

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА ПЛЕНОК ИТО НА ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ю.С. Жидик^{1), 2)}, А.А. Чистоедова¹⁾, Е.В. Жидик¹⁾, С.В. Смирнов¹⁾

¹⁾Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, Томск, Россия, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru,
ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, serafim.v.smirnov@tusur.ru

²⁾Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, пл. Академика Зуева 1, Томск, Россия

В работе приведены результаты обширных исследований электрофизических пленок ИТО, полученных методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава индия и олова в кислородосодержащей атмосфере. Показано, что данные пленки имеют полупроводниковый тип электропроводности и аморфную структуру. При этом последующий отжиг пленок при температуре 600 °С способствует образованию кристаллической фазы, увеличению концентрации и подвижности носителей заряда. Все это увеличивает электропроводность пленок на два порядка. Также показано, что высокотемпературный отжиг пленок ИТО после их напыления способствует смене типа проводимости, в результате чего пленки ИТО проявляют электрофизические свойства металлов. Установлено, что наряду с термоактивационным механизмом проводимости наблюдается прыжковая проводимость по локализованным состояниям в запрещенной зоне.

Ключевые слова: пленки оксида индий – олово (ИТО); технология осаждения; электрофизические свойства; механизм электропроводности.

A RESEARCH OF THE ITO FILMS HIGH-TEMPERATURE ANNEALING EFFECT ON THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

Yu.S. Zhidik^{1), 2)}, A.A. Chistoedova¹⁾, E.V. Zhidik¹⁾, S.V. Smirnov¹⁾

¹⁾Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., Tomsk, Russia, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru,
ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, serafim.v.smirnov@tusur.ru

²⁾V.E. Zueva Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
1 Academician Zuev Sq., Tomsk, Russia

The paper presents the results of extensive studies of ITO electrophysical films obtained by reactive magnetron sputtering of a target made from an alloy of indium and tin in an oxygen-containing atmosphere. It is shown that, immediately after the deposition, these films have a semiconductor type of electrical conductivity and amorphous structure. In this case, the subsequent annealing of the films at a temperature of 600 °C in a nitrogen atmosphere promotes the formation of a crystalline phase. Due to the formation of the crystalline phase, the mobility of charge carriers increases. Also, in the process of annealing, oxygen atoms diffuse from the film volume, thereby increasing the concentration of conduction electrons. All this increases the electrical conductivity of films by magnitude of two orders. It has been shown that high-temperature annealing of ITO films after their deposition promotes a change in the type of conductivity with such a result that ITO films exhibit the electrophysical properties of metals. This is indicated by the measured values of the resistance temperature coefficient, the position of the Fermi level in the conduction band, and the behavior of the temperature dependence of the resistance change. It was established that, along with the thermo-activation mechanism of conduction, there is observed hopping conduction due to localized states in the forbidden zone. As a result, the conductivity of the films increases non-linearly with the increasing frequency of alternating current. These studies are of particular relevance in the development of technology for the formation of coatings based on ITO films, as well as in the application of ITO films in the elemental base of oxide electronics.

Keywords: indium-tin oxide films (ITO); deposition technology; electrophysical properties; electrical conductivity mechanism.

Введение

Современная электроника в значительной степени определяется низкоразмерными свойствами полупроводниковых материалов. В отличие от металлов и полупроводников, оксиды переходных металлов обладают намного более широким спектром возможных физических состояний и свойств. Если возможность управления электронными и световыми потоками в полупроводниковых гетероструктурах, изученная Ж. И. Алферовым, привела к полупроводниковой революции XX века, то следующий прорыв в создании новых функциональных материалов можно связать с возможностью управления электронными потоками и магнетизмом в оксидных гетероструктурах [1].

В связи с этим особо актуальными являются комплексные фундаментальные исследования свойств электрофизических свойств тонких пленок прозрачных проводящих оксидов для развития элементной базы оксидной электроники. Таким образом, целью данной работы является исследование электрофизических свойств пленок ИТО.

Стоит отметить, что результаты данных исследований электрофизических свойств пленок ИТО, относящихся к классу прозрачных проводящих оксидных материалов, позволяют также составить модель синтеза таких материалов n- и p-типов проводимости с описанием фундаментальных закономерностей изменения механизмов электропроводности и их свойств [1, 2].

Методика эксперимента

В качестве объектов исследований выбраны тонкие пленки оксида индия, легированного оловом (indium tin oxide, ITO), нанесенные на ситалловые подложки методом реактивного магнетронного распыления компактной мишени, состоящей из сплава индия (90%) и олова (10%), в смеси газов аргона и кислорода. Перед напылением пленок все подложки проходили химическую очистку. Далее подложки загружались в рабочую камеру установки вакуумного напыления УВН-2, атмосфера в которой откачивалась до предельного давления $7 \cdot 10^{-3}$ Па. После создания необходимого состава рабочей атмосферы из смеси газов $\text{Ar}(84\%)+\text{O}_2(16\%)$ в камере при рабочем давлении $8 \cdot 10^{-1}$ Па производилось напыление пленок в течение 10 минут при рабочем токе 0.3 А [3]. После напыления часть исследуемых образцов подвергалась высокотемпературному отжигу в атмосфере азота при температуре 600°C в течении 20 минут. В результате проведения такого высокотемпературного отжига происходит снижение удельного поверхностного сопротивления пленок ITO с 400 Ом/□ до 6 Ом/□. Для проведения измерений электрофизических величин на исследуемые образцы были осаждены алюминиевые контакты толщиной 200 нм методом термического испарения.

Результаты и их обсуждение

С помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 были получены микрофотографии поверхности полученных пленок ITO до и после проведения высокотемпературного отжига (рис. 1).

Исследование морфологии поверхности полученных пленок ITO показало, что структура пленок сразу после напыления неупорядоченная и содержит на своей поверхности большое количество вздутий (рис. 1а). Размер вздутий от 2.5 до 10 мкм. Однако вследствие высокотемпературного отжига произошло выравнивание поверхности пленки из-за схлопывания вздутий. Размер таких образований достигает 5 мкм.

Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ образцов ITO до и после отжига, результаты которого приведены на рис. 2.

Снятая рентгенограмма показывает, что с отжигом при температуре 600°C происходит частичное образование кристаллической структуры в объеме. Судя по дифракционным отражениям, после отжига пленок преобладает ориентация плоскостей отражения (222), что соответствует плоскости роста кристаллов [111]. Размер областей когерентного рассеяния, определенный по методу Шерера-Дебая составляет 84 нм [4].

Измерение параметров носителей зарядов с использованием эффекта Холла показало, что в процессе отжига пленок ITO также происходит увеличение концентрации и подвижности носителей заряда с $1.4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и $15.7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ до значений $6.0 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ и $17.8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно. Измеренные значения концентрации и подвижности основных носителей заряда совпадают со значениями, полученными другими коллективами [5-7].

Таким образом, анализ изменений после проведения высокотемпературного отжига морфологии

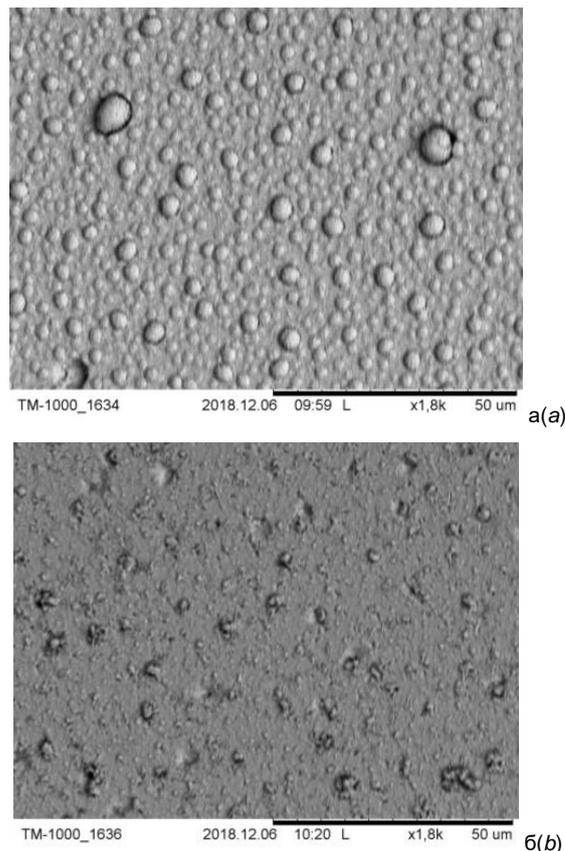


Рис. 1. Поверхности исследуемых пленок ITO: а – до отжига; б – после проведения отжига в атмосфере азота

Fig. 1. The surfaces of the studied ITO films: a - before annealing; b - after annealing in a nitrogen atmosphere

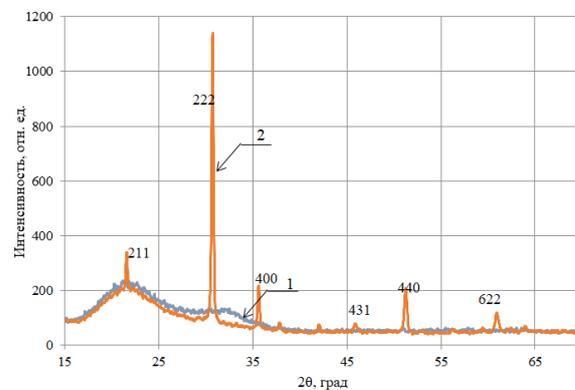


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемых пленок ITO: 1 – до отжига; 2 – после проведения отжига в атмосфере азота

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the investigated ITO films: 1 - before annealing; 2 - after annealing in a nitrogen atmosphere

поверхности пленок ITO и рентгенограмм подтверждает выдвинутую нами ранее теорию о том, что снижение удельного сопротивления пленок ITO на два порядка в процессе проведения высокотемпературного отжига обусловлено двумя механизмами [8]. Во-первых, в процессе высокотемпературной обработки оксидной пленки атомы кислорода, внедренные между узлами кристаллической решетки или расположенные на границах зерен, диффундируют из объема оксидной пленки. Образующиеся кислородные вакансии действуют как доноры для

электронов, увеличивая их концентрацию. Во-вторых, за счет формирования более выраженной кристаллической структуры пленок ИТО в процессе их отжига увеличивается подвижность носителей заряда.

Для установления механизма электропроводности пленок ИТО были сняты температурные зависимости сопротивления в диапазоне от температуры жидкого азота до комнатной (рис. 3).

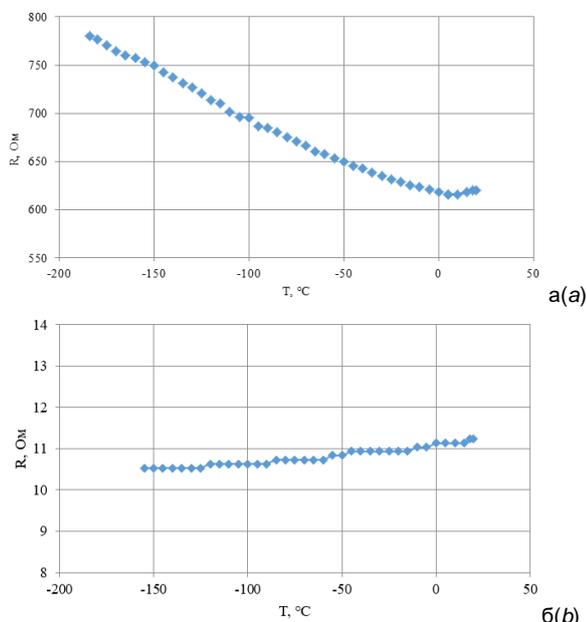


Рис. 3. Температурные зависимости исследуемых пленок ИТО: а – до отжига; б – после проведения отжига в атмосфере азота

Fig. 3. Temperature dependences of the studied ITO films: a - before annealing; b - after annealing in a nitrogen atmosphere

Анализ приведенных температурных зависимостей сопротивления пленок ИТО указывает на смену типа проводимости пленок в процессе отжига. До проведения отжига сразу же после напыления пленки ИТО обладают полупроводниковым типом проводимости. Отжиг пленок ИТО способствует смене проводимости на металлический тип, в результате чего при снижении температуры происходит некоторое монотонное увеличение электропроводности. Рассчитанный для отожженных пленок ИТО температурный коэффициент сопротивления (ТКС) составил $3.8 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. ТКС по своему порядку соответствует ТКС для металлов. Такое значение ТКС обусловлено рассеянием на фононах, дефектах и ионах примеси.

Экспериментальные данные по термо-ЭДС для отожженных пленок ИТО позволили рассчитать разность уровней $E_c - E_F$, которая составила -0.09 эВ. Таким образом, уровень Ферми лежит в зоне проводимости, и исследуемые пленки ИТО, подверженные высокотемпературному отжигу, можно считать вырожденными [9].

График зависимости проводимости от частоты переменного тока представлен на рисунке 4.

Представленная частотная зависимость электропроводности исследуемых пленок ИТО показывает, что проводимость пленок нелинейно увеличивается с ростом частоты переменного тока. Такое

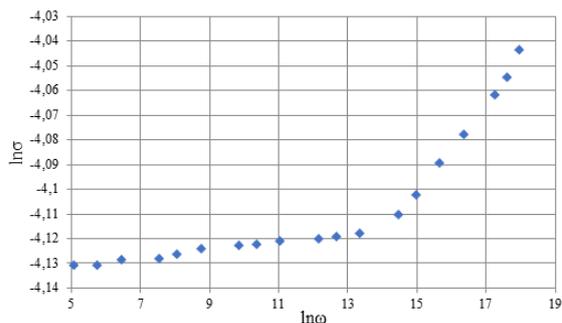


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости пленок ИТО после проведения высокотемпературного отжига

Fig. 4. Frequency dependence of the conductivity of ITO films after high-temperature annealing

поведение зависимости характерно для прыжкового механизма электропроводности по локализованным состояниям, расположенным в зоне проводимости [10].

Заключение

Пленки ИТО, полученные методом магнетронного распыления мишени из сплава индия и олова в кислородосодержащей атмосфере, имеют полупроводниковый тип электропроводности и аморфную структуру. После отжига при температуре 600°C тип проводимости становится металлическим, частично образуется кристаллическая фаза и общее сопротивление пленок уменьшается. Образцы исследуемых пленок ИТО после отжига обладают меньшим ТКС. Установлено, что наряду с термоактивационным механизмом проводимости наблюдается прыжковый по локализованным состояниям в запрещенной зоне. Рассчитанный уровень Ферми на 0.09 эВ находится выше зоны проводимости, в связи с чем пленки, полученные при данных режимах, относятся к вырожденным полупроводникам.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00708.

Библиографические ссылки

1. Семикина Т.В., Комащенко В.Н., Шмырева Л.Н. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники. *Электроника и связь* 2010; (3): 20-28.
2. Ogale S. B. Thin films and heterostructures for oxide electronics. Springer Science + Business Media, Inc; 2005. 416 p.
3. Жидик Ю.С., Троян П.Е., Сахаров Ю.С. Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2014; 31(1): 99-102.
4. Чистоедова А.А., Петрюк А.Е., Жидик Ю.С., Смирнов С.В. Светопропускающие проводящие покрытия ИТО. В кн.: Гадюкина А.В., редактор. Материалы XII Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации». (03 - 07 декабря 2018 года), г. Новосибирск. Новосибирск: Изд-во НГТУ; 2018. Часть 3. С. 285 – 289.
5. Facchetti A., Marks T.J. Transparent Electronics: From Synthesis to Applications. Wiley; 2010. 452 p.

6. Амосова Л. П. Электрооптические свойства и структурные особенности аморфного ITO. *Физика и техника полупроводников* 2015; 49(3): 426-430.
 7. Сахаров Ю.В., Троян П.Е., Жидик Ю.С. Исследование механизмов электропроводности пленок оксида индия, легированного оловом. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2015; 37(3): 85 – 88.
 8. Жидик Ю. С., Троян П. Е. Технология получения электропроводящих пленок ITO высокой оптической прозрачности с низким значением величины удельного поверхностного сопротивления. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2012; 26(2), часть 2: 169-171.
 9. Кульчин Ю.Н., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Белов Р.В., Галкин К.Н. Применение критерия Мотта для анализа проводимости в Na-beta-алюминатах, легированных иттрием. *Физика твердого тела* 2009; 51(8): 1530-1532.
 10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Москва: Мир; 1974. 472 с.
- ### References
1. Semikina T.V., Komashchenko V.N., Shmyreva L.N. Oksidnaya elektronika kak odno iz napravleniy prozrachnoy elektroniki. *Elektronika i svyaz'* 2010; (3): 20-28. (In Russian).
 2. Ogale S. B. Thin films and heterostructures for oxide electronics. Springer Science + Business Media, Inc; 2005. 416 p.
 3. Zhidik Yu.S., Troyan P.E., Sakharov Yu.S. Prozhnnye elektroprovodyashchie pokrytiya s kontroliruemymi znacheniyami koeffitsienta propuskaniya i poverkhnostnogo soprotivleniya. *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki* 2014; 31(1): 99-102. (In Russian).
 4. Chistoedova A.A., Petryuk A.E., Zhidik Yu.S., Smirnov S.V. Svetopropuskayushchie provodyashchie pokrytiya ITO. V kn.: Gadyukina A.V., redaktor. *Materialy XII Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii molodykh uchenykh «Nauka. Tekhnologii. Innovatsii»*. (03 - 07 dekabrya 2018 goda), g. Novosibirsk. Novosibirsk: Izd-vo NGTU; 2018. Chast' 3. S. 285 – 289. (In Russian).
 5. Facchetti A., Marks T.J. *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*. Wiley 2010; p.452.
 6. Amosova L. P. Elektroopticheskie svoystva i strukturnye osobennosti amorfnoy ITO. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 2015; 49(3): 426-430. (In Russian).
 7. Sakharov Yu.V., Troyan P.E., Zhidik Yu.S. Issledovanie mekhanizmov elektroprovodnosti plenok oksida indiya, legirovannogo olovom. *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki* 2015; 37(3): 85 – 88. (In Russian).
 8. Zhidik Yu. S., Troyan P. E. Tekhnologiya polucheniya elektroprovodyashchikh plenok ITO vysokoy opticheskoy prozrachnosti s nizkim znacheniem velichiny udel'nogo poverkhnostnogo soprotivleniya. *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki* 2012; 26(2), chast' 2: 169-171. (In Russian).
 9. Kul'chin Yu.N., Pushkin A.A., Malovitskiy Yu.N., Belov R.V., Gal'kin K.N. Primenenie kriteriya Motta dlya analiza provodimosti v Na-beta-alyuminatakh, legirovannykh ittriem. *Fizika tverdogo tela* 2009; 51(8): 1530-1532.
 10. Mott N., Devis E. *Elektronnye protsessy v nekrystallicheskih veshchestvakh*. Moscow: Mir; 1974. 472 s.