

Электрооптические свойства и структурные особенности аморфного ИТО

© Л.П. Амосова[†]

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (НИУ ИТМО),
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 апреля 2014 г. Принята к печати 12 мая 2014 г.)

Магнетронным напылением на холодные подложки нанесены тонкие пленки оксида индия и олова (ИТО). Исследованы зависимости их структурных, электрических и оптических свойств от содержания кислорода в атмосфере напыления и скорости роста. Показано, что при температурах подложек, не превышающих температуру кристаллизации ИТО, при отклонении от оптимального соотношения между давлением кислорода и скоростью роста пленки сопротивление слоев может на 6–7 порядков превосходить сопротивление проводящих аморфных слоев и достигать сотен МОм. При этом оптические свойства изолирующих слоев в видимой области спектра практически полностью идентичны свойствам проводящей аморфной модификации. Предложена концептуальная модель дефектов, ответственных за диэлектрические свойства аморфного ИТО.

1. Введение

Оксид индия–олова (ИТО) является наиболее широко используемым материалом для изготовления прозрачных проводящих электродов для различных оптоэлектронных устройств. Такой популярностью вещество пользуется из-за трех главных его свойств: высокой прозрачности в видимой области спектра, почти металлической проводимости и простоты технологий получения в виде тонкой пленки. Для получения тонких пленок оксида индия–олова чаще всего применяются следующие методы: электронно-лучевое, ионное или термическое испарение, лазерное испарение, катодное либо высокочастотное (ВЧ) распыление в электрическом поле, магнетронное распыление мишени. При использовании одного и того же метода параметры получаемых пленок в большой степени зависят от режима нанесения: общего давления газа в камере, парциального давления кислорода, температуры подложек, конфигурации электродов, скорости напыления.

Различным технологиям получения ИТО посвящены десятки публикаций. Подавляющее большинство технологий предусматривает нагрев подложек выше температуры кристаллизации ИТО (обычно до 200–400°C) в процессе или после окончания процесса напыления пленки, поскольку процессы „с нагревом“ значительно устойчивее и их многократно проще контролировать [1–4]. В настоящее время существенно возрос интерес к низкотемпературным технологиям получения ИТО [5–8], но и они, как правило, предусматривают либо нагрев подложек выше температуры кристаллизации ИТО [9], либо ионное стимулирование процесса напыления, которое также способствует образованию кристаллической структуры [10–12]. Существенным недостатком слоев, получаемых с применением ионного стимулирования, является деградация их свойств со

временем [11]. Авторами [13] был предложен метод магнетронного напыления ИТО из металлической мишени на холодные подложки без какой-либо дополнительной обработки. Он заключается в очень строгом контроле парциального давления кислорода, процентного соотношения кислород/азот и напряжения на магнетроне. К сожалению, отсутствие информации о характеристиках магнетрона делает метод в описанном виде невозможным. На основе этой идеи мы разработали более универсальную технологию магнетронного напыления прозрачных проводящих ИТО на холодную подложку без сопутствующей ионной обработки и без последующего отжига. Придерживаясь взаимно однозначной зависимости между скоростью напыления и парциальным давлением кислорода в камере, можно на магнетроне любой конфигурации получать слои ИТО, обладающие оптимальными для данного вещества проводимостью и прозрачностью, варьируя относительное содержание кислорода и аргона в рабочей атмосфере в достаточно широких пределах.

Ряд авторов в процессе исследования пленок ИТО, получаемых при различных температурах подложек, отмечали, что при низких температурах слои имеют аморфную структуру и характеризуются сильной зависимостью проводимости от давления кислорода [7,14]. Однако подробных исследований свойств аморфного ИТО не проводилось. Между тем, с нашей точки зрения, существование трех различных модификаций аморфного ИТО, две из которых — проводящая и изолирующая — имеют очень схожие оптические свойства, заслуживает внимания как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

2. Эксперимент

Работа выполнялась на установке с центрально расположенным магнетроном и охлаждаемой мишенью. Распыляемая мишень из сплава индия и олова (90 и 10% по

[†] E-mail: l_amosova@mail.ru

массе) имела диаметр 200 мм. В качестве блока питания для магнетрона использовался среднечастотный инвертор с регулируемой частотой следования импульсов 1–40 кГц. Рабочие газы (аргон и кислород) подавались в рабочий зазор магнетрона через двухканальную систему на базе регуляторов расхода газа. Суммарное рабочее давление в камере составляло $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., парциальное давление кислорода — $(4.5–8) \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., процентное соотношение давлений кислорода и аргона варьировалось от 20:80 до 40:60, скорость напыления изменялась в интервале $v = 1–7 \text{ \AA}/\text{с}$. При этом большему давлению кислорода соответствовала большая скорость напыления, регулируемая подаваемым на магнетрон напряжением. В указанном диапазоне давлений и скоростей возможно получение прозрачных низкоомных слоев. Вместе с тем для сравнения было напылено несколько темных образцов при заведомо недостаточном количестве кислорода.

Подложки из плавленого кварца и из стекла марки К8 в процессе всего цикла находились при комнатной температуре. Слои не подвергались никакой дополнительной обработке — ни ионному стимулированию в процессе, ни отжигу после напыления, за исключением контрольных образцов, напыленных при температуре $T = 200^\circ\text{C}$.

Толщина пленок ИТО измерялась интерференционным и эллипсометрическим методами, а в процессе напыления контролировалась кварцевым датчиком с заложенным нормировочным коэффициентом. Исследования оптического пропускания в видимой области спектра и электропроводности проводились на пленках стандартной толщины 100 нм. Пропускание пленок толщиной 100 нм в видимом диапазоне за вычетом потерь в подложке составляло 85–95%, а их поверхностное сопротивление 20–50 Ом/□. Для повышения точности спектральных измерений коэффициента отражения при тех же условиях была напылена серия более толстых пленок — 600 нм. Спектры оптического пропускания и отражения слоев снимались на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн 200–1200 нм. Структура поверхности пленок анализировалась с помощью электронного микроскопа.

3. Результаты и обсуждение

Процентное соотношение индия и олова в пленках ИТО оказывает на проводимость и прозрачность пленок существенное, но не решающее влияние [15]. Более важным фактором является состояние, в котором атомы находятся: металлическое состояние, неполное окисление или полное окисление. Состояние атомов зависит от соотношения скорости роста пленки и давления кислорода в камере. Понятия „избыток“ и „недостаток“ кислорода относительны и имеют смысл только для фиксированной скорости роста пленки, равно как и скорость напыления может быть мала или велика только для определенного давления кислорода.

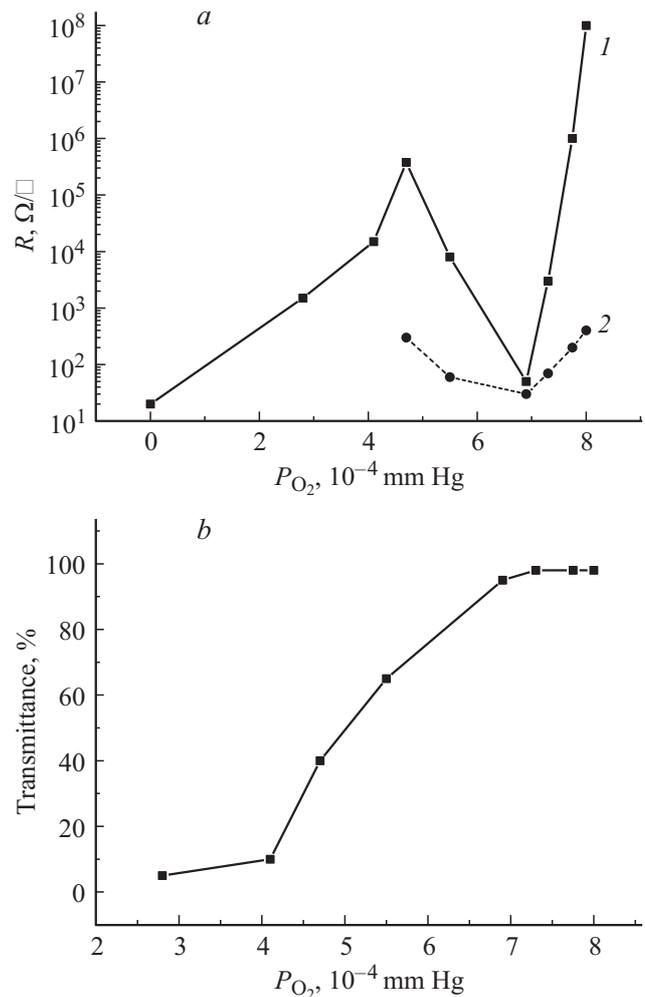


Рис. 1. Зависимости сопротивления (а) и оптического пропускания на длине волны $\lambda = 530 \text{ нм}$ (б) слоев ИТО толщиной 100 нм от парциального давления кислорода при напылении. Скорость напыления $v = 3.2 \text{ \AA}/\text{с}$. Температура подложки: а — 20 (1) и 200°C (2); б — 20°C .

На рис. 1, а представлен принципиальный вид зависимости сопротивления слоев ИТО (R) от парциального давления кислорода (P_{O_2}) при фиксированной скорости напыления из металлической мишени на холодную подложку (кривая 1). Для сравнения приведена зависимость сопротивления слоев от давления кислорода при напылении на подложку, нагретую выше температуры кристаллизации (кривая 2). Кривая 1 имеет два экстремума — максимум и минимум, положение которых при изменении скорости напыления может сдвигаться вдоль оси абсцисс в сторону больших или меньших значений давления кислорода. При этом неважно, изменяется ли скорость за счет изменения давления аргона или же за счет подводимой к магнетрону мощности. Максимум сопротивления соответствует точке, в которой строение пленки переходит от металлической решетки к структурной сетке неполного окисла. В этой точке происходит смена преобладающего механизма проводимости от

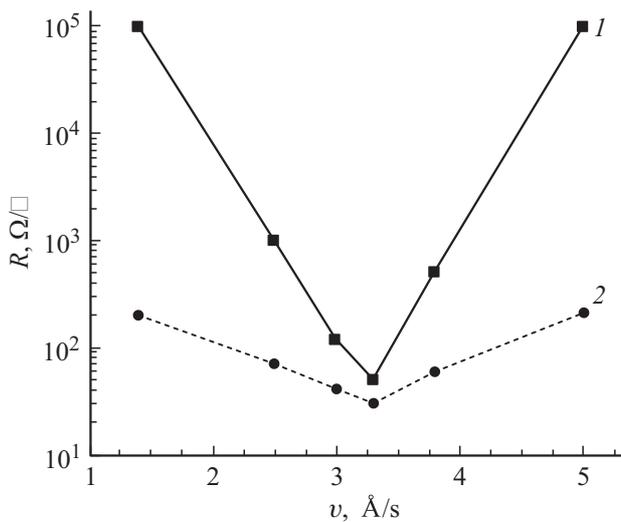


Рис. 2. Зависимости сопротивления слоев ИТО (R) от скорости роста пленки (v) при напылении на подложки, находящиеся при температуре $T = 20$ (1) и 200°C (2). Парциальное давление кислорода $6.9 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

движения электронов в зоне проводимости к прыжковой проводимости по дефектам. Если кривую 1 (рис. 1, *a*) сопоставить с соответствующей ей зависимостью оптического пропускания в видимой области (рис. 1, *b*), то именно с этой точки начинается резкий рост пропускания, которое достигает максимума при давлении кислорода, соответствующего минимуму сопротивления, и в дальнейшем уже не меняется. Если максимум на кривой сопротивления характерен исключительно для напыления из металлической мишени, то минимум имеет место и при напылении из мишени керамической (состоящий из прессованного окисла), только достигаться он будет при меньших значениях давления кислорода.

Зависимость сопротивления ИТО от скорости напыления для фиксированного парциального давления кислорода и суммарного давления в камере также имеет минимум, который соответствует тому единственному значению скорости роста пленки, при котором получается приближающаяся к идеальной структура, обладающая максимальной прозрачностью и минимальным сопротивлением (рис. 2). При этом левой ветви кривой соответствуют слои, прозрачные в видимой области спектра, а правой — обладающие сильным поглощением.

Авторами [14,16], исследовавшими свойства слоев ИТО, полученных импульсным напылением с использованием ультрафиолетового (УФ) лазера, приводятся кривые, по форме похожие на представленные в правой части рис. 1, *a* (область минимума). Их отличают на порядок большие значения давления кислорода в области минимального сопротивления, чем при магнетронном напылении. Это отличие можно объяснить существенно меньшей степенью ионизации кислорода УФ излучением, чем магнетроном, и меньшей активностью молекулярного кислорода по сравнению с атомарным.

Таким образом, независимо от способа получения слоев ИТО мы имеем качественно один и тот же результат. Аморфная структура, образующаяся при напылении на холодную подложку, позволяет существенные отклонения от стехиометрического состава, как в сторону недостатка, так и в сторону избытка кислорода. Благодаря этому помимо проводящей существуют еще две аморфные изолирующие модификации ИТО: поглощающая в видимой области спектра, с недостатком кислорода, и прозрачная в видимой области спектра, с избытком кислорода. В условиях недостатка кислорода (для заданной скорости роста пленки) получаются поглощающие слои.

С увеличением количества кислорода сопротивление слоев падает до величины в несколько десятков Ом/□, приближаясь по порядку величины к сопротивлению кристаллических слоев. Одновременно увеличивается оптическое пропускание в видимой области спектра до 85–100%. Далее сопротивление вновь начинает расти и достигает сотен МОм/□. Прозрачность слоев при этом уже не меняется.

Слабая зависимость сопротивления слоев ИТО от давления кислорода и от скорости роста наблюдается и при напылении на горячую подложку (рис. 1 и 2, кривые 2). Они также имеют минимум, но все изменения укладываются в пределах одного порядка по сопротивлению, что коррелирует с [14,16]. Это связано с тем, что при температурах подложки выше температуры кристаллизации ИТО строится кристаллическая решетка, возможное разнообразие энергетически выгодных дефектов в которой меньше, чем в случайной структурной сетке аморфного вещества.

С прикладной точки зрения „интереснее“ темные высокоомные слои, чем прозрачные высокоомные, поскольку эти слои могут быть легко доведены до прозрачного проводящего состояния отжигом на воздухе или в атмосфере, содержащей кислород. Темные слои, образованные неполными окислами индия и олова, как и все слои, напыленные на подложку, температура которой ниже температуры кристаллизации ИТО [16], имеют аморфную структуру, но при нагреве в атмосфере кислорода легко доокисляются и перестраиваются в кристаллическую решетку, приобретая проводимость и прозрачность.

Прозрачные высокоомные слои по сравнению с темными имеют максимальное сопротивление на несколько порядков больше, большую механическую прочность и большую устойчивость к воздействию высоких температур. Отжиг на воздухе при температуре 450°C в течение 4 ч не меняет их электрооптические свойства. Чтобы понять причину изолирующих свойств прозрачных слоев ИТО, получаемых в условиях избытка кислорода (или недостаточной скорости напыления), нужно вспомнить механизм его проводимости. Обычно кристаллическая решетка In_2O_3 не является идеальной, поскольку в ней присутствуют вакансии кислорода. Формула окисла индия может быть записана как $\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{V})_x$, где V — дважды заряженная вакансия кислорода донорного типа.

Количество таких вакансий отражает степень окисления металла и зависит, в частности, от количества кислорода в атмосфере, температуры и скорости осаждения пленки. Обычно значения параметра $x < 0.01$. При комнатной температуре возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости пренебрежимо мало. Концентрация свободных носителей заряда в нелегированном окисле индия, где доминируют вакансии кислорода, составляет $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Легирование оловом существенно увеличивает электропроводность окисла. Атомы олова замещают атомы индия и являются донорами. Проводимость ИТО сильно зависит от процентного содержания олова. При увеличении содержания олова проводимость сначала увеличивается (приблизительно до 8–10% олова по массе), а потом начинает уменьшаться [15]. Это вызвано тем, что твердый раствор окисла олова в окисле индия существует примерно до 8%, при более высоких концентрациях олова происходит нарушение решетки и выпадение фазы окисла олова, приводящее к уменьшению проводимости. Таким образом, для получения пленок с поверхностным сопротивлением $< 10^3 \text{ Ом/кв}$ содержание олова в окисле должно составлять 5–10%. При таком процентном содержании олова получается вырожденный ИТО с почти металлической проводимостью, поскольку концентрация свободных носителей в нем, получаемая за счет легирования оловом, составляет от 10^{20} до 10^{21} см^{-3} .

В условиях сильного избытка кислорода все вакансии кислорода оказываются занятыми. Блокирование этого механизма проводимости можно наблюдать и в поликристаллических слоях при напылении на горячую подложку. Изменение проводимости в зависимости от давления кислорода в кристаллическом ИТО, обусловленное изменением как концентрации, так и подвижности носителей заряда, по порядку величины вполне может быть объяснено заполнением кислородных вакансий [17].

Однако, для того чтобы превратить ИТО в изолятор, увеличив его сопротивление на 6–7 порядков, требуется блокировать второй, значительно более мощный механизм проводимости — проводимость, создаваемую донорными дефектами олова. Мы считаем, что в условиях избытка кислорода изменяется структура дефектов олова. Если атомы олова успевают до момента своего встраивания в структурную сетку соединиться с атомом кислорода, то возникает совершенно новый тип дефектов, причем дефектов акцепторного типа: атом кислорода в междоузлии, соединенный с атомом олова, замещающим атом индия. Дефекты такого типа компенсируют дефекты донорного типа, создаваемые оловом без присоединенного кислорода, и приводят к резкому уменьшению проводимости. Носители на акцепторных уровнях, в отличие от донорных, неподвижны. Дырочная проводимость не возникает в ИТО даже при напылении в атмосфере чистого кислорода, когда присоединить лишний атом кислорода имеют возможность практически все атомы олова.

При напылении на подложки, нагретые выше 120°C , резкого роста сопротивления слоев при увеличении дав-

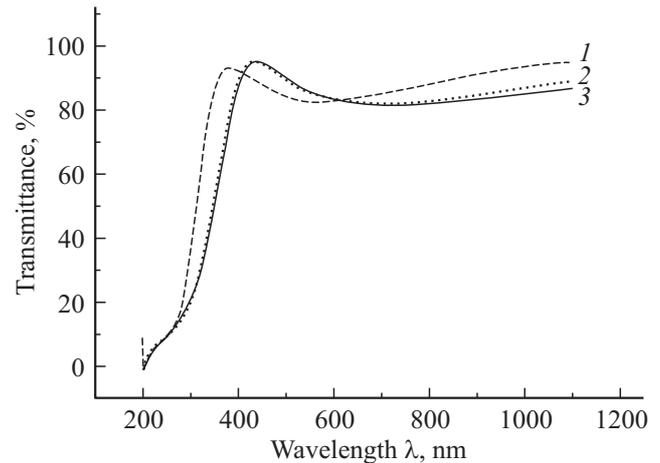


Рис. 3. Спектры пропускания пленок ИТО толщиной 100 нм: 1 — $T = 200^\circ\text{C}$, $R = 20 \text{ Ом/кв}$; 2 — $T = 20^\circ\text{C}$, $R = 40 \text{ Ом/кв}$; 3 — $T = 20^\circ\text{C}$, $R = 20 \text{ МОм/кв}$.

ления кислорода не наблюдается, поскольку описанный вид дефектов в кристаллической решетке существовать не может по энергетическим соображениям. Тот факт, что 120°C является температурой кристаллизации ИТО, подтверждается многочисленными рентгеноструктурными исследованиями: пик, соответствующий узлу решетки In_2O_3 , впервые возникает на рентгенограммах при этой температуре и в дальнейшем, при повышении температуры, становится только выше и уже [1,18–20]. При исследовании структуры поверхности напыленных нами на холодные подложки пленок в электронном микроскопе наблюдалась идеально гладкая поверхность без всяких следов характерных для поликристаллических слоев доменов, хорошо заметных на пленках, получаемых при высоких температурах. Косвенным доказательством кристаллизации можно также считать скачкообразный сдвиг края спектра поглощения. Край поглощения веществ в аморфном состоянии сдвигается в длинноволновую область за счет хвостов состояний в запрещенной зоне, что мы и наблюдаем (рис. 3). При этом спектры пропускания проводящих и изолирующих аморфных слоев практически совпадают.

Показатель преломления пленок ИТО нами рассчитывался по одному из наиболее простых методов, основанному на измерении спектральных значений коэффициента отражения для ряда длин волн видимого диапазона спектра [21]. Спектральная зависимость отражения имеет осциллирующий вид за счет интерференции в пленке. Минимальное значение коэффициента отражения при известном показателе преломления подложки дает возможность определить показатель преломления пленки как

$$n_2 = n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{R_M}}{1 - \sqrt{R_M}}, \quad (1)$$

где R_M — минимальное значение коэффициента отражения, n_1 , n_2 , n_3 — показатели преломления воздуха,

пленки ИТО и кварцевой или стеклянной подложки соответственно.

Рассчитанный по формуле (1) показатель преломления кристаллических пленок составлял 1.86–1.88. Показатель преломления аморфных пленок, напыленных в различных условиях, был несколько больше и находился в диапазоне 1.91–1.97. При этом отсутствовала корреляция между показателем преломления прозрачных аморфных пленок и их сопротивлением. Некоторые низкоомные пленки имели показатель преломления, близкий к максимальному. Полученный результат свидетельствует о том, что показатель преломления связан не с проводимостью, а со структурой пленок.

4. Заключение

Сходство структурных и оптических характеристик проводящей и изолирующей модификаций ИТО открывает возможность для создания структур проводник–изолятор без преломляющей границы между ними и с минимальной плотностью пограничных состояний. Данная пара проводник–диэлектрик может также представлять интерес для лабораторных исследований тонких пленок различных веществ, позволяя наносить их одновременно на проводящую и изолирующую поверхности, обладающие максимально возможным в этом случае сходством оптических, химических и структурных характеристик.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

Список литературы

- [1] M. Penza, S. Cozzi, M.A. Tagliente, L. Mirengi, C. Martucci, A. Quirini. *Thin Sol. Films*, **349**, 71 (1999).
- [2] Hamid Reza Fallaha, Mohsen Ghasemia, Ali Hassanzadehb, Hadi Stekic. *Physica B: Condens. Matter*, **373** (2), 274 (2006).
- [3] C. Coutal, A. Azema, J.-C. Roustan. *Thin Sol. Films*, **288**, 248 (1996).
- [4] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche, D. Rémiens. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 184 (2006).
- [5] K.A. Sierrosa, D.R. Cairns, J.S. Abell, S.N. Kukureka. *Thin Sol. Films*, **518**, 2623 (2010).
- [6] V. Craciun, D. Craciun, X. Wang, T.J. Anderson, R.K. Singh. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5** (2), 401 (2003).
- [7] V. Craciun, D. Craciun, Z. Chen, J. Hwang, R.K. Singh. *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 118 (2000).
- [8] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, K. Yamada, H. Matsui, M. Motoyama. *Thin Sol. Films*, **350**, 79 (1999).
- [9] Thian Kok Yong, Chen Hon Nee, Seong Shan Yap, Wee Ong Siew, György Sáfran, Yoke Kin Yap, Teck Yong Tou. *Proc. SPIE*, **7766**, 776 615 (2010).
- [10] Li-Jian Meng, Jinsong Gao, M.P. dos Santos, Xiaoyi Wang, Tongtong Wang. *Thin Sol. Films*, **516**, 1365 (2008).
- [11] П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова. *ФТП*, **47** (10), 142 (2013).
- [12] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama, K. Murai. *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 114 (2001).
- [13] А.Н. Бородин, А.С. Петров. Патент RU 2241065, С2, заявка от 20.07.2004.
- [14] J.P. Zheng, H.S. Kwok. *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1), 1 (1993).
- [15] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke et al. *Surf. Coat. Technol.*, **61**, 331 (1993).
- [16] B. Thestrup, J. Schou, A. Nordskov, N.B. Larsen. *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 248 (1999).
- [17] C.G. Choi, K. No, W.-J. Lee, H.-G. Kim, S.O. Jung, W.J. Lee, W.S. Kim, S.J. Kim, C. Yoon. *Thin Sol. Films*, **258**, 274 (1995).
- [18] Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Ф.В. Лебедев, О.Д. Храмова, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, А.Н. Шатохин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. *ФТП*, **46** (3), 425 (2012).
- [19] E. Holmelund, B. Thestrup, J. Schou, N.B. Larsen, M.M. Nielsen, E. Johnson, S. Tougaard. *Appl. Phys. A*, **74**, 147 (2002).
- [20] O. Tuna, Y. Selamet, G. Aygun, L. Ozyuzer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 055 402 (2010).
- [21] Т.Н. Крылова. *Интерференционные покрытия* (Л., Машиностроение, 1973) гл. 7, с. 173.

Редактор Л.В. Шаронова

Electrooptical properties and structural peculiarities of amorphous ITO films

L.P. Amosova

Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, 197101 St. Petersburg, Russia

Abstract The indium tin oxide (ITO) thin films have been grown on the cold substrates by reactive magnetron sputtering. The investigation of the structural, electrical and optical properties of the ITO films as a function of deposition rate and oxygen pressure in the vacuum chamber have been carried out. The paper shows that the resistance of films, obtained at the temperatures lower than the crystallization temperature of ITO, can achieve hundreds of MΩ and exceed by six–seven orders the resistance of layers, deposited at the conditions of optimal correlation between the oxygen pressure and deposition rate. Herewith the optical properties of the high-resistance films received at the excess of oxygen, in the visible range of spectrum are almost identical to the conducting amorphous modification one. We propose the conceptual model of the defects, responsible to the dielectric properties of amorphous ITO.