УДК 533.9.07

Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, Ю.С. Жидик

Исследование механизмов электропроводности пленок оксида индия, легированного оловом

Приводятся данные по изучению механизмов электропроводности полупроводниковых пленок ITO, напыленных методом реактивного магнетронного распыления на стеклянные подложки с последующим высокотемпературным отжигом и без него. Установлено, что высокотемпературный отжиг пленок ITO сразу же после напыления способствует увеличению электропроводности за счет повышения кристалличности пленки и полной активации легирующей примеси. Оба эффекта приводят к снижению удельного поверхностного сопротивления более чем в 20 раз. Установлено, что в пленках ITO в интервале низких температур доминирующим является механизм проводимости Мотта.

Ключевые слова: TCO, ITO, электропроводность, энергия активации, электропроводность Мотта.

В настоящее время все большее количество работ различных коллективов сообщают о перспективах исследования полупроводниковых прозрачных оксидов (Transparent Conducting Oxide или TCO), таких, как In_2O_3, ZnO, SnO_2, CdO, Ga_2O_3, TiO_2 и более сложных двойных и тройных оксидов [1–3]. Это связано с тем, что такие материалы будучи электропроводящими обладают одновременно высокой прозрачностью (до 90%) в видимом диапазоне. Одной из основных областей применения представленных оксидов является их использование в качестве прозрачных проводящих электродов в современных устройствах отображения информации, органических и неорганических светоизлучающих диодов, солнечных батарей. При этом основная часть публикуемых исследователями работ связана с изучением технологических вопросов синтеза таких материалов на различные подложки.

Однако в научном и прикладном аспектах не менее важную роль занимают и исследования, посвящённые установлению механизмов влияния технологии синтеза пленок прозрачных полупроводниковых оксидов на их электрофизические свойства. Четкие знания механизма проводимости и взаимосвязи энергии активации проводимости с энергетическими характеристиками примесных атомов необходимы для получения наилучших электрических характеристик пленок TCO, синтезированных при низких температурах. Однако таким исследованиям уделено мало внимания, и детального объяснения влияния технологии нанесения пленок проводящих прозрачных оксидов на их электрофизические свойства не приводится.

Настоящая работа посвящена изучению механизмов электропроводности полупроводниковых пленок In_2O_3, легированных атомами Sn (Indium Tin Oxide, ITO) аморфной структуры, и установлению связи электропроводности с энергией активации.

Механизм электропроводности в пленках ITO может несколько отличаться от классического механизма электропроводности примесного полупроводника вследствие вклада нескольких составляющих: электропроводность, обусловленная наличием донорных кислородных вакансий; примесная электропроводность, обусловленная наличием атомов четырехвалентного олова. Кроме этого, в пленках ITO возможно наличие так называемой прыжковой проводимости Мотта, которая осуществляется путем перескоков электронов по локализованным состояниям. Присутствие нескольких механизмов требует весьма нетривиального подхода к исследованию их вклада в общую электропроводность.

Методика проведения эксперимента. Для исследования механизма электропроводности пленок ITO были подготовлены образцы двух видов. Первые образцы пленок с удельным поверхностным сопротивлением R_S = 30 Ом/□ при толщине 90 нм были изготовлены по технологии, разработанной нами и детально описанной в [4], включающей в себя магнетронное распыление металлической мишени In(90%)/Sn(10%) в кислородосодержащей атмосфере с последующей конденсацией окисленных атомов индия и олова на стеклянную подложку, нагретую до температуры 200 °C, и термический отжиг сконденсированных пленок при температуре 400 °C. Вторые образцы изготавливались по этой же технологии, но без проведения последующего высокотемпературного

отжига. Вследствие низкой концентрации донорных кислородных вакансий удельное поверхностное сопротивление таких пленок ITO было на уровне 625 Ом/□.

На подготовленные образцы для подключения необходимых измерительных приборов напылялись четыре медных контакта в виде площадок, расположенных попарно противоположно друг другу и равноудаленных друг от друга на расстояние 1,5 см.

Определение концентрации и подвижности основных носителей заряда осуществлялось с использованием методики, основанной на эффекте Холла, заключающейся в измерении холловской разности потенциалов исследуемого образца, по которому проходит электрический ток, помещенного в магнитное поле, и последующем расчёте константы Холла, концентрации и подвижности носителей в материале.

Определение энергии активации проводимости аморфных пленок осуществлялось путем снятия температурной зависимости электропроводности. Температурная зависимость электропроводности полупроводников определяется температурной зависимостью как концентрации носителей заряда, так и их подвижности. При этом подвижность носителей заряда в значительно меньшей степени зависит от температуры по сравнению с температурной зависимостью их концентрации. Поэтому можно считать, что электропроводность полупроводника растет с температурой примерно по тому же закону, что и концентрация электронов и дырок.

Снятие температурной зависимости осуществлялось следующим образом. Образцы прижимались к массивному корпусу резистивного нагревательного элемента, подключенного к источнику постоянного тока с регулируемым выходным напряжением. Контроль температуры нагрева образца производился термопарой. Сопротивление образцов измерялось измерителем иммитанса Е7-20, подключенным к контактным медным площадкам образцов.

Результаты и обсуждение. Измерение электронно-кинетических характеристик носителей заряда с использованием эффекта Холла показало, что уменьшение значения удельного поверхностного сопротивления исследуемых образцов при проведении высокотемпературного отжига обусловлено увеличением как концентрации носителей заряда с $2{,}7\cdot10^{26}$ до $9{,}3\cdot10^{26}$ м$^{-3}$, так и увеличением подвижности носителей с $4\cdot10^{-4}$ ·с до $2{,}9\cdot10^{-3}$ м^2/В·с соответственно.

По всей видимости такое увеличение значений концентрации и подвижности носителей после проведения отжига пленок происходит по двум причинам. Во-первых, увеличивается концентрация носителей заряда за счет образования кислородных вакансий. Вероятно, некоторые из кластеров связи In_2O_3 могут разрушаться при низком парциальном давлении кислорода и повышенной температуре. Потеря междоузельного аниона O^{2-} даёт два дополнительных электрона проводимости из разорванных связей. Вторая причина связана с повышением структурного совершенства пленок ITO, что приводит к увеличению подвижности носителей. Подобный результат был получен и коллективом авторов в [5], где с целью проверки влияния температуры отжига на структуру получаемых пленок проводился их рентгенофазный анализ. Результаты показали, что исходные пленки являются аморфными, в то время как рентгенограмма отожженных образцов обнаружила их кристаллическое строение.

Сравнивая рассчитанные значения концентрации и подвижности носителей зарядов с данными, полученными другими коллективами и описанными в [6, 7], можно сделать вывод, что в первых образцах пленок ITO, изготовленных по разработанной технологии, концентрация носителей и их подвижность близки к значениям, измеряемым другими коллективами. Это позволяет говорить о том, что используемое соотношение индия и олова в распыляемой мишени (90 вес. % к 10 вес. %) оптимально для получения низкоомных пленок ITO, а также подтверждает правильность выбора технологии напыления пленок ITO.

Для исследования температурной зависимости электропроводности, учтя, что $\sigma \sim 1/R$, снималась температурная зависимость удельного сопротивления. Снятые зависимости для трех образцов каждого типа были усреднены и перестроены в координатах $\mathrm{Ln}(1/R)$ от $1/T$ (рис. 1).

На построенных зависимостях сопротивления пленки ITO от температуры можно выделить следующие участки, характеризующие доминирующие механизмы электропроводности пленок.

В диапазоне температур от 300 до 400 К при увеличении температуры электропроводность обоих образцов монотонно возрастает за счет ионизации примесных атомов Sn. Рассчитанные на этом участке значения энергии активации для образцов пленок ITO, напыленных с последующим отжигом и без него, составили 0,0017 и 0,0212 эВ соответственно. При этом зависимость электро-

проводности от частоты указывает на наличие так называемого прыжкового переноса носителей заряда по уровням локализации за счет электрон-фононного взаимодействия (проводимость Мотта) [8].

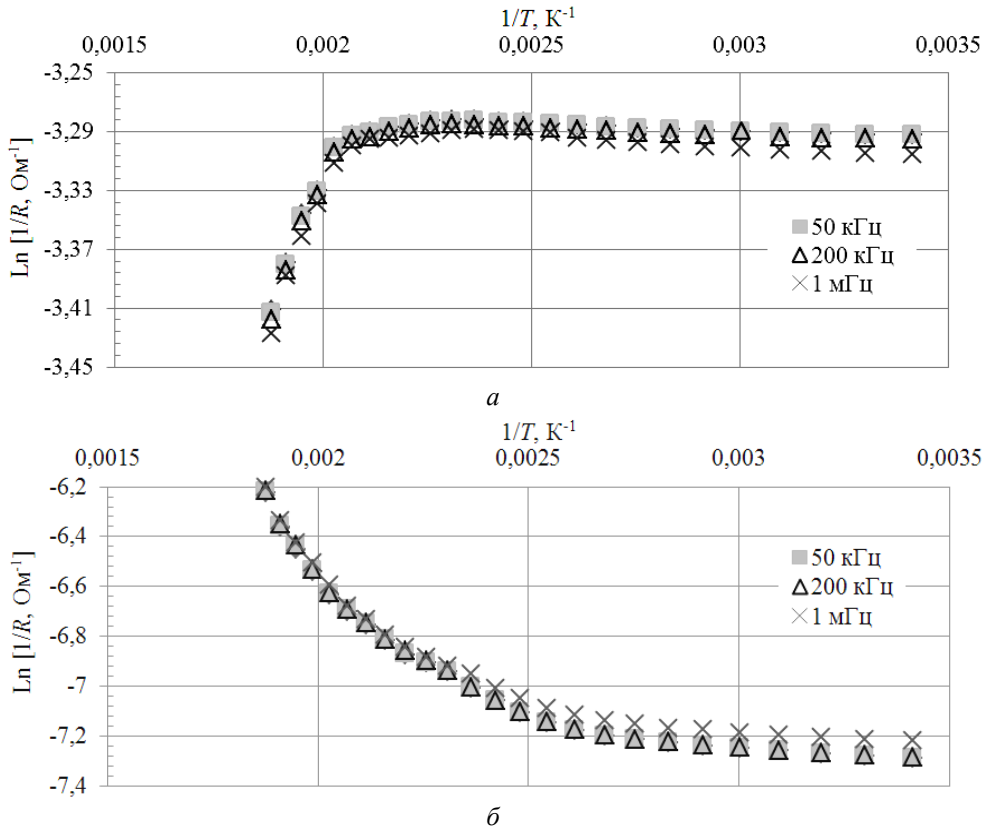

Рис. 1. Экспериментальные зависимости, характеризующие изменение сопротивления пленки ITO от температуры для образцов, напыленных с последующим отжигом (*а*) и без него (*б*)

При дальнейшем увеличении температуры нагрева образцов изменение их электропроводности ведет себя не одинаково, что говорит о различных механизмах проводимости. Так, уменьшение электропроводности образцов, напыленных по разработанной в [4] технологии с проведением высокотемпературного отжига и снижение энергии активации до –0,124 эВ можно связать с истощением примесных уровней, когда концентрация носителей заряда не увеличивается, а подвижность носителей продолжает падать (рис. 1, *а*). Электропроводность образцов, не подвергавшихся отжигу после напыления, с увеличением температуры выше 400 К продолжает возрастать, при этом, рассчитанная энергия активации на данном участке возросла на порядок до значения 0,321 эВ (рис. 1, *б*). Такое поведение данной зависимости в области высоких температур, вероятно, обусловлено тем, что сразу же после напыления пленок ITO не вся примесь в них является активированной, но при проведении их высокотемпературного отжига происходит активация легирующей примеси, что, несомненно, ведет к росту концентрации электронов проводимости.

Заключение. В результате проведенных исследований, направленных на изучение механизмов электропроводности полупроводниковых пленок In_2O_3, легированных атомами Sn, было установлено следующее. Проведение высокотемпературного отжига пленок ITO сразу же после их напыления способствует как увеличению подвижности носителей заряда за счет повышения кристаличности пленки, так и концентрации носителей за счет активации примеси. Оба эффекта приводят к снижению удельного поверхностного сопротивления более чем в 20 раз.

Также предварительно установлено, что в области температур до 400 К значительный вклад в механизм переноса носителей в пленках ITO вносит прыжковая проводимость Мотта. Более детальное доказательство наличия прыжковой проводимости в пленках ITO при низких температурах требует дополнительных экспериментов.

Публикация подготовлена в рамках выполнения госзаказа по разделу «Проведение научных исследований».

Литература

1. Данилина Т.И. Создание микрорельефных поверхностей в просветляющих оптических покрытиях для повышения внешней квантовой эффективности синих светодиодов на основе GaN / Т.И. Данилина, П.Е. Троян, И.А. Чистоедова // Доклады ТУСУРа. – Томск, 2011. – № 2(24), ч. 2. – С. 64–67.
2. Effect of ITO spreading layer on performance of blue light-emitting diodes / M.V. Bogdanov, K.A. Bulashevich, O.V. Khokhlev, I.Yu. Evstratov, M.S. Ramm, S.Yu. Karpov // Phys. stat. solid. – 2010. – № 7–8. – P. 2127–2131.
3. Hard Carbon Coating (DLC: «Diamond-Like Coating») [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.tydexoptics.com/materials1/coatings/dlccoatings/, свободный (дата обращения: 04.09.2014).
4. Троян П.Е. Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления / П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, Ю.С. Жидик // Доклады ТУСУРа (Томск). – 2014. – № 1(31). – С. 99–102.
5. Effects of substrate temperature and vacuum annealing on properties of ITO films prepared by radiofrequency magnetron sputtering / N. Boonyopakorn, N. Sripogpun, C. Thanachayanont, S. Dangtip // Chin. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 27, № 10. – P. 103–108.
6. Facchetti A. Transparent Electronics: From Synthesis to Applications / A. Facchetti, T. Marks. – USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. – 452 p.
7. Calnan S. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells / S. Calnan, A.N. Tiwari // Thin Solid Films. – 2010. – № 518. – P. 1839–1849.
8. Фатеев М.П. Теория прыжкового переноса в неупорядоченных системах // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 6. – С. 1053–1059.

Сахаров Юрий Владимирович
Канд. техн. наук, доцент каф. физической электроники (ФЭ) ТУСУРа
Тел.: 8-923-408-06-76
Эл. почта: Sakh99@mail.ru

Троян Павел Ефимович
Д-р техн. наук, профессор, зав. каф. ФЭ
Тел.: 8 (383-2) 41-39-36
Эл. почта: P.E. Troyan@mail.ru

Жидик Юрий Сергеевич
Аспирант каф. ФЭ
Тел.: 8-923-414-12-32
Эл. почта: Zhidikyur@mail.ru

Sakharov Y.V., Troyan P.E., Zhidik Y.S.

Research of mechanisms of electrical conductivity of indium oxide films doped with tin

The article presents data for the study of mechanisms of electrical conductivity of semiconductor films ITO, deposited by reactive magnetron sputtering on glass substrates, followed by high-temperature annealing and without it. It is found that the high temperature anneal of ITO film immediately after deposition increases the conductivity by increasing the crystallinity of the film and the full activation of the dopant. Both effects lead to a reduction in the surface resistivity of more than 20 times. It is found that the ITO films in the range of low temperatures largely manifested in Mott conduction mechanism.
Keywords: TCO, ITO, conductivity, activation energy, Mott electrical conductivity.