

Влияние ионно-лучевой обработки в процессе реактивного высокочастотного магнетронного распыления на концентрацию и подвижность носителей заряда в пленках ITO

© П.Н. Крылов[¶], Р.М. Закирова, И.В. Федотова

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 7 ноября 2013 г. Принята к печати 28 ноября 2013 г.)

Показано, что ионная обработка в процессе получения пленок ITO реактивным высокочастотным магнетронным распылением способствует уменьшению сопротивления пленок даже при комнатной температуре. Исследовано изменение значений холловской подвижности и концентрации носителей заряда в зависимости от температуры конденсации и тока ионной обработки. Уменьшение сопротивления происходит преимущественно за счет увеличения концентрации основных носителей заряда. Предполагается, что изменение концентрации носителей заряда связано с дефектами $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i^{\prime})^x$.

1. Введение

Благодаря уникальному сочетанию оптической прозрачности и высокой электропроводности ITO (оксид индия, легированный оловом) представляет практический интерес в таких областях, как сенсорная электроника, оптоэлектроника, солнечная энергетика и др.

Для получения пленок ITO используют различные технологии: золь-гель метод, пиролиз, суспензии, магнетронное и термическое испарение. Свойства прозрачных проводящих пленок чувствительны к методам их получения. Во многих случаях для получения низкого сопротивления и высокой прозрачности пленок ITO требуются высокие температуры. В случае осаждения прозрачных проводящих пленок на некоторые гибкие подложки (ПЭТ — полиэтилентерефталат, ПЭН — полиэтиленнафталат, майлар, поликарбонат и т. п.) необходимо проводить процесс при низких температурах. При использовании холодной подложки синтезируются аморфные пленки, которые затем кристаллизуются отжигом на воздухе, а при осаждении на горячую подложку можно сразу получить поликристаллическую пленку [1]. Высокотехнологичным методом изготовления оксидных пленок металлов является метод магнетронного распыления, позволяющий снизить температуру осаждения. Бомбардировка пленки при магнетронном распылении ионами плазмы дает возможность управлять морфологией, фазовым составом и свойствами покрытий [2]. Весьма перспективной является дополнительная ионная стимуляция растущих пленок: высокая локализация воздействия в приповерхностном слое, широкие пределы варьирования энергии и направления воздействия позволяют управлять свойствами пленок [3].

Некоторые исследователи используют обработку поверхности плазмой, — например, кислородную плазменную обработку, — чтобы повысить проводимость ITO [4]. Плазменная обработка поверхности сочетает различные факторы, которые влияют на электрические

свойства поверхности, например, удаление поверхностных углеродсодержащих загрязнений, изменение отношения In/Sn, изменение концентрации кислородных вакансий.

Закономерности модифицирования свойств пленок ITO посредством ионной обработки являются малоизученными. В работе представлены результаты исследований по влиянию ионной обработки, чередующейся с процессом реактивного высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления, на электропроводность пленок ITO.

2. Экспериментальная часть

Пленки ITO осаждали в процессе реактивного ВЧ магнетронного распыления мишени из сплава In:Sn (94:6) в кислородсодержащей газовой смеси (Ar:O₂ = 90:10) на модернизированной установке УРМ 3.279.029 [5]. Распыление проводили на стеклянные подложки при температурах 25, 50, 100, 150°С. В ходе процесса осаждения подложки поочередно проходили области магнетрона и ионного источника „Радикал М-100“. Суммарное давление газовой смеси при напылении составляло 0.25 Па, ВЧ мощность магнетронного разряда 300 Вт, ток разряда $J = 30, 50$ и 70 мА, время напыления 2 ч. Толщина полученных пленок в зависимости от режима осаждения изменялась от 250 до 730 нм.

Величина удельного сопротивления (ρ) исследуемых пленок определялась четырехзондовым методом с линейным расположением контактов. Концентрация (N_e) и подвижность (μ) основных носителей заряда рассчитывались на основании измерений эдс Холла по методу Ван дер Пау на лабораторной установке при комнатной температуре [6]. Значение индукции магнитного поля составляло 0.83 Тл.

Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-6 в CoK_α -излучении. Съемка велась по точкам с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем набора импульсов 5 с. Для определения параметра решетки проводили съемку образцов с внутренним этало-

[¶] E-mail: ftt@udsu.ru

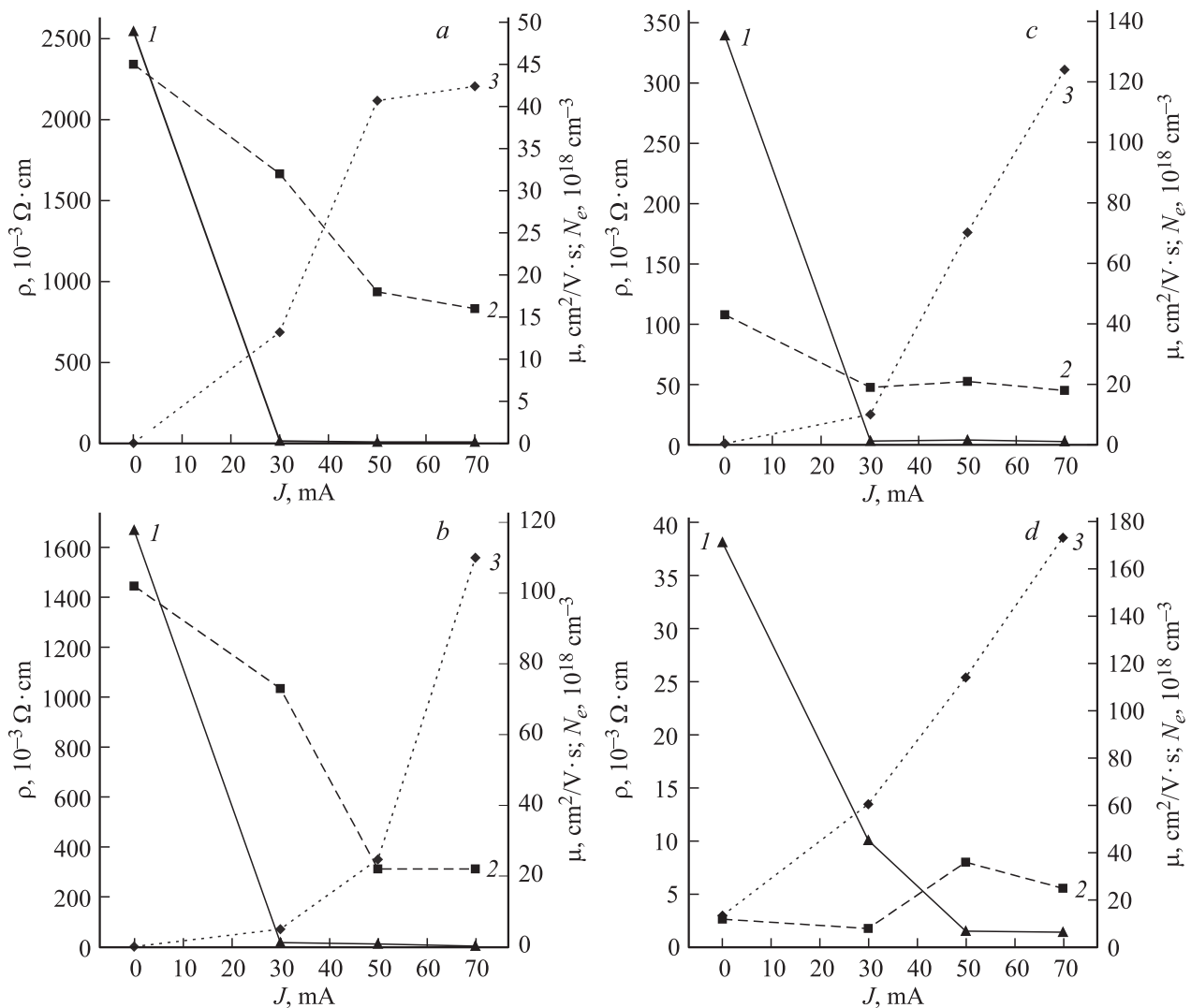


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления ρ (1), холловской подвижности μ (2), концентрации носителей зарядов N_e (3) от режима осаждения. Температура осаждения, °C: *a* — 25, *b* — 50, *c* — 100, *d* — 150.

ном. Параметр решетки для дифракционного отражения (400) рассчитывали по стандартной методике [7].

3. Результаты и их обсуждение

Значения удельного сопротивления (рис. 1), полученные из холловских измерений, согласуются со значениями удельного сопротивления, измеренного четырехзондовым методом [8]. С увеличением тока ионной обработки удельное сопротивление пленок ИТО уменьшается при всех температурах конденсации. Сопротивление пленок является функцией концентрации носителей заряда и их подвижности. Данные параметры зависят от структуры пленок, состава примесей и т. д.

Значения подвижности изменяются от (10 ± 3) до (102 ± 3) $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Согласно литературным данным, подвижность носителей заряда в пленках ИТО при магнетронном распылении на постоянном токе состав-

ляла 30 [9], 25–43 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [10], при ВЧ магнетронном распылении 8.5 и 40.7 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ в кислородо-аргоновой ((222)-ориентированные зерна) и аргоновой ((400)-ориентированные зерна) атмосферах соответственно [11], при распылении на постоянном токе и ВЧ магнетронном распылении без кислорода 18–53 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [12], при ионно-лучевом осаждении 4–12 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [13]. В работе [14] получены тонкие пленки оксида индия, легированного молибденом, на монокристаллической подложке YSZ (yttria-stabilized zirconia), которые имели подвижность 99 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ и концентрацию носителей $2.35 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

На значения подвижности могут влиять степень стехиометричности и дефектность пленок [15,16], шероховатость поверхности [17,18]. Изменения холловской подвижности в пленках ИТО связаны с механизмами рассеяния. В прозрачных проводящих оксидах существует несколько механизмов рассеяния, зависящих от концентрации носителей и кристаллического качества

материала. К ним относятся рассеяние на ионизованных примесях, нейтральных центрах (точечные дефекты и их комплексы), тепловых колебаниях решетки (акустические и оптические фононы), структурных дефектах (вакансии, дислокации, дефекты упаковки) и границах зерен. К тому же в случае вырожденных легированных полупроводников на процессы рассеяния действуют непараболичность зоны проводимости и образование примесных кластеров [19].

Теоретический анализ [20] механизмов рассеяния прозрачных проводящих оксидных пленок показал, что для вырожденных поликристаллических пленок с большим размером зерен (больше длины свободного пробега) и концентрацией носителей $> 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в низкотемпературной области преобладает рассеяние на ионизованных примесях, в высокотемпературной области основным механизмом рассеяния становятся тепловые колебания. Границы зерен будут играть основную роль при рассеянии только в оксидах с малыми размерами зерен и(или) низкой концентрацией носителей. В работе [19] также отмечено, что в вырожденных прозрачных проводящих оксидах, по-видимому, рассеяние на ионизованной примеси является основным механизмом, ограничивающим подвижность носителей. Однако в [11] различие в холловской подвижности между (400)- и (222)-ориентированными пленками ИТО объясняют механизмом рассеяния на границах зерен. Размер зерен (400)-ориентированных пленок был больше, чем (222)-ориентированных пленок.

Холловская подвижность пленок ИТО, полученных без ионной обработки, с ростом температуры уменьшается. Ионная обработка при температурах конденсации 25, 50 и 100 °C вызывает снижение подвижности до значений $\sim (16-22) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. При температуре конденсации 100 и 150 °C ионная обработка при токе 50 мА приводит к небольшому увеличению подвижности, от 19 и 8 до 21 и 36 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Дальнейшее повышение тока ионной обработки вызывает снижение подвижности до 18 и 25 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно.

Согласно [21], внедрение кислорода в решетку ведет к увеличению постоянной решетки и изменению подвижности электронов. Внедренный кислород действует как примесь и уменьшает подвижность носителей. Это коррелирует с результатами исследования изменения параметра решетки в зависимости от режима (рис. 2). С увеличением тока ионной обработки происходит увеличение параметра решетки пленок ИТО $a(400)$ при всех температурах напыления. При неизменном токе ионной обработки температура осаждения способствует уменьшению параметра решетки. Связывая изменения параметра решетки с концентрацией межзельного кислорода, мы видим, что температурно активированный процесс перевода кислорода из межзельного положения в вакантные узлы решетки не успевает за процессом накопления межзельного кислорода при ионно-лучевой обработке.

Значения холловской подвижности при 150 °C без ионной обработки и токе ионной обработки 30 мА ниже, чем

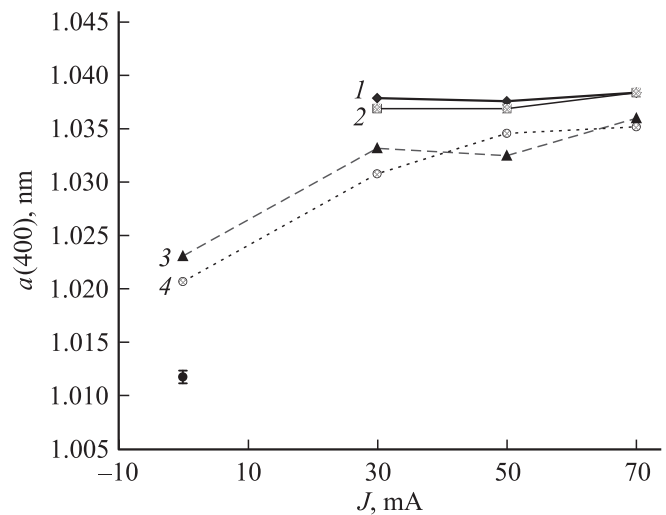


Рис. 2. Изменения параметра решетки $a(400)$ в зависимости от режима осаждения. Температура осаждения, °C: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150.

при 50 и 70 мА. Ранее в [22] было показано, что пленки ИТО, полученные при 150 °C без ионной обработки и токе ионной обработки 30 мА, имели преимущественную ориентировку кристаллитов в направлении [111], перпендикулярном поверхности, а при 50 и 70 мА — [100], т.е. (222)- и (400)-ориентированные зерна. Значения подвижности для (222)-ориентированных пленок получились ниже, чем для (400)-ориентированных пленок, что согласуется с [11].

Концентрация носителей заряда полученных пленок ИТО изменяется от $(5.00 \pm 0.04) \cdot 10^{16}$ до $(1.50 \pm 0.25) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ с ростом температуры осаждения и с ростом тока ионного источника (рис. 1).

Концентрация носителей заряда зависит от стехиометрии, в частности от концентрации межзельного кислорода, кислородных вакансий и состояния олова [9,23,24].

Установлено [12], что концентрация носителей заряда монотонно увеличивается с ростом температуры подложки в процессе роста. При низких температурах осаждения формируются аморфные пленки ИТО. В аморфном состоянии олово не является активным, основные носители заряда возникают преимущественно из вакансионно-подобных кислородных дефектов в аморфной структуре [9]. При кристаллизации происходят изменения в локальном атомном порядке материала, образование и уничтожение вакансий, а также рост концентрации атомов Sn^{4+} в замещающих положениях и увеличение диффузии олова к границам зерен [9,12]. Увеличение размеров областей когерентного рассеяния обуславливает снижение концентрации атомов олова, находящихся в электрически неактивном состоянии на поверхности границ зерен, и увеличение концентрации атомов олова в объеме зерна в электрически активном состоянии [25].

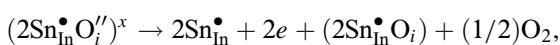
В [23] рост концентрации носителей заряда с увеличением температуры подложки авторы связывали с

различной степени внедрения межузельного кислорода. Межузельный кислород захватывает электроны и может образовать нейтральный дефектный комплекс с ионом олова. Согласно [26–28], существуют так называемые дефекты Франка–Кестлина (Frank-Köstlin), которые являются в ИТО преобладающими. Этот нейтральный дефект (кластер) состоит из двух Sn-доноров и межузельного акцепторного кислорода, или $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i'')^x$. Здесь $\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}$ — положительный ион олова в замещающем положении, O_i'' — отрицательный ион кислорода в межузельном положении. Наличие данных дефектов зависит от концентрации и состояния олова, концентрации и парциального давления кислорода. Добавление или удаление кислорода из нейтральных кластеров $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i'')^x$ приводит к большим изменениям в эффективной концентрации доноров и, следовательно, в концентрации электронов и электропроводности [29].

Ионная обработка во время осаждения также должна вносить свой вклад в изменение электрических параметров. Когда ионы сталкиваются с пленкой, их кинетическая энергия передается и атомам кислорода [13]. При этом процессе атомы кислорода могут диффундировать в кислородные вакансии. Таким образом, должно происходить уменьшение концентрации носителей, что связано с увеличением подвижности атомов кислорода во время кристаллизации. Тем не менее при большей энергии ионного пучка концентрация электронов становится больше. Предполагается, что интенсивные вторичные ионы перераспыляют кислород с поверхности пленок ИТО. Кислородные вакансии действуют как доноры для электронов, увеличивая их концентрацию. С другой стороны, кислородные вакансии препятствуют движению носителей заряда в решетке, а сопротивление тонких пленок связано с изменением концентрации носителей и холловской подвижности одновременно.

В работе [9] отмечено, что образцы, полученные при низком содержании кислорода, имели большую концентрацию носителей зарядов, чем полученные при высоком содержании кислорода. Это, возможно, происходит из-за субстехиометрии в кислородной подрешетке, которая создает согласованные локальные области в аморфной структуре, что соответствует двухвалентному индию (InO).

Измерения эффекта Холла (рис. 1) показывают, что в большей степени за изменение удельного сопротивления ответственно увеличение концентрации основных носителей заряда. Исходя из того, что нейтральный кластер $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i'')^x$ является основным типом дефектов в пленках ИТО, можно предположить, что ионная обработка в процессе осаждения оказывает влияние на данные дефекты. Согласно [28],



т. е. при уменьшении концентрации этих дефектов освобождается положительно заряженный $\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}$, который компенсируется электронами, приводя к увеличению концентрации носителей заряда. Такое поведение характерно для ИТО в восстановительной среде при высоких

температурах. Ионная обработка, чередующаяся с процессом ВЧ напыления, действует аналогично процессу восстановления ИТО. При этом кислород, предположительно, остается в межузельных положениях, вызывая увеличение параметра решетки пленок ИТО. Параметр решетки и концентрация электронов увеличиваются с ростом тока ионной обработки (рис. 1, 2).

Изменение концентрации дефектов $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i'')^x$ сказывается и на изменении подвижности носителей заряда. Согласно [12], обратно пропорциональная зависимость между подвижностью и концентрацией носителей предполагает, что преобладающим механизмом является рассеяние на ионизированной примеси.

4. Заключение

Показано, что ионная обработка в процессе реактивного ВЧ магнетронного напыления способствует уменьшению сопротивления пленок ИТО даже при комнатной температуре. Уменьшение удельного сопротивления происходит преимущественно за счет увеличения концентрации основных носителей заряда, которая изменяется от $(5.00 \pm 0.04) \cdot 10^{16}$ до $(1.50 \pm 0.25) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Предполагается, что изменение концентрации носителей заряда в основном связано с концентрацией дефектов $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i'')^x$ и напряженным состоянием в системе пленка–подложка.

В зависимости от температуры конденсации и тока ионной обработки значения холловской подвижности изменяются от (10 ± 3) до $(102 \pm 3) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Изменение подвижности связано с рассеянием носителей заряда на заряженных центрах.

Список литературы

- [1] С.И. Рембеза, П.Е. Воронов, Б.М. Синельников, Е.С. Рембеза. ФТП, **45** (11), 1538 (2011).
- [2] А.И. Бажин, А.Н. Троцан, С.В. Чертопалов, А.А. Стипаненко, В.И. Ступак. Физическая инженерия поверхности (Харьков), **10** (4), 342 (2012).
- [3] В.В. Наумов, В.Ф. Бочкарев, А.А. Горячев, А.С. Куницын, Е.И. Ильяшенко, П.Е. Гоа, Т.Х. Йохансен. ЖТФ, **74** (4), 48 (2004).
- [4] S.H. Mohamed, F.M. El-Hossary, G.A. Gamal, M.M. Kahlid. Acta Phys. Polon. A, **115** (3), 704 (2009).
- [5] В.М. Ветошкин, Р.М. Закирова, П.Н. Крылов. ВТТ, **21** (1), 57 (2011).
- [6] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1987).
- [7] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электроннографический анализ* (М., МИСИС, 2002).
- [8] П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова. ФТП, **47** (10), 1421 (2013).
- [9] H.Y. Yeom, N. Popovich, E. Chason, D.C. Paine. Thin Sol. Films, **411**, 17 (2002).
- [10] Г.В. Юрченко. ВАНТ, **5**, 97 (2000).

- [11] J.-H. Kim, J.-H. Lee, Y.-W. Heo, J.-J. Kim, J.-O. Park. *J. Electroceram.*, **23**, 169 (2009).
- [12] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, L. Ozyuzer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 055 402 (2010).
- [13] D. Kim, S. Kim. *Thin Sol. Films*, **408**, 218 (2002).
- [14] C. Warm Singh, Y. Yoshida, D. Readey, J. Perkins, P. Parilla, C. Teplin, T. Kaydanova, J. Alleman, L. Gedvilas, B. Keyes, T. Gessert, T. Coutts, D. Ginley. *Conf. Paper NREL/CP-520-33596* (Denver, Colorado, USA, 2003).
- [15] J.W. Bae, J.S. Kim, G.Y. Yeom. *Nucl. Instr. Meth. B*, **178**, 311 (2001).
- [16] L.-J. Meng, J. Gao, V. Teixeira, M.P. dos Santos. *Phys. Status Solidi A*, **205** (8), 1961 (2008).
- [17] L.-J. Meng, J. Gao, M.P. dos Santos, X. Wang, T. Wang. *Thin Sol. Films*, **516**, 1365 (2008).
- [18] L.-J. Meng, J. Gao, R.A. Silva, S. Song. *Thin Sol. Films*, **516**, 5454 (2008).
- [19] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç. *Superlatt. Microstruct.*, **48**, 458 (2010).
- [20] D.H. Zhang, H.L. Ma. *Appl. Phys. A*, **62**, 487 (1996).
- [21] K. Fuchs, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tünnermann. *Proc. SPIE*, **7101**, 71010O (2008).
- [22] П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, Ф.З. Гильмутдинов. *ФТП*, **47** (6), 859 (2013).
- [23] Z. Qiao. *Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften* (Dr. rer. nat.), (Hebei, V.R. China, 2003).
- [24] H. Guangzong, X. Changxing, Y. Xilin. *Proc. SPIE*, **6831**, 683 111 (2007).
- [25] N. Balasubramanian, A. Subrahmanyam. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 206 (1989).
- [26] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S.P. Harvey, D.E. Proffit, T.O. Mason. *Materials*, **3** (11), 4892 (2010).
- [27] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **83** (5), 2631 (1998).
- [28] O. Warschkow, D.E. Ellis, G.B. Gonzalez, T.O. Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** (10), 1700 (2003).
- [29] D.E. Proffit, D.B. Buchholz, R.P.H. Chang, M.J. Bedzyk, T.O. Mason, Q. Ma. *J. Appl. Phys.*, **106**, 113 524 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of ion beam processing in reactive RF magnetron sputtering on concentration and mobility of charge carriers in ITO films

P.N. Krylov, R.M. Zakirova, I.V. Fedotova

Udmurt State University,
426034 Izhevsk, Russia

Abstract It is shown that the ion beam treatment in the process of obtaining reactive RF magnetron sputtering reduces the resistance of ITO films, even at room temperature. Variation of the Hall mobility and carrier concentration as values function of the condensation temperature and current ion treatment are investigated. Resistance is decreased mainly due to increase of the carrier concentration. It is assumed that the change in carrier concentration is due to the defects $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_i^{\prime})^x$.