

УДК 628.9:519.6

П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, Ю.С. Жидик

Прозрачные электропроводящие покрытия с контролируруемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления

Разработана технология нанесения пленок ИТО с контролируемыми значениями удельного поверхностного сопротивления от 10–20 Ом/□ до 2–4 МОм/□ и коэффициента пропускания излучения в видимом диапазоне от 5 до 90%. При этом полученное минимальное значение поверхностного сопротивления соответствует мировому уровню. Рассмотрены возможности применения таких покрытий.

Ключевые слова: ИТО (indium tin oxide), магнетронное распыление, термический отжиг, прозрачный электрод, прозрачный обогревающий элемент, защитное покрытие.

Обнаруженное сочетание высокой электропроводности и оптической прозрачности широкозонных оксидных полупроводников обусловило огромный научный интерес к ним и их широкое практическое применение в качестве прозрачного электрода и одновременно просветляющего, а также пассивирующего слоя оптоэлектронных приборов.

В настоящее время одним из наиболее востребованных среди металлооксидных полупроводников является оксид индия, легированный оловом (ИТО). Чистый нелегированный оксид индия относится к вырожденным полупроводникам *n*-типа [1] с широкой запрещенной зоной (рис. 1), концентрация электронов проводимости в нем приблизительно достигает $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Существование свободных электронов проводимости в материале объясняется наличием кислородных вакансий. Для повышения концентрации электронов проводимости оксид индия легируют четырехвалентным оловом. Концентрация свободных носителей заряда возрастает при этом до 10^{21} см^{-3} , а подвижность свободных носителей заряда составляет от 10 до 30 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [2]. Уникальная особенность пленок ИТО заключается в том, что они, будучи электропроводящими, прозрачны для света видимой части спектра и отражают в ближней ИК-области (рис. 2). Такое сочетание свойств делает весьма актуальным исследование пленок оксида индия для их применения в различных областях техники.

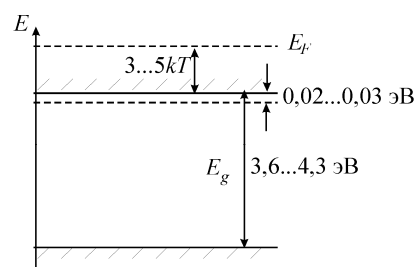


Рис. 1. Зонная диаграмма оксида индия In_2O_3

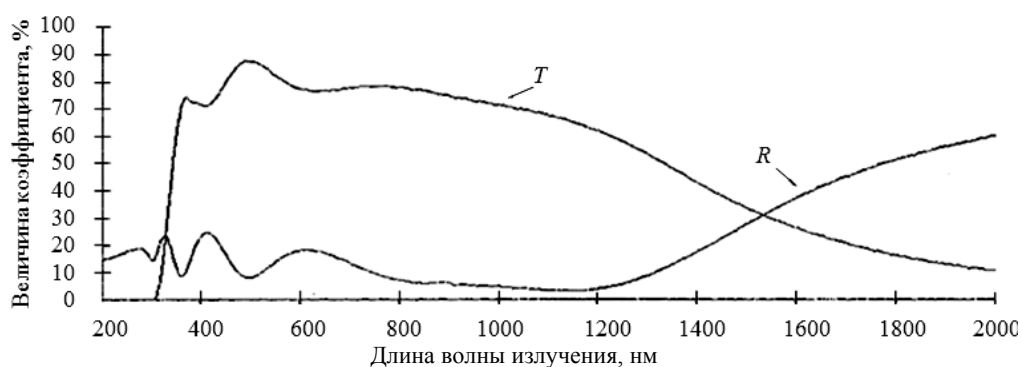


Рис. 2. Спектр пропускания (*T*) и отражения (*R*) образца стекла с нанесенной пленкой ИТО сопротивлением 40 Ом/□

Методика подготовки образцов и проведения измерений. Тонкие пленки оксида индия, легированного оловом, наносились на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления мишени из сплава индия (90%) и олова (10%) в кислородосодержащей атмосфере. Перед

нанесением тонкопленочных структур все подложки проходили тщательную подготовку: последовательная промывка в чистящем растворе, проточной воде, сушке и протирании техническим спиртом. Далее подложки помещались в вакуумную камеру, атмосфера в которой откачивалась до предельно допустимого давления $7 \cdot 10^{-3}$ Па. С целью повышения чистоты рабочей атмосферы на этапе предварительного разряжения атмосферы в вакуумной камере форвакуумным насосом проводилась продувка каналов подачи рабочих газов. В качестве рабочей атмосферы использовались следующие газы: аргон, кислород и смесь аргона и кислорода. После создания необходимой рабочей атмосферы в камере при давлении $8 \cdot 10^{-1}$ Па производилось напыление пленки в течение 10 мин при рабочем токе 0,2 А. Температура подложки во время напыления составляла 200–250 °С. Сразу после напыления прекращается подача газов, производится откачка атмосферы из рабочей камеры до давления порядка 0,013–0,1 Па и выполняется отжиг пленок в течение 30–40 мин при температуре выше 250 °С.

При исследовании полученных образцов измерения толщин пленок проводились с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Учитывая, что исследуемые пленки, как и стеклянная подложка, обладают высокой прозрачностью, для четкого анализа интерференционных полос и определения порядка интерференции по разную сторону ступеньки на подложку перед нанесением пленки локально наносился тонкий слой чернил, и определение толщины велось именно в этом месте. Для измерения поверхностного сопротивления использовался четырехзондовый метод. Этот метод не требует знания величины площади образца и может применяться для измерений поверхностного сопротивления пленок любой формы. Оптические характеристики получаемых образцов в видимой части спектра исследовались спектральным эллипсометрическим комплексом ЭЛЛИПС-1891 САГ, в области инфракрасного излучения – фурье-спектрометром «Инфралюм ФТ-801».

Результаты и обсуждение. По оговоренной технологии, в зависимости от парциального давления кислорода в смеси газов, были получены прозрачные покрытия толщиной 90–110 нм с удельным поверхностным сопротивлением от 10–20 Ом/□ до 2–4 МОм/□, при этом коэффициент пропускания в видимой части спектра находится на уровне 80–90%, а коэффициент отражения в ИК-области достигает 85%. График зависимости величин удельного поверхностного сопротивления и коэффициента пропускания полученных пленок ИТО от парциального давления кислорода в вакуумной камере показан на рис. 3.

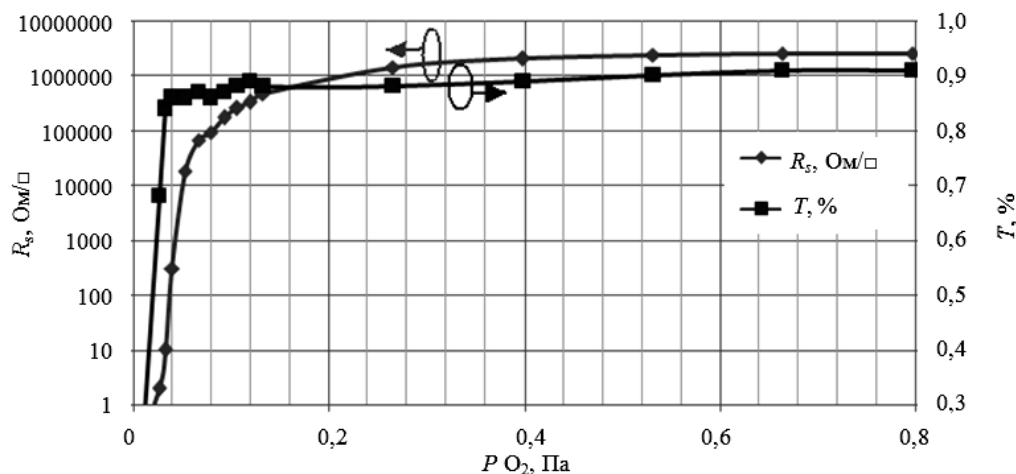


Рис. 3. Зависимость величины поверхностного сопротивления R_s и коэффициента пропускания T пленок ИТО от величины парциального давления кислорода в рабочей смеси газов

Полученные результаты позволили отметить следующее. Пленки, нанесенные распылением мишени In–Sn в атмосфере чистого аргона, как и следовало ожидать, не прозрачны для видимого света вследствие того, что представляют собой металлическую пленку. Этим также обусловлено их низкое поверхностное сопротивление.

При распылении мишени ионами кислорода полученные пленки характеризует высокая прозрачность. Однако, с точки зрения электропроводности, они являются практически диэлектрическими как до, так и после отжига. Связано это, по всей видимости, с тем, что, как говорилось выше, их электропроводность обусловлена наличием кислородных вакансий. Кислородные вакансии, с одной стороны, обеспечивают наличие электронов проводимости в материале, с другой – вызывают

диффузное рассеяние света. В данном случае, в связи с большой концентрацией кислорода в составе газовой смеси, кислородные вакансии в пленке практически отсутствуют, что и явилось причиной сочетания высокой прозрачности и низкой электропроводности. Таким образом, варьируя парциальным давлением кислорода в газовой смеси $\text{Ar}+\text{O}_2$, возможно получать пленки ИТО с заданным поверхностным сопротивлением.

Наиболее низкая величина поверхностного сопротивления $10 \text{ Ом}/\square$ при оптической прозрачности оксидных пленок на уровне 85–87% была получена при парциальном давлении кислорода в газовой смеси на уровне 0,03 Па, при этом значительную роль в снижении сопротивления пленок играет их отжиг в вакууме после напыления. Вероятно, такое явление является следствием того, что в процессе высокотемпературной обработки оксидной пленки атомы кислорода, внедренные между узлами кристаллической решетки или расположенные на границах зерен, диффундируют из объема пленки. Образующиеся кислородные вакансии действуют как доноры для электронов, увеличивая их концентрацию. Следовательно, в результате отжига удельное поверхностное сопротивление оксидной пленки уменьшается как за счет увеличения концентрации электронов, так и за счет увеличения их подвижности.

Использование данной технологии нанесения оптически прозрачных электропроводящих пленок ИТО, отражающих ИК-излучение, позволило прорабатывать вопрос об их применении в различных сферах. Одна из таких сфер связана с решением проблемы запотевания и обмерзания объективов веб- и видеокамер, визиров, смотровых оптических окон, устройств телевизионного или визуального наблюдения благодаря возможности использования пленок ИТО в качестве прозрачного элемента для обогрева объективов приборов. Преимущества такого решения заключаются в высокой скорости очистки поля обзора (энергоэффективность стекла с таким нагревающим элементом до 90% выше по сравнению со стеклом, подогреваемым отдельным нагревательным элементом по его краю), а также в том, что нагреватель не требует собственного места в кожухе камеры. В данный момент разработана конструкция тонкопленочных прозрачных нагревательных элементов (рис. 4, а), способных нагревать поверхности до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Разогрев покрытий до температур выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$ возможен, однако при этом происходит диффузия кислорода в объем покрытия, в связи с чем ее параметры изменяются. Полученная зависимость температуры нагревательного элемента на основе пленки ИТО от поданной мощности, нормированной на единицу площади, приведена на рис. 4, б.

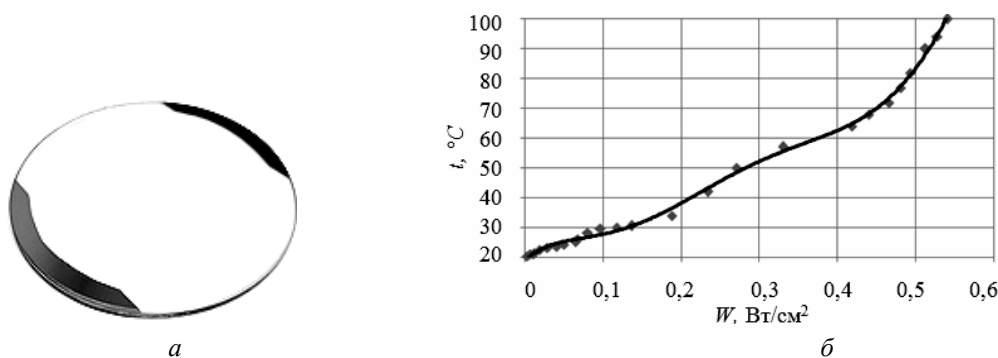


Рис. 4. Экспериментальный образец объектива с сформированным на поверхности обогревательным элементом на основе резистивной пленки ИТО (а) и зависимость температуры его нагрева от затраченной мощности тока (б)

Заключение. Таким образом, в работе были исследованы факторы, влияющие на параметры формируемых пленок ИТО, на основании чего был разработан технологический режим синтеза пленок с контролируемыми значениями поверхностного сопротивления и коэффициента пропускания света. Найденные оптимальные условия нанесения пленок ИТО, позволяющие получать покрытия со значением удельного поверхностного сопротивления в $10 \text{ Ом}/\square$ и прозрачностью на уровне 87% при толщине около 100 нм, следующие: соотношение рабочих газов $\text{O}_2:\text{Ar}$ равно 1:25, температура подложки во время напыления $200 \text{ }^\circ\text{C}$, ток магнетрона 0,2 А, отжиг пленок в вакууме сразу после напыления в течение 30 мин при $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Следует отметить, что по величине поверхностного сопротивления полученное значение в $10 \text{ Ом}/\square$ соответствует мировому уровню. Результаты данной работы не противоречат результатам работ других коллективов, работающих в данной тематике, что позволило на основании их заключений объяснить все возникающие явления.

Литература

1. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications / C.G. Granqvist, A. Hultaker // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 411. – P. 1–5.
2. Юрченко Г.В. Электрические и оптические свойства пленок ИТО, полученных методом магнетронного распыления // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2000. – № 5. – С. 97–98.
3. Gelling R. Supply problems await other than silicon // *Photon International Photovoltaic Magazine*. – 2006. – № 7. – P. 75–82.
4. Баинов Д.Д. Разработка плазменных технологий и оборудования для осаждения тонкопленочных теплоотражающих покрытий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 23 с.

Троян Павел Ефимович

Д-р техн. наук, профессор каф. физической электроники (ФЭ) ТУСУРа

Тел.: 8 (383-2) 41-39-36

Эл. почта: P.E.Troyan@mail.ru

Сахаров Юрий Владимирович

Канд. техн. наук, доцент каф. ФЭ

Тел.: 8-923-408-06-76

Эл. почта: Sakh99@mail.ru

Жидик Юрий Сергеевич

Студент каф. ФЭ

Тел.: 8-923-414-1232

Эл. почта: Zhidikyur@mail.ru

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

Transparent conductive coatings with controlled values of light transmittance and surface resistance

The deposition technology of ITO films was developed. This films have controlled values of surface resistivity of 10-20 Ohm / \square to 2-4 MOhm / \square and transmittance of radiation in the visible range from 5% to 90%. The minimum value of surface resistance is world-class. Possible applications of such coatings were observed.

Keywords: ITO (indium tin oxide), magnetron sputtering, thermal annealing, transparent electrode, transparent heating element, protective coating.