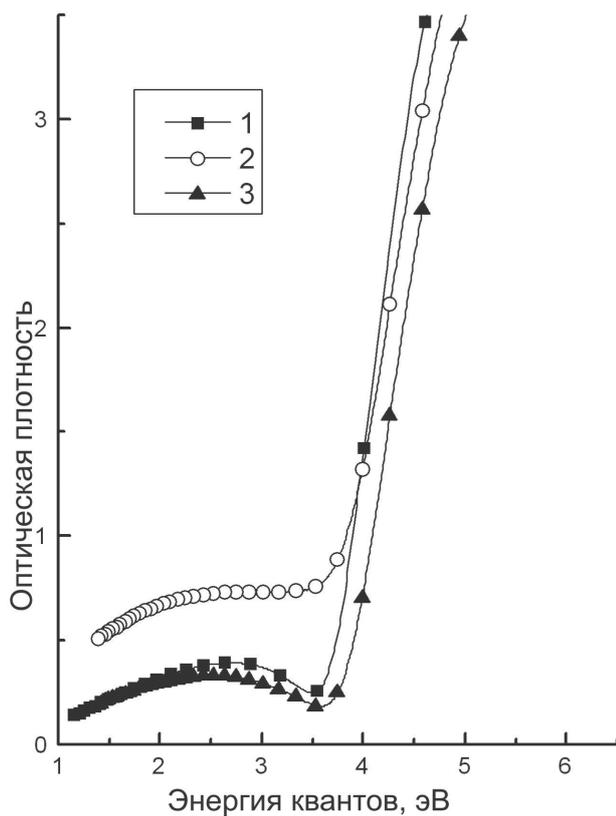


Рис. 6. Спектры поглощения пленок. Точки соответствуют: 1 — пленке оксида ниобия  $\text{NbO}_2$ , 2 — плёнке, образованной в ходе вакуумного отжига системы  $\text{Sn-NbO}_2$ , 3 — плёнке, образованной в ходе последующего термоокислирования

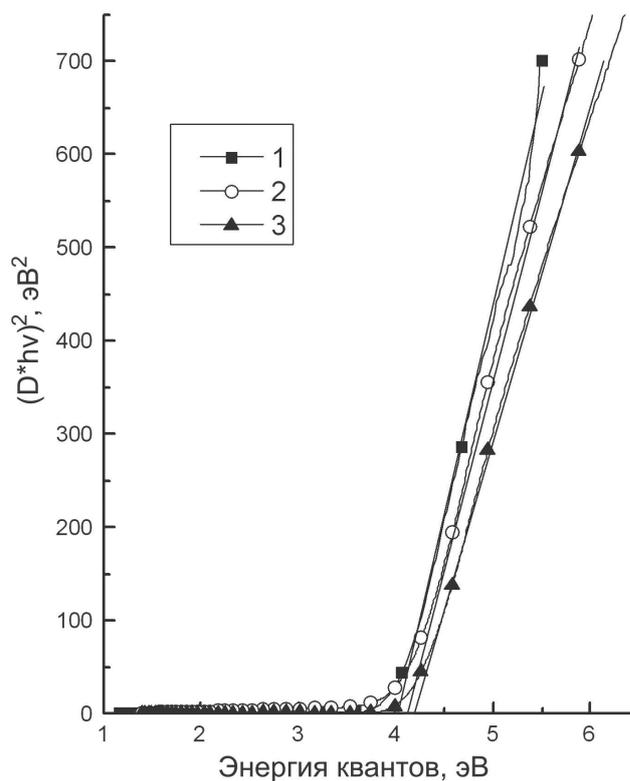


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от энергии фотона в координатах  $(D \cdot hv)^2$  от  $hv$ . Точки соответствуют: 1 — исходной пленке оксида ниобия  $\text{NbO}_2$ , 2 — плёнке, образованной в ходе вакуумного отжига системы  $\text{Sn-NbO}_2$ , 3 — плёнке, образованной в ходе последующего термоокислирования

перехода и его энергии нужно построить степенную зависимость  $(D \cdot hv)^{1/n}$  от энергии квантов и, выбрав достаточно большой линейный участок, экстраполировать его к нулевому значению  $(D \cdot hv)^{1/n}$ . Тогда точка пересечения экстраполяционной прямой с осью энергий будет соответствовать энергии оптического перехода [12].

На рис. 7 представлены зависимости величины  $(D \cdot hv)^2$  от энергии квантов. Все спектры содержат линейные участки, экстраполяция которых к нулю позволила определить энергию прямого перехода, соответствующую ширине запрещенной зоны  $E_{gd}$ . Ее значения для оксидов, полученных в результате вакуумного и последующего окислительного отжига при  $T = 773 \text{ K}$  в сравнении с плёнкой исходного  $\text{NbO}_2$ , представлены в табл. 1. Значение  $E_{gd} = 4.02 \text{ эВ}$  для плёнки исходного термического  $\text{NbO}_2$  близко к значению для массивного образца оксида ниобия  $E_{gd} = 3.9 \text{ эВ}$  [14].

Различия в прозрачности полученных сложных оксидов с плёнкой исходного термического оксида

ниобия может быть обусловлено тем, что олово в плёнке после вакуумного отжига, присутствует как примесь, а в плёнке, полученной путём последующего термоокислирования, находится в химически связанном состоянии в составе оксида.

Таблица  
Значения энергий прямых переходов и коэффициента пропускания

Способ получения оксидной плёнки	$E_{gd}$ , эВ	Пропускание, % при $\lambda = 500 \text{ нм}$
Термоокислирование плёнки Nb на кварце	4.02	68
Вакуумный отжиг системы $\text{Sn-NbO}_2$	4.11	49
Термоокислирование после вакуумного отжига системы $\text{Sn-NbO}_2$	4.19	72

## ВЫВОДЫ

В ходе эксперимента на подложках монокристаллического кремния и кварца были синтезированы пленки сложного оксида путем отжига пленочной системы Sn-NbO<sub>2</sub>, полученной с помощью магнетронного осаждения в вакууме и отжига в потоке кислорода. Методами РЭМ и АСМ установлено, что пленка оксида, сформированная вакуумным отжигом системы Sn-NbO<sub>2</sub>, имеет мелкокристаллическую структуру. Увеличение температуры вакуумного отжига приводит к изменению морфологии поверхности, сопровождающемуся увеличением характерного размера зерен. Методом РФА установлено, что в ходе последующего термического оксидирования формируется пленка, состоящая из оксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> гексагональной модификации и сложного оксида состава Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Установлено, что оптические свойства синтезированных оксидных пленок в диапазоне длин волн от  $\lambda = 350$ —1100 нм определяются способом их получения. Пленка оксида NbO<sub>2</sub>, полученная термическим оксидированием пленки ниобия на кварце, оптически более прозрачна, чем пленка после вакуумного отжига системы Sn-NbO<sub>2</sub>, и менее прозрачна, чем пленка сложного оксида Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, полученная в ходе последующего термооксидирования. Таким образом, модифицирование пленки оксида ниобия оловом путем диффузии и термического оксидирования приводит к увеличению ее прозрачности.

*Авторы благодарят Л.А. Битюцкую за измерения методом АСМ и обсуждение полученных результатов.*

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-99003-р\_офи.*

---

*Афонин Николай Николаевич* — профессор, зав. кафедрой технической механики и технологического образования ВГПУ; тел.: (4732) 638-654, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Afonin Nikolay N.* — the professor, manager faculty of technical mechanics and technological education VSPU; tel.: (4732) 638654, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

*Логачева Вера Алексеевна* — с.н.с. кафедры общей химии ВГУ; тел.: (4732) 208-445; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

*Logacheva Vera A.* — the senior lecturer sub-faculty of general chemistry VSU; tel.: (4732) 208445; e-mail: logacheva@chem.vsu.ru

*Лукин Анатолий Николаевич* — доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ; тел.: (4732) 208-345

*Lukin Anatoly N.* — the senior lecturer of faculty of physics of a solid state and nanostructures VSU; tel.: (4732) 208-345

*Прибытков Дмитрий Михайлович* — с.н.с. кафедры общей химии ВГУ; тел.: (4732) 208-445; e-mail: kcmf@main.vsu.ru

*Pribytkov Dmitry M.* — the senior scientific collaborator sub-faculty of general chemistry VSU; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@main.vsu.ru

*Шрамченко Юрий Сергеевич* — аспирант кафедры технической механики и технологического образования ВГПУ; тел.: (4732) 253-409, e-mail: yuri\_shram@mail.ru

*Shramchenko Jury Sergeevich* — the post-graduate student of faculty of technical mechanics and technological education VSPU; tel.: (4732) 253409, e-mail: yuri\_shram@mail.ru

*Ховив Александр Михайлович* — профессор кафедры общей химии, первый проректор, проректор по научной работе ВГУ; тел.: (4732) 772633

*Khoviv Alexander M.* — the first pro-rector, the pro-rector on scientific work VSU, the professor of sub-faculty of the general chemistry VSU; tel.: (4732) 772633, e-mail: khoviv@main.vsu.ru