

## ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

## SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

PACS 73.61.LE, УДК 621.383:537.221

### РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИТО ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

*К. Ю. Крикун, Г. С. Хрипунов, Н. А. Ковтун, Е. К. Белоногов\**

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,  
21, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина тел. 380504026273 orcsin@gmail.com

\* Воронежский государственный технический университет,  
14, Московский проспект, Воронеж, Россия, belonogov@phys.vorstu.ru

### РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИТО ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

*К. Ю. Крикун, Г. С. Хрипунов, Н. А. Ковтун, Е. К. Белоногов*

**Аннотация.** С целью создания прозрачных пленочных электродов, перспективных для использования в современных изделиях оптоэлектроники, в работе было исследовано влияние состава мишени, мощности магнетрона и температуры осаждения на кристаллическую структуру, электрические, оптические свойства и фактор качества слоев оксидов индия и олова (ИТО), полученных методом нереактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Установлено, что максимальный фактор качества  $\Phi = 4,79 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$  ( $T_{400-800} = 0,94$ ;  $R_{\square} = 10,6 \text{ Ом}/\square$ ) наблюдается при распылении мишени, содержащей 90 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  — 10 вес. %  $\text{SnO}_2$ , если температура осаждения составляет 300 °С, а удельная мощность магнетрона — 0,4 Вт/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** ИТО, широкозонный вырожденный полупроводник, магнетрон, коэффициент пропускания, поверхностное электросопротивление, э.д.с. Холла.

### РОЗРОБКА ПЛІВКОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ ІТО ДЛЯ ОПТОЕЛЕКТРОННИХ ПРИБОРІВ

*К. Ю. Крикун, Г. С. Хрипунов, Н. А. Ковтун, Е. К. Белоногов*

**Анотація.** З метою створення прозорих плівкових електродів, перспективних для використання у сучасних виробках оптоелектроніки, у цій роботі був досліджений вплив сполуки мішені, потужності магнетрона та температури осадження на кристалічну структуру, електричні, оптичні властивості й фактор якості плівок ІТО, отриманих методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі. Встановлено, що максимальний фактор якості  $\Phi = 4,79 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$  спостерігається при розпиленні мішені, яка містить 90 ваг. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  — 10 ваг. %  $\text{SnO}_2$ , якщо температура осадження становить 300 °С, а питома потужність магнетрона — 0,4 Вт/см<sup>2</sup>.

**Ключові слова:** ІТО, широкозонний вироджений напівпровідник, магнетрон, коефіцієнт прозорості, поверхневий електроопір, е.р.с. Холла.

## THE DEVELOPMENT OF ITO FILM ELECTRODES FOR OPTOELECTRONIC DEVICES

K. Y. Krikun, G. S. Khrypunov, N. A. Kovtun, E. K. Belonogov

**Abstract.** For creation of transparent thin film electrodes the influence of target composition, specific magnetron power and substrate temperatures on the crystalline structure, electrical, optical properties and the quality factor ITO films have been investigated. The ITO films were obtained by the nonreactive magnetron deposition on direct current. The maximal quality factor  $F = 4.79 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$  of ITO films is observed at the sputtering of target consisted of 90 weight. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  and 10 weight. %  $\text{SnO}_2$ : the substrate temperature was 300 °C and specific magnetron power – 0.4 W/sm<sup>2</sup>.

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

При разработке современных оптоэлектронных изделий широко используются прозрачные электроды, представляющие собой широкозонные вырожденные полупроводники [1]. Такие слои должны обладать сочетанием высокого среднего коэффициента пропускания в видимом диапазоне ( $T_{400-800}$ ) с минимальным поверхностным электросопротивлением ( $R_{\square}$ ) [2]. Так как существуют значительные трудности в одновременной реализации максимальных значений  $T_{400-800}$  и минимальных значений  $R_{\square}$ , то критерием качества пленки ( $\Phi$ ) выбирают следующую комбинацию этих параметров:  $\Phi = T_{400-800}^{10} / R_{\square}$  [2]. К одним из наиболее широко используемых материалов для формирования прозрачных электродов относятся пленки оксида индия и олова (ITO), получаемые методами магнетронного распыления [3]. Несмотря на то, что в настоящее время для каждого вида магнетронного распыления идентифицированы основные технологические параметры, определяющие оптические и электрические свойства таких пленок, оптимальные значения параметров варьируются в широких интервалах [4]. Поэтому исходным этапом создания промышленных технологий является решение прямой материаловедческой задачи, состоящей в установлении физических механизмов влияния условий магнетронного распыления на параметры пленок ITO.

В работе было исследовано влияние состава мишени, мощности магнетрона и температуры осаждения на кристаллическую структуру, электрические, оптические свойства и фактор качества пленок ITO, полученных методом нереактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Температура подложки при осаждении пленок составляла 400 °C. Экспериментальные рентгенодифрактограммы пленок ITO, полученных путем распыления мишеней различного состава представлены на рисунке 1.

Сопоставление теоретической рентгенограммы кубической фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  [5] с экспериментальной рентгенодифрактограммой пленки ITO, выращенной путем распыления мишени, содержащей 80 вес.%  $\text{In}_2\text{O}_3$ -20 вес.%  $\text{SnO}_2$  (рис. 1), показало, что в полученной пленке ITO идентифицируется фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации. Об этом однозначно свидетельствует наличие отражений от плоскостей (221), (222), (400), (411), (431), (440), (622). При этом теоретические соотношения интенсивности отражений от указанных выше кристаллографических плоскостей не соблюдались. Кроме фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  в образцах, полученных при распылении мишени, содержащей 20 вес. %  $\text{SnO}_2$ , была идентифицирована тетрагональная фаза  $\text{SnO}_2$ , о чем свидетельствовало наличие отражений от плоскостей (110), (011), (020), (121) этой фазы (рис. 1). С уменьшением содержания легирующей фазы в составе мишени наблюдалось уменьшение количества идентифицируемых отражений фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  и изменение соотношения между интенсивностями дифракционных максимумов. При этом увеличивалась их абсолютная интенсивность. Результаты аналитической обработки пленок ITO по методике, изложенной в [6], свидетельствует о том, что в исследуемых пленках ITO наблюдается преимущественная ориентация в направлении [400]. При этом текстурный коэффициент отражения  $C_{(400)}$  увеличивался от  $C_{(400)} = 1,71$  до  $C_{(400)} = 5,20$  при снижении концентрации легирующей фазы  $\text{SnO}_2$  в составе мишени от 20 вес. % до 5 вес. %. Аналогичный характер изменения имел параметр G, характеризующий степень преимущественной ори-

нок ITO, полученных путем распыления мишеней различного состава представлены на рисунке 1.

ентации образцов в целом. Максимальное значение  $G=1,6$  имели пленки ИТО, полученные

путем магнетронного распыления мишени содержащей 5 вес. %  $\text{SnO}_2$ .

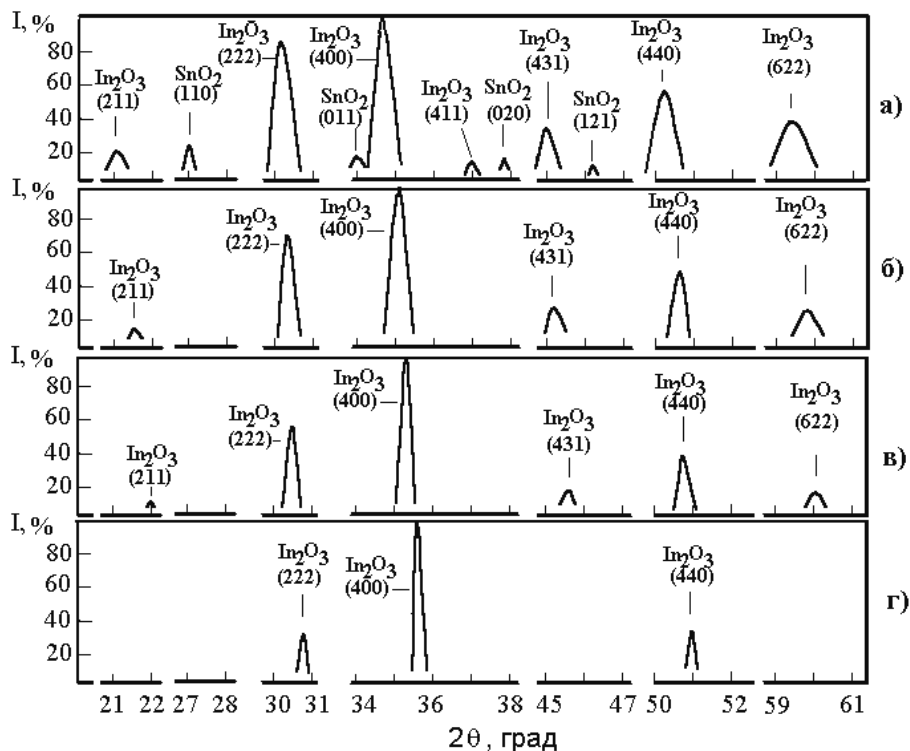


Рис. 1. Рентгендифрактограммы (Cu анод) пленок ИТО полученных при распылении мишеней различного состава: а) 20 вес. %  $\text{SnO}_2$  + 80 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; б) 15 вес. %  $\text{SnO}_2$  + 85 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; в) 10 вес. %  $\text{SnO}_2$  + 90 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; г) 5 вес. %  $\text{SnO}_2$  + 95 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

После структурной аттестации полученных пленок ИТО были проведены исследования их электрических и оптических свойств. Результаты исследований представлены в таблице 1. Анализ полученных результатов свидетельствует о том что, при снижении концентрации оксида олова в составе мишени от 20 вес. % до 10 вес. % происходит монотонное уменьшение поверхностного и удельного электросопротивления от  $R=52 \text{ Ом}/\square$  и  $\rho=3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  до  $R=3,9 \text{ Ом}/\square$  и  $\rho=2,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . В соответствии с результатами измерений э.д.с. Холла это в первую очередь обусловлено увеличением подвижности основных носителей заряда от  $\mu=6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  до  $\mu=57 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . При этом концентрация основных носителей ( $n$ ) ведет себя немонотонно. Вначале со снижением концентрации легирующей фазы от 20 вес. %  $n$  нетрадиционным образом возрастает. Действительно, при магнетронном распылении элементный состав пленки ИТО с высокой точностью соответствует элементному составу распыляемой мишени [7]. Это обусловлено тем, что коэффициенты рас-

пыления соединений  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  очень близки [8]. Поэтому несомненно, что с ростом концентрации легирующей примеси в составе мишени увеличивается число атомов легирующей примеси в пленке. Тем не менее, необходимо принять во внимание, что в поликристаллической пленке ИТО не все атомы Sn находятся в электрически активном четырехвалентном состоянии, замещая атомы In в кристаллической решетке соединения  $\text{In}_2\text{O}_3$  [8,9]. Часть атомов олова может находиться в электрически неактивном состоянии в виде отдельной фазы либо двухвалентном виде в любой кристаллографической позиции или в электрически неактивном четырехвалентном состоянии, занимая междоузлья, границы зерен поликристаллической пленки. В экспериментальных образцах, полученных путем распыления мишени содержащей 20 вес. % фазы  $\text{SnO}_2$ , было идентифицировано ее наличие и в пленке в виде отдельной фазы. Следовательно, в таких пленках ИТО значительная часть легирующей примеси находится в виде указанной выше фазы, и поэтому такие пленки не обладают высокой концентра-

цией основных носителей заряда, несмотря на значительную концентрацию легирующей фазы в составе мишени. При уменьшении содержания  $\text{SnO}_2$  в составе мишени в пленках ИТО фаза  $\text{SnO}_2$  рентгендифрактометрически не идентифицируется, т.е. ее содержание ниже порога чувствительности этого метода, который составляет несколько процентов. Поэтому, возможно, несмотря на уменьшение концентрации легирующей примеси в пленке, ее количество в объеме зерен в электрически активном состоянии увеличивается. Это и приводит к экспериментально наблюдаемому росту концентрации основных носителей заряда при уменьшении легирующей фазы  $\text{SnO}_2$  в составе мишени от 20 вес. % до 15 вес. %. Затем при дальнейшем снижении концентрации легирующей фазы до 5 вес. % наблюдается традиционное снижение концентрации основных носителей заряда, что и обуславливает наблюдаемый экспериментально рост  $\rho$ .

Таблица 1

Влияние состава мишени на параметры кристаллической структуры, электрические и оптические свойства пленок ИТО полученных при температуре подложки  $400^\circ\text{C}$ .

$\text{SnO}_2$ , вес. %	20	15	10	5
$t$ , нм	670	610	660	630
$R$ , $\Omega/\square$	52,0	13,6	3,9	10,0
$\rho$ , $10^{-4}\text{Ом}\cdot\text{см}$	35,0	8,3	2,6	1,9
$\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	6	15	57	54
$n$ , $10^{20}\text{см}^{-3}$	3,0	5,0	4,2	1,1
$T_{400-800}$	0,76	0,80	0,86	0,91
$\Phi$ , $\text{Ом}^{-1}$	$1,2\cdot 10^{-3}$	$7,9\cdot 10^{-3}$	$5,6\cdot 10^{-2}$	$3,4\cdot 10^{-2}$

Максимальное значение фактора качества  $\Phi = 5,6\cdot 10^{-2}\text{Ом}^{-1}$  имеют пленки ИТО толщиной 0,66 мкм, полученные при магнетронном распылении мишени, содержащей 10 вес % легирующей фазы  $\text{SnO}_2$ . Поэтому именно такой состав мишени использовался в дальнейшем для проведения исследований влияния температуры осаждения на оптические и электрические свойства пленок ИТО. Так как согласно [9] поверхностное сопротивление ниже  $12\text{Ом}/\square$  не оказывает негативного влияния на работу солнечных элементов, а нами были получены слои с  $R = 3,9\ \Omega/\square$ , то для увеличения прозрачности пленок их толщина была уменьшена в несколько раз, поскольку закономерный рост поверхностного сопротивления слоев не должен превысить допустимые значения. Результаты исследования оптических и электрических свойств ИТО приведены в таблице 2. Исследования показали, что максимальным фактором качества  $\Phi = 4,7\cdot 10^{-2}\text{Ом}^{-1}$  обладают пленки ИТО, полученные при температуре  $300^\circ\text{C}$ , что обусловлено оптимальным сочетанием оптических свойств (рис.2 а, б) и электрических характеристик (таблица 2).

Исследования слоев ИТО методом растровой микроскопии свидетельствует об изменении степени развитости поверхности по мере роста температуры осаждения (Рис.3). При увеличении температуры от  $100^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  степень развитости поверхности уменьшается почти в два раза.

Таблица 2

Влияние температуры подложки на электрические и оптические свойства пленок ИТО.

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

Таким образом, в работе была проведена оптимизация условий неактивного магнетронного осаждения на постоянном токе пленок ИТО для их использования в качестве прозрачных проводящих электродов современных изделий оптоэлектроники. Установлено, что максимальный фактор качества  $\Phi = 4,7\cdot 10^{-2}\text{Ом}^{-1}$  имеют пленки ИТО, получен-

ные при распылении мишени состоящей из 10 вес. %  $\text{SnO}_2$  + 90 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ , если температура осаждения составляет  $300^\circ\text{C}$ , а удельная мощность  $0,4\text{Вт}/\text{см}^2$ . Предполагается, что оптимизация оптических свойств пленок ИТО связана с формированием однофазных слоев оксида индия которые преимущественно ориентированных в направлении [004] и обладают

малой степенью развитости поверхностного рельефа. Оптимизация электрических свойств обусловлена максимальной подвижностью основных носителей заряда, которая достигает

соответствующих мировым аналогам значения —  $57 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Работа поддержана грантом РФФИ №08-08-99071-р\_офи.

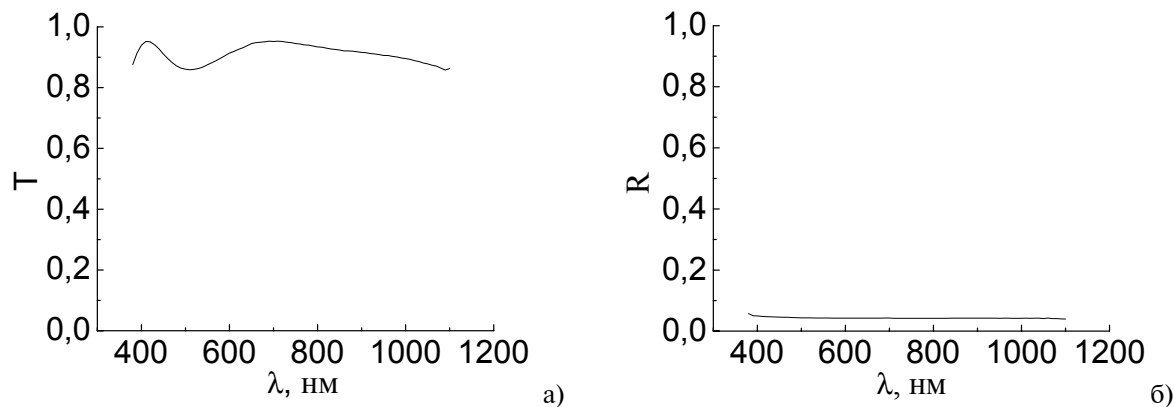


Рис. 2. Спектр пропускания (а) и отражения (б) пленки ИТО осажденной при температуре 300°C.

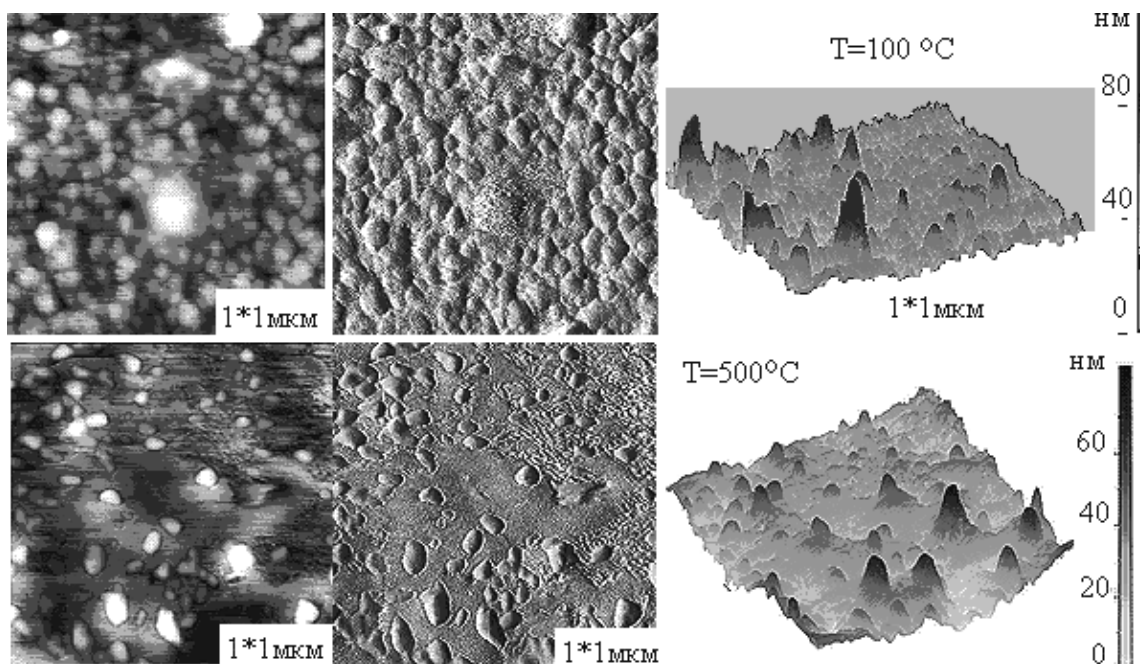


Рис. 3. Микрофотографии поверхности слоев ИТО исследованные с помощью растрового (а) и атомного силового микроскопа (б); гистограмма поверхности (в).

### Литература

- Martinez M.A., Gullien C., Gutierrez C., Herrero J., Optimization of CdS-TCO bi-layers for their application as windows in photo-voltaic solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 1996. — Vol. 43, №4. — P. 297-310.
- Чопра Ч, Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. — М.: Мир, 1986. — 435 с.
- Venkatesan M., Gee S., Mitra U., Indium tin oxide for metallization in microelectronic device // Thin Solid Film. — 1989. — Vol. 170. — P.151-162.
- T.J., Wu X., Sheldon P., Rose D.H., Development high-performance transparent conducting oxides and their impact on the performance CdS/CdTe solar cells Coutts // Proceeding of the 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion. — Vienna (Austrian). — 1999. — P. 720- 724.
- JCPDS card N 06-0416.
- Moutinho H.R., Hasoon F.S., Abulfotuh F. and Kazmerski K., Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-space sublimation, and sputtering // Journal

- Vacuum Science Technology A. — 1995. — Vol. 13, № 6. — P. 2877-2883.
7. Данилин Б.С., Получение тонкопленочных слоев с помощью магнетронных систем ионного распыления // Зарубежная электронная техника. — 1978. — Вып.4. — С. 87-104.
  8. Balasubramanian N. and Subramanyam A., Electrical and optical properties of reactive evaporated indium tin oxide (ITO) films-dependence on substrate temperature and tin concentration // J. Phys.D; Appl.Phys. — 1988. — Vol. 22. — P. 206-209.
  9. Balasubramanian N. and Subramanyam A. Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide films // Materials Science and Engineering. — 1988. — B1. — P. 279-281.