ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 732-735

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 732-735

УДК 621.383:537.221

ISSN 1729-4428

К.Ю. Крикун, Г.С. Хрипунов, Г.І. Копач, Н.А. Ковтун

Кристалічна структура, оптичні та електричні властивості плівок оксидів індію та олова

Національний технічний університет «Харківській політехнічний інститут»
21, вул. Фрунзе, Харків 61002, Україна E-mail: orcsin@gmail.com

В роботі представлено результати досліджень структурних, оптичних та електричних властивостей плівок оксидів індію та олова, отриманих методом нереактивного магнетронного напилення при температурі осадження 300 ^{o}C. Отримані прозори електроди мають критерій якості $4{,}7\cdot10^{-2}$ Ом$^{-1}$, який відповідає кращім світовим аналогам. Встановлено, що температура осадження визначає концентрацію кисню в шарах ITO.

Ключові слова: ITO, широкозонний вироджений напівпровідник, магнетрон, коефіцієнта прозорості, поверхневий електроопір, е.р.с. Холла.

Стаття поступила до редакції 28.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Сучасна оптоелектроніка не може обійтися без якісних прозорих електродів, які являють собою плівки широкозонних вироджених напівпровідників [1]. Такі електроди використовуються для виготовлення рідкокристалічних дисплеїв, сонячних батарей, фотодетекторів та інших пристроїв, в конструкції яких потрібен плівковий шар, який поєднує високий середній коефіцієнт прозорості у спектральному діапазоні (400-800) нм - $T_{400\text{-}800}$ та малий поверхневий електроопір - $R_{\square}$ [2]. Для інтегрального характеризування оптичних та електричних властивостей таких плівок використовують критерій якості $\Phi = T_{400\text{-}800}^{10} / R_{\square}$ [2]. Одним з найбільш перспективних матеріалів для створення економічної промислової технології виготовлення прозорих електродів є плівки оксидів індію та олова (ITO), отримані методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі [3]. Тому дослідження впливу режимів магнетронного розпилення на постійному струмі на параметри плівок ITO являються актуальними для сучасного плівкового матеріалознавства.

I. Експериментальна частина

У роботі шари ITO осаджувалися в вакуумній установці ВУП-5М на скляні підкладки К8 методом нереактивного магнетронного розпилення при постійному струмі. При цьому використовувалася мішень, яка містить 90 вес. % In_2O_3 та 10 вес. % SnO_2 Питома потужність магнетрону складала 0,14 Вт/см^2, що забезпечувало необхідну технологічну швидкість зростання плівки – 5 нм/хв при заданій довжині розрядного проміжку 70 мм. Початковий залишковий тиск у вакуумній камері складав $3\cdot10^{-7}$ Па, робочий тиск в процесі розпилення мішені – $1{,}5\cdot10^{-4}$ Па. Температура осадження варіювалась від 20 ^{o}C до 500 ^{o}C. Дослідження кристалічної структури отриманих плівок проводилися за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-5М, в кобальтовому (Co) випромінюванні з фокусуванням по методу Брегга-Брентано (θ-2θ) [4]. При проведенні досліджень оптичних властивостей шарів ITO у спектральному діапазоні (200-1100) нм використовувався спектрофотометр СФ-46. Товщина плівок визначалася шляхом аналітичної обробки спектрів пропускання [5]. Електричні властивості вимірювались чотирьохзондовим методом та методом е.р.с. Холла [6].

II. Експериментальні результати

Аналіз рентгенодифрактограм плівок ITO, отриманих методом магнетронного розпилення при різних температурах осадження (рис. 1) показав, що при температурах менш 100 ^{o}C отримані шари мають аморфну структуру, а при температурах більш 100 ^{o}C – кристалічну структуру стабільної кубічної модифікації. Про останнє однозначно засвідчує наявність відбиттів від плоскостей (221), (222), (400), (431), (440), (622) (рис. 1). При цьому теоретичне співвідношення інтенсивності між дифракційними максимумами [7] не дотримувалося, що свідчить о

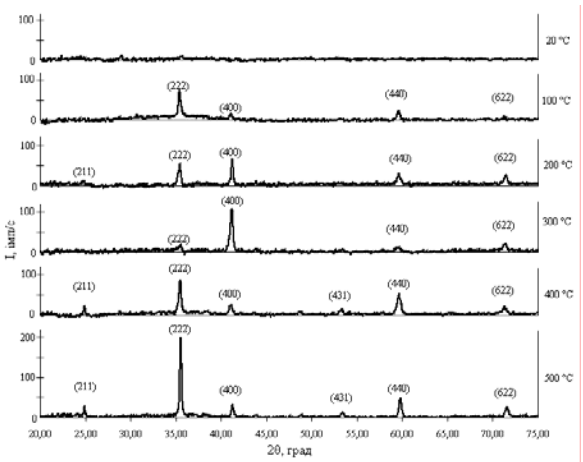

Рис. 1. Рентгенодифрактограми плівок ITO кобальтовому випромінюванні, отриманих мето магнетронного розпилення при різних температу підкладки.

переважній орієнтації плівок. Згідно [8], якісний індекс, який характеризує переважну орієнтацію плівок ITO, являє собою відношення двох найбільш інтенсивних дифракційних максимумів $I_{(222)}$ / $I_{(400)}$. Для фази In_20_3, яка не має переважної орієнтації, згідно з даними ASTM [8], $I_{(222)}$ / $I_{(400)} = 3,3$. Експериментально було встановлено, що при зростання температури до 300 °C в виготовлених плівках ITO збільшується ступень переважної орієнтації в напрямку <100>. Зростання температури більш 400 °C призводить до збільшення переважної орієнтації в напрямку <111> (табл. 1). Аналіз міжплощинних відстаней плоскостей (222) та (400) – d_{222} та d_{400} (табл. 1) свідчить, що ці параметри з зростанням температури осадження поводять себе не монотонно. При зростання температури до 300 °C d_{222} зменшується до 2,927 Å, а d_{400} навпаки зростає до 2,550 Å. Згідно [7] для фази In_2O_3 кубічної модифікації d_{222} та d_{400} складають 2,921 Å и 2,529 Å Подальше збільшення температури до 500 °C призводить до збільшення d_{222} та зменшення d_{400}. При температурі осадження 200 °C спостерігається максимальна півширина дифракційного максимуму (222), а мінімальна півширина дифракційного максимуму (400) спостерігається при температурі осадження 400 °C.

Були проведені дослідження електричних та оптичних властивостей осаджених плівок ITO (табл. 2). Встановлено, що зі зростанням температури осадження від T = 20 °C до T = 300 °C питомий електроопір шарів зменшується від $\rho = 1,76\cdot10^{-2}$ Ом/см до $\rho = 2,30\cdot10^{-4}$ Ом/см. Дослідження е.р.с. Холла свідчить про те, що спостережене зменшення питомого електроопору зумовлено зростанням в п'ять разів концентрації основних носіїв заряду та практично дворазовим зростанням рухливості основних носіїв заряду (табл. 2). Подальше зростання температури осадження до 500 °C призводить до збільшення питомого електроопору до $\rho=1,45\cdot10^{-3}$ Ом/см, що в першу чергу зумовлено відповідним зменшенням концентрації основних носіїв заряду. Дослідження оптичних властивостей плівок ITO (табл. 2) свідчить, що з зростанням температури осадження від T = 20 °C до T = 200 °C середній коефіцієнт прозорості в спектральному діапазоні (400-800) нм збільшується від $T_{400-800} = 0,90$ до $T_{400-800} = 0,96$. Подальше зростання температури осадження до 500 °C призводить до зменшення прозорості плівок ITO до $T_{400-800} = 0,88$. Розрахунок критерію якості свідчить, що максимальне значення цього параметру $\Phi = 4,7\cdot10^{-2}$ Ом$^{-1}$, яке досягається при температурі осадження 300 °C, відповідає світовим аналогам для цього виду магнетронного

Таблиця 1

Кристалічна структура плівок ITO

T, °C	t, нм	I_{222}/I_{400}	d_{222}, A	$\Delta2\theta_{(222)}$, град	d_{400}, A	$\Delta2\theta_{(400)}$, град
100	205	3,94	2,941	0,26	2,541	0,20
200	198	0,75	2,945	0,35	2,544	0,22
300	201	0,11	2,927	0,27	2,550	0,32
400	260	3,47	2,941	0,28	2,550	0,37
500	228	7,27	2,935	0,20	2,540	0,26

Таблиця 2

Електричні властивості плівок ITO

T, °C	t, нм	$T_{400-800}$	$R_{\square}$, Ом/□	$\rho\ 10^{-4}$, Ом/см	$n\ 10^{20}$, см$^{-3}$	μ, см^2/(В·с)	Φ, Ом$^{-1}$
20	219	0,90	8030,30	176	-	-	$4,4\cdot10^{-5}$
100	205	0,92	108,33	22,2	1,1	26,2	$4,0\cdot10^{-3}$
200	198	0,96	26,31	5,21	2,5	48,0	$2,5\cdot10^{-2}$
300	201	0,94	11,44	2,30	4,9	55,2	$4,7\cdot10^{-2}$
400	260	0,90	10,63	2,77	4,0	56,8	$3,3\cdot10^{-2}$
500	228	0,88	63,75	14,5	1,1	38,5	$4,3\cdot10^{-3}$

розпилення.

III. Обговорення результатів

Комплексні дослідження кристалічної структури, оптичних та електричних властивостей дозволило запропонувати структурні механізми впливу фізико-технологічних умов осадження плівок ІТО на їх оптичні та електричні властивості. При температурах осадження до 100 ^{o}C міграція атомів кисню та індію на поверхні підкладки недостатня для створення кристалічного шару. Формування аморфної структури призводить до інтенсивного дифузійного розсіювання світла та носіїв заряду, що обумовлює лімітування $T_{400\text{-}800}$ та низькі значення рухливості μ. Низька міграція атомів олова не спроможна забезпечити ефективне легування шарів ІТО при якому атоми олова повинні знаходитися в вузлах підгратки індію. Тому експериментально для таких шарів спостерігаються низькі значення концентрації основних носіїв заряду.

При температурі осадження 300 ^{o}C спостерігається максимальна орієнтація плівок ІТО в напрямку <100> та максимальна концентрація основних носіїв заряду. Згідно літературним даним [10, 11] переважне зростання плівок ІТО в напрямку <100> відбувається при дефіциті кисню, а в напрямку <111> – при його надлишку, що зумовлено співвідношенням між атомами кисню та індію у відповідних цим напрямкам кристалографічним площинам. Таким чином при температурі підкладки 300 ^{o}C осадження шарів відбувається при дефіциті кисню, що, вірогідно, зумовлено його частковим ревипаровуванням в процесі синтезу шару або формуванням окремої фази SnO_2 на границях зерен. При подальшому зростання температури осадження дефіцит кисню може компенсуватися його дифузією з скляної підкладки [9]. Згідно [10] висока електропровідність плівок ІТО пов'язана з двома фізичними механізмами: заміщенням індію оловом та наявністю вакансій кисню, яка генерує два вільних електрона. Таким чином дефіцит кисню, який обумовлює в шарах переважну орієнтації в напрямку <100> призводить до генерації вакансій кисню, що, з нашої точки зору, й забезпечує експериментальну спостережену максимальну концентрацію основних носіїв заряду. Дифузія кисню з підкладки при подальшому збільшенні температури осадження компенсує дефіцит кисню та обумовлює переважне зростання плівок ІТО в напрямку <111> і зменшення концентрації основних носіїв заряду. З дефіцитом та дифузією кисню може бути пов'язана й виявлена експериментально залежність середнього коефіцієнта прозорості плівок ІТО від температури осадження. Найбільше значення $T_{400\text{-}800}$, яке зафіксоване при температурі осадження 200 ^{o}C, відповідає як низькій концентрації вакансій, так і низькій концентрації міжвузельного кисню, оскільки такі структурні дефекти є центрами розсіювання світла. Оптимальне співвідношення між вакансіями та надлишковими атомами кисню також обумовлює формування при температурі осадження (300-400) ^{o}C максимальних значень рухливості основних носіїв заряду.

Окрім запропонованого фізичного механізму, зміна концентрації основних носіїв заряду при зміні температурі осадження може бути пов'язана з перерозподілом легуючої домішки, оскільки концентрація олова в шарах значне більша за концентрації основних носіїв заряду. Останнє говорить про те, що більша частина олова знаходиться не в вузлах індію, а на границях зерен та і міжвузлях. Тому температура підкладки, яка разом з кінетичною енергією атомів та іонів, що осаджуються, визначає міграційну рухливість атомів та іонів олова, спроможна впливати на розподіл олова в плівках ІТО і, відповідно, на концентрацію основних носіїв заряду. Згідно [11], іонний радіус Sn^{+4}, який складає 0,67 Å, менш ніж іонний радіус In^{+3}, який складає 0,92 Å. Таким чином, якщо олово заміщує індій у вузлах кристалічної гратки, то це не повинно призводити до збільшення міжплоскостних відстаней в плівках ІТО відносно фази In_2O_3. Якщо олово знаходиться на границях зерен, то й це не повинно впливати на значення d_{222} та d_{400}. В той же час, оскільки підгратка індію характеризується малими пустотами [11], то атоми та іони олово, які знаходиться в міжвузлях, призводять до збільшення d_{222} в d_{400}. В загальному випадку на значення d_{222} в d_{400} може впливати також те, що скляна підкладка та зростаюча не ній плівка ІТО мають різні температурні коефіцієнти термічного розширення (α). Для скла $\alpha_{стекло} = 9\cdot10^{-6}$ К, а для шарів ІТО $\alpha_{In2O3} = 10\cdot10^{-6}$ К. В відповідності до співвідношення $\Delta d/d = (\alpha_1\text{-}\alpha_2)\cdot\Delta T$ в порівнянні з теоретичними значеннями зміна міжплощинний відстаней плівок ІТО повинна скласти $\Delta d = 0{,}002$ Å, що нижче зафиксированного экспериментально. Таким чином різниця значень $\alpha_{стекло}$ і α_{In2O3} не може викликати спостережене експериментально збільшення d_{222} та d_{400}.

При температурі осадження 300 ^{o}C спостерігається максимальне відхилення значення d_{400} від табличних даних та максимальне наближення d_{222} до табличного значення. Це непрямим чином свідчить про те, що збільшення концентрації олова в вузлах підгратки індію відбувається в зернах орієнтованих в напрямку <111>, а в зернах орієнтованих в напрямку <100> збільшується концентрація олова в міжвузлях підгратки індію. Подальше зростання температури осадження, яке збільшує міграційну рухливість атомів та іонів олова в процесі синтезу шару ІТО, повинно інтенсифікувати описаний вище структурний механізм. Проте при температурах підкладки вище 300 ^{o}C концентрація основних носіїв заряду в досліджених плівках ІТО починає зменшуватися. Таким чином, перерозподіл легуючої домішки не є визначальним фізичним механізмом зміни електричних властивостей осаджених плівок ІТО при зміні температури осадження.

Висновки

При температурі осадження 300 ^{o}C були отримані прозорі електроди з критерієм якості $4{,}7\cdot10^{-2}$ Ом$^{-1}$, який відповідає світовим аналогам для цього виду магнетронного розпилення. Припускається, що температура осадження визначає концентрацію кисню в шарах ITO, що в свою чергу обумовлює напрямок переважної кристалографічної орієнтації плівок та співвідношення між вакансіями та надлишковими атомами кисню. Означене співвідношення визначальним чином пливає на концентрацію, рухливість основних носіїв заряду та середній коефіцієнт прозорості плівок ITO.

[1] M.A. Martinez, C. Gullien, C. Gutierrez, J. Herrero. Optimization of CdS-TCO bi-layers for their application as windows in photo-voltaic solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **43** (4), pp. 297-310 (1996).

[2] Ч, Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы.* Мир, М. 435 с. (1986).

[3] M. Venkatesan, S. Gee, U. Mitra. Indium tin oxide for metallization in microelectronic device // *Thin Solid Film*, **170**, pp. 151-162 (1989).

[4] *Структура и физические свойства твердого тела: Лабораторный практикум:* / О.Г. Алавердова, О.В. Аринкин, О.Ф. Богданова и др.; За ред. Л.С. Палатника. Высш. шк., К.: -311 с. 175 л. (1992).

[5] J.C. Manifacler, J Gaslot and J.P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film // *Journal of Phisics E: Scientific Instruments*, **9**, pp 1002-1004, (1976).

[6] Л.П. Павлов. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. Высш. шк. М. с. 239 (1987).

[7] JCPDS card N 06-0416.

[8] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh and K. Kazmerski. Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-space sublimation, and sputtering // *Journal Vacuum Science Technology*, **13 (** 6), pp. 2877-2883 (1995).

[9] C. Guillén, and J. Herrero. Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates // *Thin Solid Film*, **480-481**, pp 129-132 (2005).

[10] Ju-O Parka, Joon-Hyung Leea, Jeong-Joo Kima, Sang-Hee Choa, and Young Ki Cho. Crystallization of indium tin oxide thin films prepared by RF-magnetron sputtering without external heating // *Thin Solid Film*, **474** (1-2), pp 127-132 (2005).

[11] R.H. Tahar T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi. Tin doped indium oxide thin films: electrical properties // *Journal Applied Physics*, **83** (5), pp. 2631-2645 (1998).

K.Y. Krikun, G.S. Khripunov, G.I. Kopach, N.A. Kovtun

Crystalline Structure, Optical and Electrical Properties of Indium and Tin Oxides

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
21, Frunze Str., Kharkiv 61002, Ukrain E-mail: orcsin@gmail.com

The result of investigations of crystalline structure, optical and electrical properties of indium and tin oxides (ITO) films received by non-reactive magnetron sputtering method have been presented. At deposition temperature 300 ^{o}C transparent electrodes has been obtained. Such layers have the quality criterion $4.7\cdot10^{-2}$ Ohm^{-1}, that correspond the world analogs. It has been showed, that deposition temperature defines concentration oxygen in ITO layers.

Key words: ITO, wide-ban-gap semiconductor, magnetron, transmission coefficient, sheet resistance, Hall electromotive force.