

## Влияние ионной обработки на свойства пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

© П.Н. Крылов<sup>†</sup>, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, Ф.З. Гильмутдинов\*

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

\* Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,  
426000 Ижевск, Россия

(Получена 1 августа 2012 г. Принята к печати 28 августа 2012 г.)

Представлено изменение свойств пленок ИТО, полученных методом реактивного ВЧ магнетронного напыления с одновременной ионной обработкой в зависимости от тока ионной обработки и температуры подложки. Ионная обработка растущей пленки в процессе напыления незначительно меняет относительное количество олова и индия, но существенно увеличивает электропроводность. Пленки, полученные при температуре ниже  $50^\circ\text{C}$  без ионной обработки, являются рентгеноаморфными. Ионная обработка и увеличение температуры конденсации приводят к кристаллизации пленок и сдвигу края оптического поглощения в сторону коротких длин волн. Увеличение тока ионной обработки вызывает появление текстуры.

### 1. Введение

Прозрачные проводящие оксиды находят широкое применение в электронике и оптоэлектронике. Например, интенсивно используются в роли широкозонного полупроводникового окна, которое играет роль просветляющего покрытия с низким поверхностным словесым сопротивлением, что обеспечивает значительное повышение коэффициента полезного действия (кпд) солнечных элементов [1]. Среди прозрачных проводящих оксидов следует выделить оксид цинка и оксид индия, легированный оловом (indium tin oxide — ИТО). Первый является относительно дешевым материалом, второй обладает высокой прозрачностью в видимой области спектра, низким удельным сопротивлением и временной стабильностью этих параметров [2].

В последнее время стало актуальным получение прозрачных проводящих покрытий при пониженных температурных процессах с сохранением высокой прозрачности и низкого сопротивления.

В работе представлены результаты исследований во влиянию ионной обработки и температуры подложки в процессе высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления на состав, структуру, оптические характеристики, сопротивление пленок ИТО. Данные исследования проводились с целью снижения температуры роста при одновременном улучшении оптических и электрических свойств.

### 2. Методика эксперимента

Пленки ИТО получены методом реактивного ВЧ магнетронного распыления мишени  $\text{In-Sn}$  (94:6%) на модернизированной установке УРМ 3.279.029, дополненной цилиндрическим магнетроном и источником ионов „Радикал М-100“ [3]. Напыление проводили с использованием заранее приготовленной смеси кислорода с

аргоном в соотношении 10:90% на стеклянные подложки, температура которых составляла 25, 50, 100,  $150^\circ\text{C}$ . Время напыления — 2 ч. Давление газовой смеси при напылении составляло  $2.5 \cdot 10^{-1}$  Па, мощность ВЧ магнетронного разряда — 300 Вт. Перед осаждением проводили ионную очистку подложек в рабочей смеси (ионы аргона и кислорода) при давлении  $10^{-1}$  Па, напряжении ионного источника 1.5 кВ и токе разряда 100 мА. Напуск рабочей смеси производили через ионный источник „Радикал М-100“. Ионный источник использовался для проведения дополнительной обработки ионами аргона и кислорода поверхности растущих пленок. Ток разряда ионного источника составлял 0, 30, 50 и 70 мА.

Элементный состав пленок ИТО определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЭС-2401 ( $\text{Mg-K}_\alpha$ -излучение). Послойный анализ выполнен с использованием распыления поверхностных слоев ионами  $\text{Ar}^+$  (энергия 0.9 кэВ, плотность тока 10–12 мкА/см<sup>2</sup>). Исследованы обзорные спектры и спектры внутренних энергий  $\text{C 1s}$ ,  $\text{O 1s}$ ,  $\text{Sn 3d}_{5/2}$  и  $\text{In 3d}_{5/2}$ . Для расчета концентраций использованы эмпирические коэффициенты элементной чувствительности. Относительная ошибка определения концентрации с использованием методики вычитания фона [4] составляет  $\pm 3\%$  от измеряемой величины. Точность определения энергии связи пиков  $\pm 0.1$  эВ.

Рентгенографические исследования проводили по стандартной методике [5] на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучении в брэгговском диапазоне углов  $2\theta$ : 25–50° с шагом 0.02°, время набора импульсов в точке — 5 с. Для оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Селякова–Шеррера  $\langle D \rangle = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ , где  $\langle D \rangle$  — средний размер ОКР,  $k \approx 1$  — размерный коэффициент,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\beta$  — полная ширина на половине высоты,  $\theta$  — брэгговский угол.

Сопротивление полученных пленок измеряли стандартным четырехзондовым методом. Спектры пропускания получены на спектрофотометре СФ-26.

<sup>†</sup> E-mail: ftt@uni.udm.ru

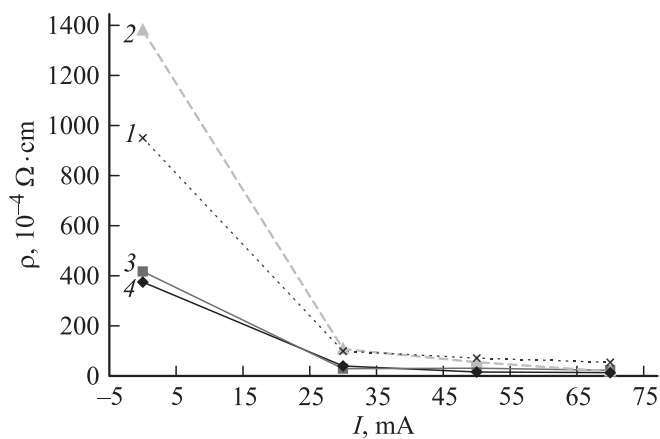


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления от тока ионного источника при температуре, °C: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости удельного сопротивления от режимов конденсации пленок ИТО. Удельное сопротивление уменьшается с увеличением тока ионного источника и температуры подложек.

Уменьшение удельного сопротивления связывают с различными факторами. Например, в работе [6] падение сопротивления приписывается перестройке и перемещению дефектов, а также улучшению кристалличности пленок. В [7] показано, что к увеличению проводимости может привести увеличение толщины, так как становится лучше кристалличность и увеличивается размер зерен, что уменьшает рассеяние носителей границами зерен. Согласно [8–10], минимальное сопротивление пленок ИТО наблюдается при содержании SnO<sub>2</sub> (4–6) вес%, максимальное пропускание — при содержании SnO<sub>2</sub> 10 вес%. Поэтому оптимальный состав пленок ИТО определяется количеством оксида олова (5–10) вес% [9]. Олово при легировании оксида индия замещает ионы In<sup>3+</sup> в кубической структуре биксбиита In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6,7]. Оно образует связи с кислородом и проявляется или как SnO, или как SnO<sub>2</sub>, согласно его валентности +2 или +4 соответственно. Валентное состояние имеет прямое отношение к высокой проводимости ИТО. Меньшее валентное состояние приводит к уменьшению концентрации носителей, так как возникают дырки, которые действуют как ловушки и уменьшают проводимость. Олово в 4-валентном состоянии действует как донор, реализующий электроны в зоне проводимости [6]. Кроме того, кислородные вакансии дают по два электрона от каждой вакансии. При возникновении кислородных вакансий и при замещающем легировании ионами Sn<sup>4+</sup> плотность свободных носителей может увеличиться достаточно, чтобы сдвинуть уровень Ферми в зону проводимости, в то время как запрещенная зона остается такой же, как у исходного In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

Окислительные или восстановительные условия во время осаждения изменяют содержание кислородных вакансий, поэтому свойства таких пленок очень чувствительны к технологии осаждения, параметрам осаждения и рабочей среде [11,12]. Условия получения пленок также влияют на их структуру: аморфные или поликристаллические, с текстурой или без текстуры [6,13].

Согласно данным РФЭС, энергии связи пиков O 1s, Sn 3d<sub>5/2</sub> и In 3d<sub>5/3</sub> составляют соответственно 530.2–530.4, 486.4, 444.4 эВ. Это соответствует степени окисления металлических атомов +4 и +3 и образованию соединений In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (In<sup>3+</sup>) и SnO<sub>2</sub> (Sn<sup>4+</sup>). Пик индия уширен в сторону больших энергий связи, что может быть связано с образованием сложного оксида, в состав и структуру которого входят катионы обоих металлов, и атомы индия могут находиться в различных неэквивалентных позициях.

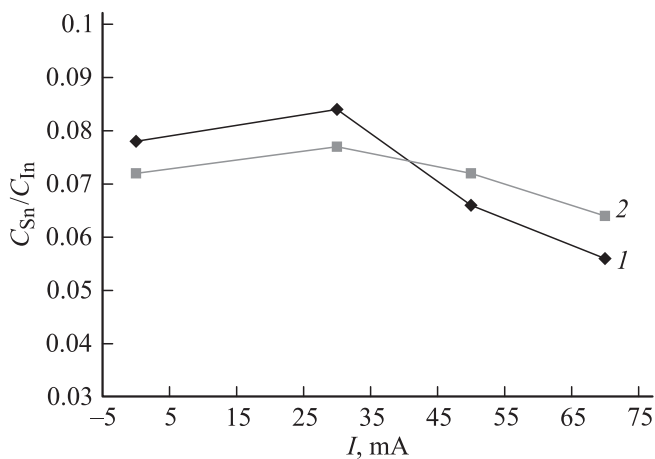
Для всех образцов концентрация кислорода достаточна и(или) незначительно превышает значение, необходимое для окисления обоих металлов до состояний In<sup>3+</sup> (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Sn<sup>4+</sup> (SnO<sub>2</sub>). Количество кислорода на глубине 30–40 нм во всех пленках составляет 60.4–63.3 ат%. На этой глубине имеется незначительный избыток кислорода по сравнению со стехиометрией и недостаток индия, даже если часть атомов индия замещена оловом. При температуре подложки 50 °C количество кислорода ближе к стехиометрическому значению.

Количество индия в пленках, полученных при 50 °C, остается около 36 ат% (36–36.9). Для пленок, полученных при 100 °C, с увеличением ионной обработки количество индия изменяется от 34 до 35.7 ат%.

Количество олова с увеличением интенсивности ионной обработки уменьшается: для температуры подложки 50 °C от 2.3 до 1.9 ат% (без ионной обработки и 70 мА соответственно), для температуры подложки 100 °C от 2.7 до 2.4 ат%. Следует отметить, что концентрация олова в полученных ИТО пленках меньше концентрации олова в распыляемой мишени.

Зависимости отношения концентраций олова и индия в зависимости от тока ионной обработки представлены на рис. 2. С увеличением тока ионной обработки при формировании пленок относительная доля катионов олова несколько снижается.

Эффекты, которые могут приводить к изменению состава соединений типа АВ при ионной обработке, обусловлены различием масс M<sub>A</sub>/M<sub>B</sub> и поверхностных энергий связи U<sub>A</sub>/U<sub>B</sub>. В случае сплава In<sub>x</sub>Sn<sub>x-1</sub> (x = 0.02–0.1) M<sub>A</sub>/M<sub>B</sub> = 0.97, U<sub>A</sub>/U<sub>B</sub> = 0.80, что приводит к обогащению поверхности сплава In<sub>x</sub>Sn<sub>x-1</sub> атомами Sn [14]. В случае окисного соединения In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> U<sub>A</sub>/U<sub>B</sub> = 0.91, что также меньше 1. Кроме того, оксид индия имеет большую летучесть (испаряемость), чем оксид олова, что приводит к большей скорости распыления индия [13]. Также селективное распыление атомов из многокомпонентных оксидов в значительной степени определяется прочностью связи Me–O. Для



**Рис. 2.** Зависимости отношения концентраций олова и индия от тока ионного источника при температуре, °C: 1 — 50, 2 — 100.

оценки прочности связи и вероятности диссоциации оксидов при внешних воздействиях можно использовать термодинамические характеристики: стандартную свободную энергию  $\Delta G^0$  или стандартную теплоту  $\Delta H^0$  образования оксидов из элементов. Согласно справочным данным [15], вблизи комнатной температуры величина  $\Delta H^0$  для оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  в пересчете на один моль кислорода имеет значения соответственно  $-617.6$  кДж/моль $\text{O}_2$  и  $-581.2$  кДж/моль $\text{O}_2$ . В оксидной пленке атомы олова связаны слабее, чем атомы индия, а потому при ионной бомбардировке наблюдается преимущественное распыление олова из образующейся пленки оксида. С ростом температуры этот эффект может усилиться.

Сопоставляя рис. 1 и 2, можно отметить, что изменение удельного сопротивления пленок в зависимости от тока ионного источника связано не только с изменением отношения концентраций олова и индия, но и с другими факторами. Как было отмечено ранее, падение сопротивления связано также с перестройкой и перемещением дефектов, а также с улучшением кристалличности пленок.

Рентгенофазовый анализ показал, что при температуре конденсации 25 и 50°C пленки ИТО, полученные без ионной обработки, являются рентгеноаморфными. В результате ионной обработки пленки становятся поликристаллическими с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении [100], перпендикулярном поверхности пленок. Интенсивность отражения (400) увеличивается с ростом интенсивности ионного разряда, что говорит об увеличении числа ориентированных определенным образом кристаллитов. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный для отражения (400), составил  $\sim 9$  нм.

Пленки ИТО, полученные при температуре конденсации 100 и 150°C, являются поликристаллическими. Ионная обработка в процессе получения увеличивает шири-

ну дифракционных максимумов, что говорит об уменьшении размеров зерен. Размер ОКР для пленок ИТО без ионной обработки составил 30 нм, а с увеличением тока ионной обработки ОКР уменьшается до 9 нм (50, 70 мА). Кроме того, увеличение тока ионного разряда вызывает смену преимущественной ориентации кристаллитов: они начинают выстраиваться вдоль направления [100], перпендикулярного поверхности пленки.

Ионная обработка приводит также к смещению дифракционных максимумов в сторону меньших углов.

Аморфная структура пленок ИТО при температуре 25 и 50°C в основном приписывается низкой подвижности адатомов: из-за очень низкой температуры осаждения адатомы на поверхности растущей пленки недостаточно активны для получения кристаллических решеток [16]. В работе [9] пленки ИТО, распыленные ВЧ магнетронным способом при температуре подложек до 100°C, получились аморфными. При температуре конденсации 200 и 300°C пленки становятся поликристаллическими с преимущественной ориентацией кристаллитов [111].

В работе [17] отмечено, что оксид индия имеет тенденцию образовывать сильно ориентированные кристаллиты посредством миграции дефектов, включая атомы примесей, к границам зерен. Происходит смещение (сегрегация) дефектов к границам зерен, что приводит к тому, что объем межзеренной границы увеличивается, увеличивается и давление, прилагаемое на каждое соседнее зерно таким образом, что некоторые зерна деформируются. Согласно [6], тонкие пленки ИТО, полученные ВЧ магнетронным реактивным распылением при пониженных температурах подложки, имеют очень сильный (222) дифракционный пик. С увеличением температуры подложки появляется (400) дифракционный пик. Появление (400) дифракционного пика при более высоких температурах подложки приписывается увеличению энергии распыленных частиц, достигающих поверхности подложки, а также дефициту кислорода. Смена преимущественной ориентировки с (222) на (400) происходит при увеличении температуры подложки и увеличении толщины пленок из-за увеличения мощности магнетронного разряда [18]. Преимущественная ориентировка (400) наблюдается при увеличении мощности осаждения от 150 до 300 Вт. Данные также показывают небольшой сдвиг в сторону меньших углов с увеличением мощности, в то время как полная ширина на половине высоты уменьшается, что говорит о росте размеров зерна. Рост граней (222) подавляется с ростом толщины. Согласно литературным данным, преимущественная ориентировка изменяется от (222) к (400), так как уменьшается кислородное внедрение в структуру либо увеличивается скорость осаждения.

С точки зрения термодинамики преимущественную ориентировку в тонких пленках имеют плоскости с наименьшей энергией [19]. С точки зрения кинетики остаются только грани с наибольшей скоростью роста.

В случае ГТО плоскость (222) является самой плотноупакованной плоскостью с наибольшей энергией, а плоскость (400) имеет наименьшую энергию. Степень ориентации плоскости (400), вероятно, зависит от подвижности адатомов на подложке. Преимущественная ориентация [100] наблюдается для относительно высокой температуры подложек, низкой скорости осаждения и низкого напряжения разряда или мощности распыления [20].

Таким образом, меняя температуру подложек и ток ионной обработки в процессе напыления, можно существенно менять структуру пленок и их электропроводность. Относительное количество олова и индия в пленках ГТО при этом меняется незначительно.

Другой важной характеристикой прозрачных проводящих пленок является их прозрачность. Согласно проведенным исследованиям [21], среднее пропускание полученных пленок ГТО в области длин волн 400–1100 нм составляет в среднем 90–95%.

Ионная обработка приводит к сдвигу края поглощения в сторону коротких длин волн. Это характерно для сдвига Бурштейна–Мосса [22,23]. Чем выше концентрация свободных носителей в пленке, тем больший сдвиг в сторону коротких длин волн наблюдается в спектре краевого поглощения. Увеличение окна прозрачности может быть обусловлено также размерным эффектом: с уменьшением размеров кристаллитов увеличивается ширина запрещенной зоны [24]:  $E_g \propto 1/R^2$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $R$  — размер кристаллита.

По осцилляциям спектров пропускания в области слабого поглощения [21] были определены значения показателя преломления пленок.

Среднее значение показателя преломления пленок ГТО, осажденных без ионной обработки, в пределах погрешности не зависит от температуры конденсации:  $1.99 \pm 0.02$ . Это коррелирует с результатами работы [9]. Согласно данной работе, показатель преломления пленок ГТО толщиной 200 нм не зависит от температуры подложки и составляет 2.05.

Ионная обработка приводит к незначительному изменению показателя преломления полученных пленок ГТО. При температуре конденсации 100°C происходит уменьшение значения до 1.92. Для температуры конденсации 50°C показатель преломления при токе ионной обработки 30 и 50 мА практически не изменяется, но увеличивается до 2.06 при 70 мА. Для температуры конденсации 150°C показатель преломления при ионной обработке уменьшается. Изменение показателя преломления может быть связано с изменением концентрации носителей зарядов при введении ионной обработки поверхности в процесс получения пленок [8]. Кроме того, на значение показателя преломления пленок ГТО влияют степень кристалличности и содержание кислорода. Уменьшение концентрации границ в пленках с кристаллитами больших размеров приводит, вследствие повышения плотности, к увеличению показателя преломления [14].

## 4. Заключение

Исследовано влияние ионной обработки в процессе реактивного ВЧ магнетронного напыления на свойства пленок ГТО.

Показано, что при распылении мишени In–Sn (94:6%) в среде кислорода с аргоном (10:90%) наблюдается незначительный избыток кислорода и незначительный дефицит индия по отношению к стехиометрии. Относительное количество олова и индия уменьшается при увеличении интенсивности ионной обработки.

Пленки, полученные при температуре конденсации ниже 50°C без ионной обработки, являются рентгеноаморфными. Пленки, полученные при более высоких температурах конденсации и с ионной обработкой, обладают кубической структурой. Средний размер кристаллитов пленок ГТО, полученных совместно с ионной обработкой, составляет порядка 9 нм. Наблюдается преимущественная ориентировка кристаллитов [100].

Ионная обработка в процессе получения уменьшает удельное сопротивление, приводит к сдвигу края поглощения в сторону коротких длин волн, к появлению текстуры.

## Список литературы

- [1] В.М. Ботнарюк, А.В. Коваль, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, А.В. Симашкевич, Д.А. Шербан. *ФТП*, **31** (7), 800 (1997).
- [2] Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Ф.В. Лебедев, О.Д. Храмова, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, А.Н. Шаптахин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. *ФТП*, **46** (3), 425 (2012).
- [3] В.М. Ветошкин, Р.М. Закирова, П.Н. Крылов, И.А. Суворов. *ВТТ*, **21** (1), 57 (2011).
- [4] М.В. Захватова, Ф.З. Гильмутдинов, Д.В. Сурнин. *ФММ*, **104** (2), 166 (2007).
- [5] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (М., МИСИС, 2002).
- [6] M. Nisha. Ph.D thesis in the field of material science (Kerala, India, 2006).
- [7] М.К.М. Али, К. Ибрагим, Осам С. Хамад, М.Н. Ейса, М.Г. Фарадж, Ф. Азхари. *Rom. J. Phys.*, **56** (5–6), 730 (2011).
- [8] H. Kim, G.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Christy. *J. Appl. Phys.*, **86** (11), 6451 (1999).
- [9] W. Wohlmuth, I. Adesida. *Thin Sol. Films*, **479**, 223 (2005).
- [10] I. Saadeddin. Ph.D thesis in the field of material science (Soutenue, 2007).
- [11] G. Kiriakidis, H. Ouacha, N. Katsarakis. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **4**, 32 (2003).
- [12] A. Pokaipisit, M. Horprathum, P. Limsuwan, J. Kasetsart. *Nat. Sci.*, **42**, 362 (2008).
- [13] M. Rottmann, H. Henning, B. Ziemer, R. Kalahne, K.H. Heckner. *J. Mater. Sci.*, **31**, 6495 (1996).
- [14] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Бериша (М., Мир, 1986) вып. II.
- [15] *Физико-химические свойства окислов*, под ред. Г.В. Самсонова (М., Металлургия, 1978).

- [16] H.J. Kim, J.W. Bae, J.S. Kim, K.S. Kim, Y.C. Jang, G.Y. Yeom, N.-E. Lee. *Thin Sol. Films*, **377–378**, 115 (2000).
- [17] M. Girtan, G.I. Rusu. *Analele stintifice ale university „Al. I. Guza“ Din iasi. s. Fizica Starii Condensate*. **XLV–XLVI**, 166 (1999–2000).
- [18] A.B. Kashyout, M. Fathy, M.B. Soliman. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy*, 2011, Article ID 139374 (2011).
- [19] М.П. Шаскольская. *Кристаллография* (М., Высш. шк., 1976).
- [20] M. Chen, X. Bai, J. Gong, C. Sun, R. Huang, L. Wen. *J. Mater. Sci. Technol.*, **16** (3), 281 (2000).
- [21] Е.А. Зайцева, Р.М. Закирова, П.Н. Крылов, К.С. Лебедев, И.В. Федотова. *Вестн. Удмуртского ун-та, Сер. Физика, химия, № 2* (2012).
- [22] R.A. Ismail, D.N. Raouf, D.F. Raouf. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8** (4), 1443 (2006).
- [23] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. *ФТП*, **44** (9), 1212 (2010).
- [24] И.П. Суздаев. *Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М., КомКнига. 2006).

Редактор Т.А. Полянская

## **Ion treatment influence on the properties of the films $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$**

*P.N. Krylov, R.M. Zakirova, I.V. Fedotova,  
F.Z. Gilmutdinov\**

Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

\* Physicotechnical Institute,  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
426000 Izhevsk, Russia

**Abstract** The paper shows the change in the properties of ITO films depending on the ion current and the temperature of the substrate. The films were prepared by reactive RF magnetron sputtering with simultaneous ion-beam treatment. Ion treatment of the growing film during the deposition process slightly changes the relative amount of tin and indium, but significantly increases the electrical conductivity. The films obtained at temperatures below  $50^\circ\text{C}$  without ion treatment are the X-ray amorphous. Ion treatment and increase the condensing temperature leads to crystallization of the films and the optical absorption edge shifts towards shorter wavelengths. Increasing the ionic current treatment causes the appearance of texture.