

Импульсное лазерное осаждение тонких пленок ИТО и их характеристики

© 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*

Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук,
140700 Шатура, Россия

* Московский государственный университет (химический факультет),
119899 Москва, Россия

(Получена 18 октября 2011 г. Принята к печати 31 октября 2011 г.)

Методом импульсного лазерного осаждения выращены тонкие пленки оксида индия и олова (ИТО) на подложках из кварцевого стекла. Проведены исследования структурных, электрических и оптических свойств пленок ИТО в зависимости от температуры подложки, давления кислорода в вакуумной камере и концентрации Sn в мишени. Пропускание полученных пленок ИТО в видимой области спектра превышает 85%. Достигнуто минимальное значение удельного сопротивления $1.79 \cdot 10^{-4}$ Ом · см в пленках ИТО с содержанием Sn 5 ат%.

1. Введение

Оксид индия и олова (indium tin oxide, ИТО) получил широкое распространение в производстве оптоэлектронных приборов, светоизлучающих диодов, тонкопленочных солнечных элементов и т.д. благодаря высокой прозрачности в видимой области спектра, низкому удельному сопротивлению, а также временной стабильности этих параметров [1]. ИТО является прямозонным полупроводником *n*-типа проводимости, обусловленной кислородными вакансиями и проявляющими донорный характер ионами Sn⁴⁺ [2]. Синтез пленок ИТО осуществляется различными методами: газофазным осаждением [3,4], магнетронным распылением [5–7], золь-гель методом [8], послойным атомным осаждением [9] и др. Однако эти методы требуют высокой температуры подложки при осаждении, до 500°C, или последующего отжига осажденных пленок при температуре до 700°C [10]. Это условие накладывает определенные трудности при синтезе пленок ИТО на термочувствительных подложках и их использовании в гибких оптоэлектронных устройствах, солнечных элементах, органических светоизлучающих диодах и т.д. [11–14]. Поэтому исследование низкотемпературных методов синтеза пленок ИТО, не требующих последующей термической обработки и позволяющих получать пленки хорошего качества, является актуальной проблемой [15,16].

Метод импульсного лазерного осаждения обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, позволяя получать пленки прозрачных токопроводящих покрытий с хорошими оптическими и электрическими характеристиками при сравнительно низких температурах подложки [17–23]. Высокая энергия частиц лазерного эрозионного факела обеспечивает возможность синтеза пленок при низких (вплоть до комнатной) температурах подложки [24].

В данной работе представлены результаты исследований по получению пленок ИТО методом импульсного лазерного осаждения с целью снижения температуры роста при одновременном улучшении оптических, электрофизических и морфологических характеристик пленок.

2. Детали эксперимента

Осаждение пленок ИТО проводилось на подложки из кварцевого стекла, которые предварительно были очищены в ультразвуковой мойке в течение 15 мин при температуре 45°C в смеси ацетона и изопропилового спирта (соотношение 1 : 1 по объему). Абляция керамических мишеней осуществлялась эксимерным КгF-лазером (длина волны $\lambda = 248$ нм, длительность импульса $\tau = 15$ нс) при частоте повторения импульсов 10 Гц. Плотность энергии лазерного излучения на мишени составляла 4 Дж/см². Для равномерной выработки мишень вращалась с частотой 1 Гц. В качестве высоковакуумных насосов одновременно использовались турбомолекулярный и криогенный насосы, что позволило обеспечить в рабочем объеме исходный вакуум на уровне остаточных давлений не более 10^{-7} Торр.

В эксперименте были использованы керамические мишени, изготовленные из порошков In₂O₃ и SnO₂ чистотой 99.9 и 99.99% соответственно. Смесь порошков спрессовывалась в мишени диаметром 15 мм с усилием 10 т в течение 10 мин, после чего они подвергались высокотемпературному отжигу в муфельной печи (1000°C) в течение 2 ч в атмосфере кислорода. Были получены керамические мишени ИТО с концентрациями Sn от 2 до 11 ат% и мишени In₂O₃. Геометрия напыления позволяла получать однородные пленки размером 2 × 2 см с неоднородностью толщины пленки менее 5%. Пленки осаждались при температуре подложки T_s , которая изменялась в интервале от 25 до 400°C. Осаждение

[¶] E-mail: zuewda@yandex.ru

осуществлялось в атмосфере молекулярного кислорода в диапазоне давлений $p = 0\text{--}20$ мТорр. Морфология поверхности пленок ИТО определялась атомно-силовым микроскопом (АСМ) DME DualScope 2401. Спектры пропускания пленок измерялись спектрофотометром Cary-50 (Varian), электрические свойства исследовались методом Холла с помощью автоматизированной установки HSM 3000, выполненной по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау в поле постоянного магнита 1 Тл. Структурные характеристики пленок ИТО изучались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (длина волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) с угловым разрешением 0.2° .

3. Результаты и обсуждение

Электрические свойства пленок исследовались методом Холла при комнатной температуре. Все образцы обладают электронной проводимостью. Результаты измерений представлены на рис. 1.

На рис. 1, *a* приведены зависимости концентрации носителей заряда (электронов) n_e , их подвижности μ_e и удельного сопротивления ρ в пленках ИТО от содержания Sn в мишени. Температура подложки T_s и давление буферного газа p составляли 300°C и 10 мТорр соответственно. В нелегированных пленках In_2O_3 наличие электронов обеспечивается кислородными вакансиями. Концентрация и удельное сопротивление полученных пленок In_2O_3 составляли: $n_e = 3.88 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $\rho = 7.44 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При добавлении SnO_2 в In_2O_3 ион In^{3+} замещается ионом Sn^{4+} , в результате чего образуется электрон проводимости. Максимальные значения концентрации носителей ($6.86 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) и минимальные значения удельного сопротивления ($3.39 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) достигаются при содержании Sn в мишени 5 ат%. При дальнейшем увеличении концентрации Sn в мишени удельное сопротивление возрастает, а концентрация и подвижность носителей снижаются. В [25] этот эффект связывается с увеличением разупорядоченности кристаллической решетки, что приводит к рассеянию носителей заряда на дефектах решетки. Кроме того, при содержании Sn в пленке выше 5 ат% атомы Sn могут занимать межузельные позиции, а также приводить к образованию таких фаз, как Sn_2O , Sn_2O_4 и SnO , действующих как ловушки для носителей заряда [26].

Исследование влияния температуры подложки на электрические свойства пленок ИТО проводилось при давлении буферного кислорода $p = 10$ мТорр и концентрации Sn в мишени 5 ат%. При увеличении температуры подложки T_s в диапазоне $25\text{--}300^\circ\text{C}$ (рис. 1, *b*) наблюдается рост концентрации носителей заряда, а при температуре $T_s > 300^\circ\text{C}$ существенного изменения концентрации носителей заряда не происходит. Пленки ИТО, полученные при низких температурах роста

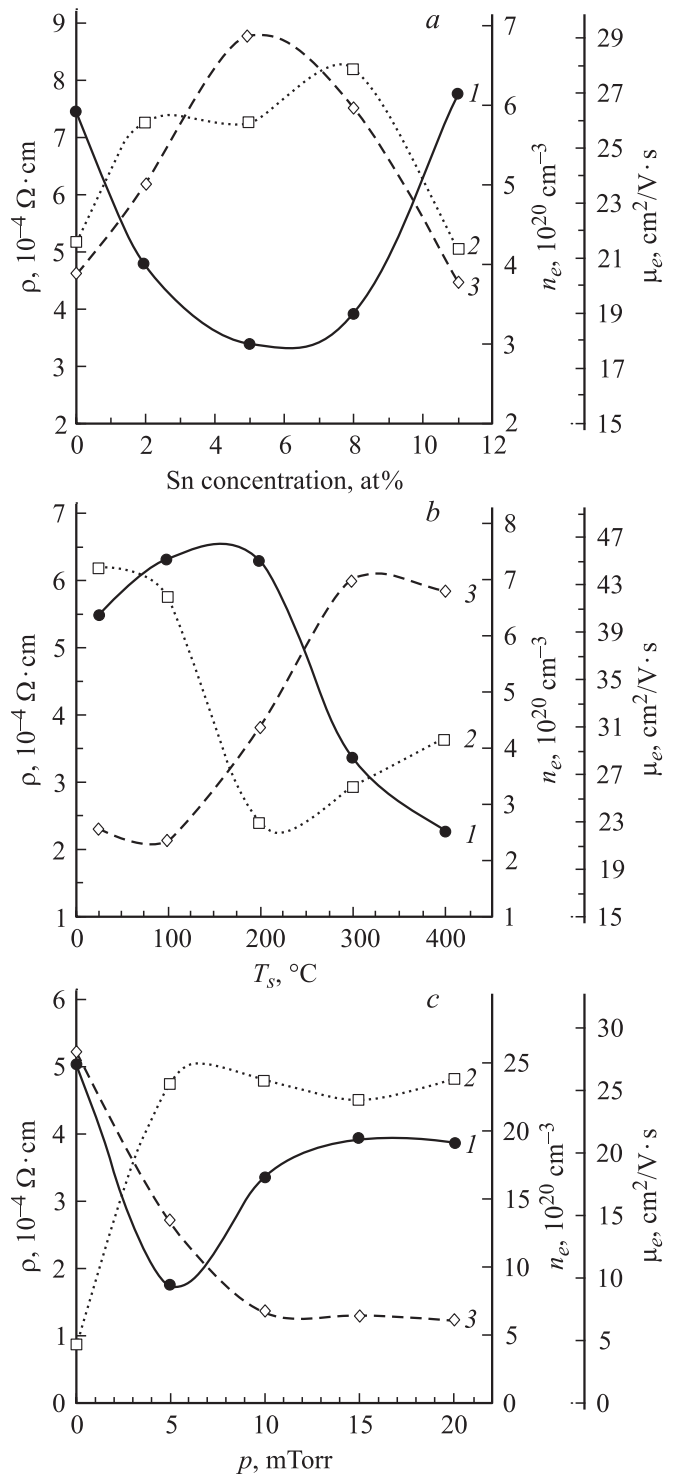


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления ρ (1), подвижности μ_e (2) и концентрации носителей заряда n_e (3) от концентрации Sn в мишени (*a*), температуры подложки T_s (*b*) и давления кислорода p (*c*).

($T_s \leq 200^\circ\text{C}$), имеют наибольшую подвижность носителей заряда. Удельное сопротивление пленок при изменении температуры T_s в диапазоне $25\text{--}400^\circ\text{C}$ уменьшается с $5.5 \cdot 10^{-4}$ до $2.28 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Такое поведение

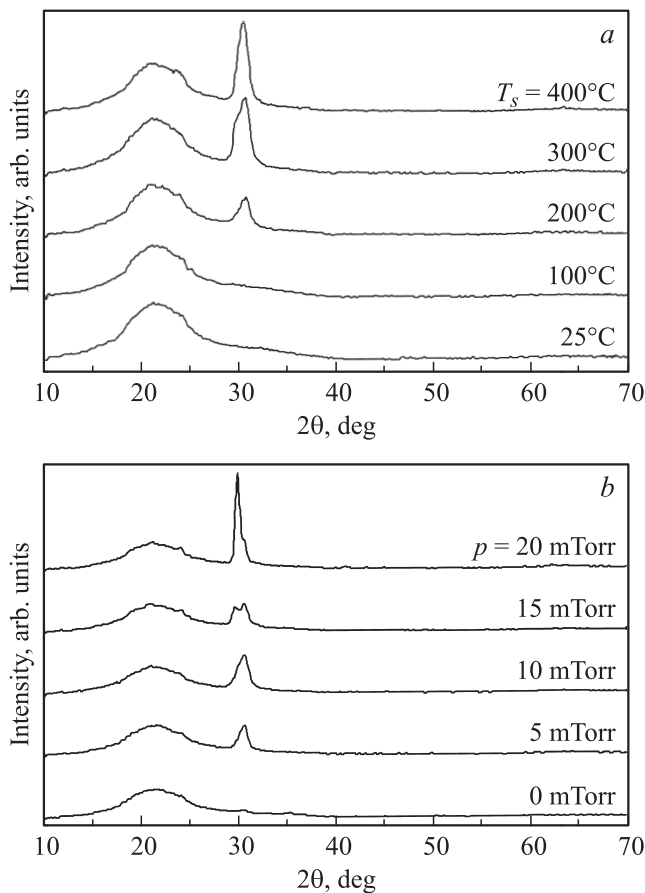


Рис. 2. Нормированные дифрактограммы пленок ИТО как функции температуры подложки T_s (a) и давления кислорода p (b).

зависимости электрических свойств от T_s можно объяснить улучшением параметров кристаллической структуры пленок (см. рис. 2, a).

Давление буферного кислорода при осаждении также оказывает существенное влияние на электрофизические свойства пленок (рис. 1, c). Эксперименты проводились при $T_s = 300^\circ\text{C}$ и концентрации Sn в мишени 5 ат%. Оксиды металлов относятся к группе материалов нестехиометрического состава [27], поэтому пленки ИТО, полученные в вакууме, обладают высокой плотностью кислородных вакансий, на которых происходит рассеяние носителей заряда. При этом удельное сопротивление пленок, полученных при бескислородном осаждении, было максимальным и составляло $5.04 \cdot 10^{-4}$ Ом · см. При введении буферного газа в камеру в диапазоне давлений $p = 0\text{--}20$ мТорр наблюдается монотонное снижение концентрации носителей заряда от $2.6 \cdot 10^{21}$ до $6.2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Минимальное значение удельного сопротивления $1.79 \cdot 10^{-4}$ Ом · см было получено в пленках ИТО, осажденных при давлении 5 мТорр. Следует отметить, что удельное сопротивление пленок ИТО самого высокого качества, получаемых методом магнетронного распыления или электронно-лучевым методом осажде-

ния из паровой фазы при более высоких T_s , составляет $(1.5\text{--}2.0) \cdot 10^{-4}$ Ом · см [28]. Подвижность электронов многократно возрастает при увеличении давления кислорода до 5 мТорр и при дальнейшем увеличении давления практически не меняется. Удельное сопротивление пленок ИТО выходит на постоянное значение при давлении кислорода $p \geq 10$ мТорр, что говорит о достижении стехиометрии состава в пленках.

Структурные свойства пленок исследовались методом рентгеновской дифракции. На рис. 2 приведены нормированные дифрактограммы $\theta\text{--}2\theta$ пленок ИТО.

При исследовании зависимости физических свойств пленок от температуры подложки применялась мишень с содержанием Sn 5 ат%. Осаждение проводилось при давлении кислорода 10 мТорр. Из рис. 2, a видно, что при температурах осаждения ниже 200°C пленки ИТО аморфны. При температурах $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ в дифрактограммах появляется дифракционный пик, соответствующий узлу решетки In_2O_3 (222), интенсивность которого возрастет, а ширина на полувысоте снижается с увеличением температуры подложки. Это обусловлено снижением количества структурных дефектов пленки и увеличением размеров зерен кристаллитов [1].

В ходе изучения влияния давления буферного газа на структурные параметры пленок ИТО использовалась мишень с концентрацией Sn 5 ат%, а температура подложки T_s составляла 300°C . В случае бескислородного осаждения (рис. 2, b) пленки ИТО аморфны, однако даже небольшое добавление кислорода в процессе роста приводит к появлению дифракционного пика (222). При давлении кислорода $p = 10$ мТорр начинает проявляться дифракционный пик вблизи $2\theta = 29.8^\circ$, соответствующий фазе SnO. При дальнейшем увеличении давления буферного газа интенсивность дифракционного пика, соответствующего фазе SnO, начинает увеличиваться и при давлении кислорода в рабочей камере $p = 20$ мТорр значительно превосходит интенсивность дифракционного пика от узла решетки In_2O_3 (222).

Методом АСМ было установлено, что шероховатость пленок R_z , полученных при комнатной температуре,

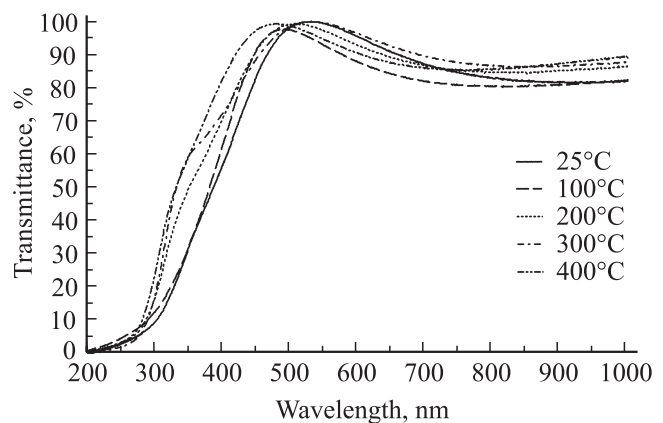


Рис. 3. Спектры пропускания пленок ИТО в зависимости от температуры подложки T_s (значения указаны).

составляла 5 нм. С ростом температуры подложки шероховатость пленок уменьшалась. Минимальная шероховатость ($R_z = 2$ нм) достигалась при $T_s \geq 300^\circ\text{C}$. Изменение концентрации легирующей примеси и давления кислорода при температуре осаждения $T_s = 300^\circ\text{C}$ существенного влияния на шероховатость пленок не оказывало.

Высокая прозрачность пленок ИТО в видимой области спектра и низкое удельное сопротивление являются основными требованиями при производстве оптоэлектронных приборов. Поэтому при снижении температуры подложки необходимо получить пленки, имеющие не только низкое удельное сопротивление, но и высокую прозрачность. На рис. 3 приведены спектры пропускания пленок ИТО в зависимости от температуры подложки T_s .

Исследование зависимости оптического пропускания от температуры подложки T_s проводилось с использованием мишени с содержанием Sn 5 ат% при давлении буферного газа 10 мТорр. Оптическое пропускание полученных пленок ИТО превышает 80% в видимой области спектра при $T_s \leq 100^\circ\text{C}$ и 85% при температурах $T_s \geq 200^\circ\text{C}$. Увеличение температуры подложки при осаждении пленок приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра, что можно объяснить эффектом Мосса–Бурштейна [10,29].

4. Заключение

Были проведены исследования структурных, электрических и оптических свойств пленок ИТО, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Установлено, что увеличение температуры подложки при осаждении пленок приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра. Пленки ИТО, получаемые в диапазоне температур подложки 200–400 $^\circ\text{C}$, имеют шероховатость поверхности не более 3 нм. Следует отметить, что электрические и оптические параметры пленок ИТО, получаемых методом импульсного лазерного осаждения даже при комнатной температуре подложки, сопоставимы с параметрами пленок, получаемыми другими методами при более высоких температурах. Таким образом, импульсное лазерное осаждение является эффективным методом низкотемпературного синтеза тонких пленок ИТО, что особенно важно при производстве светоизлучающих диодов, солнечных элементов и т. д.

Список литературы

- [1] S.H. Kim, N. Park, T.Y. Kim, G.Y. Sung. *Thin Sol. Films*, **475**, 262 (2005).
- [2] C. Viespe, I. Nicolae, C. Sima, C. Grigoriu, R. Medianu. *Thin Sol. Films*, **515**, 8771 (2007).
- [3] T. Maruyama, K. Fukui. *Thin Sol. Films*, **201** (2), 297 (1991).
- [4] A. Suzuki, K. Maki. *Chem. Vapor Deposition*, **12** (10), 608 (2006).
- [5] A.A. Karim, C. Deshpandey, H.J. Doerr, R.F. Bynshah. *Thin Sol. Films*, **172** (1), 111 (1989).
- [6] C. May, J. Strümpfel. *Thin Sol. Films*, **351** (1–2), 48 (1999).
- [7] F.El Akkad, A. Punnoose, G. Prabu. *Appl. Phys. A*, **71** (2), 157 (2000).
- [8] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2139 (1998).
- [9] M. Ritala, T. Asikainen, H. Leskela. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 156 (1998).
- [10] H. Kim, J.S. Horwitz, A. Pique, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey. *Appl. Phys. A*, **69** (7), 447 (1999).
- [11] H. Kim, J.S. Horwitz, G.P. Kushto, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 284 (2001).
- [12] J.H. Shin, S.H. Shin, J.I. Park, H.H. Kim. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5199 (2001).
- [13] H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama. *Thin Sol. Films*, **411**, 32 (2002).
- [14] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reily, Z.G. Li, L.J. Pillone, R.F. Messier. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1800 (2002).
- [15] K.A. Sierros, D.R. Cairns, J.S. Abell, S.N. Kukureka. *Thin Sol. Films*, **518** (10), 2623 (2010).
- [16] D. Kim, S. Kim. *Surf. Coat. Technol.*, **176**, 23 (2003).
- [17] О.А. Новодворский, А.А. Лотин, В.Я. Панченко, Л.С. Паршина, Е.В. Хайдуков, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова. *Квант. электрон.*, **41** (1), 4 (2011).
- [18] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Чербыло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. *ФТП*, **43** (4), 439 (2009).
- [19] E. Holmelund, J. Schou, B. Thestrup, S. Tougaard, E. Johnson, M.M. Nielsen. *Appl. Phys. A*, **79**, 1137 (2004).
- [20] T.K. Yong, T.Y. Tou, B.S. Teo. *Appl. Surf. Sci.*, **248**, 388 (2005).
- [21] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda. *Thin Sol. Films*, **411** (1), 23 (2002).
- [22] R.K. Gupta, K. Ghosh, S.R. Mishra, P.K. Kahol. *Mater. Lett.*, **62**, 1033 (2008).
- [23] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, K. Yamada, H. Matsui, M. Motoyama. *Thin Solid Films*, **350** (1-2), 79 (1999).
- [24] D.B. Chrisey, G.K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (N. Y., John Wiley & Sons, Inc., 1994).
- [25] M. Mizuhashi. *Thin Sol. Films*, **70** (1), 91 (1980).
- [26] R. Eason. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications — Led Growth of Functional Materials* (N. Y., John Wiley & Sons, Inc., 2006).
- [27] M. Aven, J. Prener. *Physics and chemistry of II–VI compounds* (Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1970).
- [28] D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine. *Handbook of Transparent Conductors* (N. Y., Springer Science+Business Media, 2010).
- [29] I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, L. Engström. *Phys. Rev. B*, **30**, 3240 (1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Pulsed laser deposition of ITO thin films and their characteristics

D.A. Zhev, A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, F.V. Lebedev, O.D. Khramova, I.A. Petuhov, Ph.N. Putilin*, A.N. Shatohin*, M.N. Rumyanzeva*, A.M. Gaskov**

Institute on Laser and Information Technologies,
Russian Academy of Sciences,
140700 Shatura, Russia

* Lomonosov Moscow State University
(Chemistry Department),
119991 Moscow, Russia

Abstract The indium tin oxide (ITO) thin films have been grown on the quartz glass substrates by the pulsed laser deposition technique. The investigation of the structural, electrical and optical properties of the ITO films as a function of the substrate temperature, the oxygen pressure in the vacuum chamber and the concentration of Sn in the target have been conducted. The transmittance in the visible range of the ITO films obtained exceeded 85%. The minimum value of resistivity $1.79 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ has been achieved in the ITO films with content of Sn 5 at%.