

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ИТО ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2023 г. А. В. Саенко^a, *, З. Е. Вакулов^a, В. С. Климин^a, Г. Е. Бильк^a, С. П. Малюков^a

^aИнститут нанотехнологий электроники и приборостроения,
Южный федеральный университет, ул. Шевченко, 2, Таганрог, 347928 Россия

*E-mail: avsaenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2023 г.

Методом магнетронного распыления в режиме средних частот (MF) получены пленки ИТО на стеклянных подложках при комнатной температуре в бескислородной среде. Проведено исследование влияния мощности магнетронного распыления на электрофизические свойства и морфологию поверхности пленок ИТО. Показано, что скорость осаждения пленки ИТО линейно зависит от мощности магнетронного распыления в режиме MF. Получено, что пленки ИТО имеют преимущественно нанокристаллическую структуру при мощности магнетронного распыления больше 100 Вт. Увеличение мощности распыления приводит к возрастанию шероховатости поверхности от 13.5 до 24.6 нм и размера зерен от 11.7 до 27.5 нм в пленке ИТО. Минимальное удельное сопротивление пленок ИТО составило 6.82×10^{-4} Ом см при концентрации и подвижности носителей заряда 2.48×10^{20} см⁻³ и 36.8 см²/В с, которое соответствует оптимальной мощности магнетронного распыления 200 Вт. Полученные результаты соответствуют высокому уровню значений поверхностного сопротивления для пленок ИТО (34.1 Ом/□), которые могут использоваться при формировании прозрачных проводящих электродов в солнечных элементах и мемристорах, как на стеклянной, так и на гибкой подложках.

Ключевые слова: пленка ИТО, магнетронное распыление, мощность, шероховатость поверхности, удельное сопротивление

DOI: 10.31857/S0544126923700394, EDN: IAWXYW

1. ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные проводящие оксидные пленки с высоким оптическим пропусканием (более 80%) в видимом диапазоне длин волн и низким удельным электрическим сопротивлением (порядка 10^{-4} Ом см) широко применяются в качестве электродов в различных устройствах, таких как солнечные элементы, мемристоры, светоизлучающие диоды, газовые датчики и жидкокристаллические дисплеи [1–3]. Легированный оловом оксид индия ($In_2O_3:Sn$, ИТО) обладает уникальным сочетанием высокой проводимости, оптической прозрачности и является широкозонным вырожденным полупроводником n-типа с высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда. Высокая проводимость пленок ИТО достигается увеличением концентрации легирующей примеси, которая ограничивается растворимостью примеси в основном материале (порядка 10^{21} см⁻³), при сохранении достаточно высокой подвижности носителей заряда. Подвижность носителей, в свою

очередь, зависит от размера зерен, шероховатости поверхности и наличия дефектов в пленке [1].

Для формирования пленок ИТО применяются такие методы, как импульсное лазерное осаждение, осаждение из газовой фазы, термическое или магнетронное распыление и золь-гель метод. Метод магнетронного распыления имеет ряд преимуществ, таких как высокая скорость осаждения, долговременная стабильность процесса, возможность точного управления параметрами растущей пленки и отсутствие высоких температур подложки [3–6]. Проблема управления электрофизическими и структурными свойствами пленок ИТО при магнетронном распылении по-прежнему остается актуальной из-за большого количества влияющих параметров осаждения, в частности мощности распыления, давления газа и температуры подложки [5].

В настоящее время существенно возрастает интерес к низкотемпературному распылению на стеклянную или полимерную (полиэтилентерефталат) подложки при комнатной температуре в бескислородной среде для снижения теплового

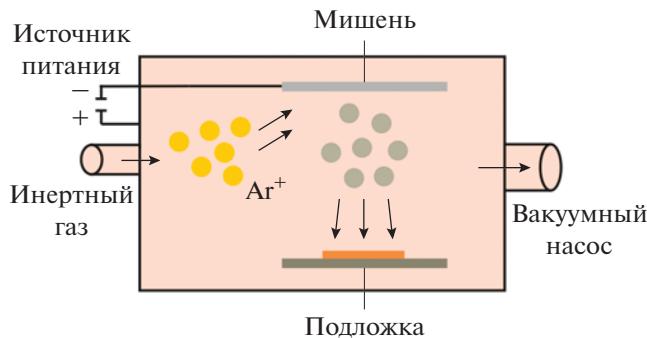


Рис. 1. Схема установки магнетронного распыления в режиме MF.

воздействия и окисления поверхности материала подложки [2, 7–9].

Электрофизические свойства пленок в основном определяются их структурой и морфологией поверхности. Улучшение однородности и структуры пленки возможно за счет использования магнетронного распыления в режиме средних частот (MF), что связано с энергетическим воздействием на растущую пленку [10]. Модуляция рабочего напряжения вызывает изменение параметров плазмы магнетронного разряда. Импульсное питание увеличивает концентрацию плазмы и температуру электронов в области подложки, при этом поток ускоренных частиц, бомбардирующих подложку, возрастает, и, тем самым, создаются условия для получения качественных проводящих пленок ITO при низких температурах подложки. Частота импульсов в режиме MF обычно находится в диапазоне 1–100 кГц. Коэффициент заполнения, который определяется как длительность отрицательного импульса, разделенная на период, составляет обычно менее 65–70%, что препятствует дугообразованию на поверхности катода даже при длительной работе магнетрона [2, 11].

В данной работе исследовалось влияние мощности магнетронного распыления в режиме средних частот (MF) при комнатной температуре в бескислородной среде на электрофизические свойства

и морфологию поверхности пленок ITO для применения в солнечных элементах и мемристорах, в том числе на гибкой подложке.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки ITO были получены на стеклянных подложках при работе магнетрона в импульсном режиме со средней частотой 100 кГц и коэффициентом заполнения 43% (режим MF) при комнатной температуре (20°C) в бескислородной среде на установке VSE-PVD-DESK-PRO (ООО “Академ-Вак”). Использование MF режима позволяет минимизировать искрение и дугообразование на катоде-мишени, что приводит к улучшению стабильности процесса и однородности пленки [10, 11]. Схема установки магнетронного распыления в режиме MF представлена на рис. 1.

Стеклянные подложки перед осаждением очищались с помощью изопропанола и дистиллированной воды в ультразвуковой ванне в течении 10 мин. Распыляемая мишень представляла собой сплав 90% In_2O_3 и 10% SnO_2 (чистота 99.95%) и имела диаметр 76.2 мм и толщину 6 мм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло около 70 мм. Перед напылением вакуумная камера откачивалась до 2×10^{-4} мбар, а затем заполнялась газообразным аргоном высокой чистоты (99.998%). Ми-

Таблица 1. Параметры магнетронного распыления в режиме MF

Параметр	Величина
Мощность	100–250 Вт
Время осаждения	2–6 мин
Остаточное давление	2×10^{-4} мбар
Мишень	ITO с 90% In_2O_3 и 10% SnO_2
Диаметр мишени	76.2 мм
Температура	20°C
Подложка	Стекло
Расстояние между мишенью и подложкой	70 мм
Давление аргона	2×10^{-3} мбар

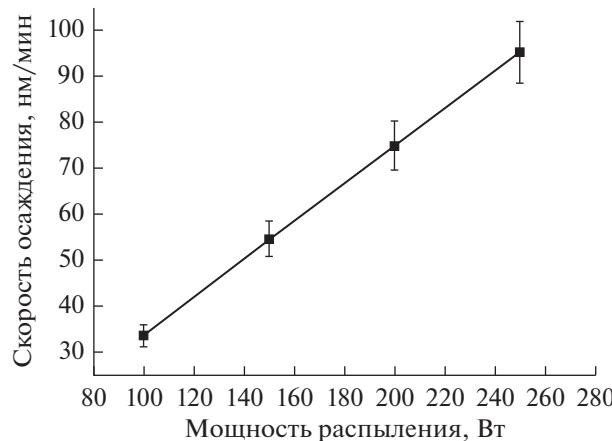


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения пленки ИТО от мощности магнетронного распыления в MF режиме.

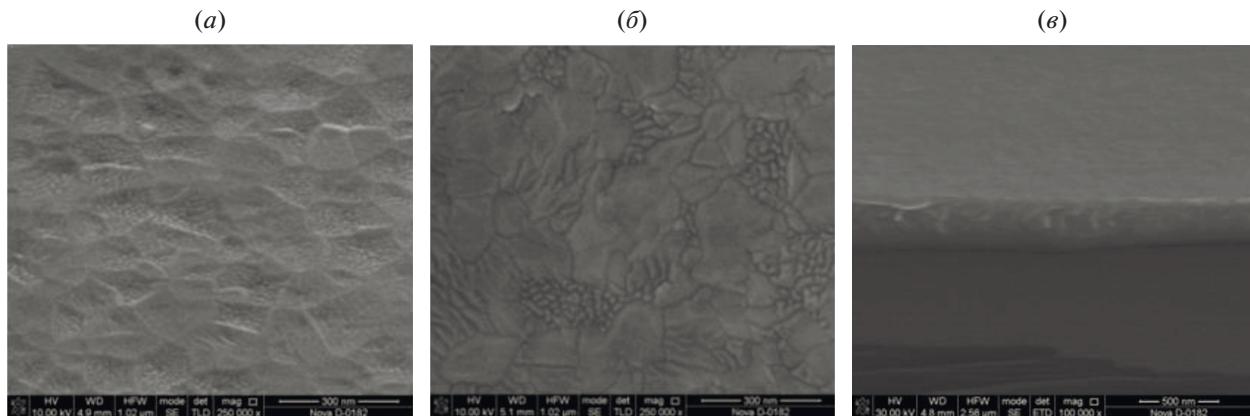


Рис. 3. РЭМ-изображения пленок ИТО: поверхность пленки при мощности распыления 100 и 250 Вт (a), поперечный скол пленки толщиной 207 нм (b).

шень предварительно распылялась в течение не менее 5 мин для удаления загрязнений с ее поверхности. Мощность распыления варьировалась от 100 до 200 Вт, а рабочее давление аргона составляло 2×10^{-3} мбар (табл. 1). Время осаждения варьировалось от 2 до 6 мин, при котором толщина экспериментальных образцов пленок ИТО составляла порядка 200 нм.

Измерение толщины пленок ИТО осуществлялось с помощью профилометра Alpha-Step D-100 (KLA-Tencor), который позволяет проводить сканирование поверхности образца в двух направлениях для анализа высоты ступеньки. Электрофизические параметры пленок ИТО измерялись системой ЭДС Холла Ecopia HMS-3000 (Ecopia Co.), которая позволяет использовать четырехзондовый метод для определения удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда. Шероховатость поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (ACM) в полуkontakteчном режиме на нанолаборатории NTEGRA

(НТ-МДТ). Обработка ACM-изображений проводилась с помощью программного комплекса Nova Image Analysis. Структура пленок исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа Nova Nanolab 600 (FEI Company) и методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3 (АО “Буревестник”).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 2 видно, что скорость осаждения пленки ИТО линейно зависит от мощности магнетронного распыления в MF режиме. С увеличением мощности скорость осаждения возрастает с 33.5 до 95.1 нм/мин, что связано с увеличением кинетической энергии бомбардирующих мишень ионов аргона и, как следствие, возрастанием количества выбитых атомов из мишени, переход их в газовую фазу (распыление) и осаждение на подложку [12].

На рис. 3 показано, что пленки ИТО имеют сравнительно гладкую поверхность и характери-

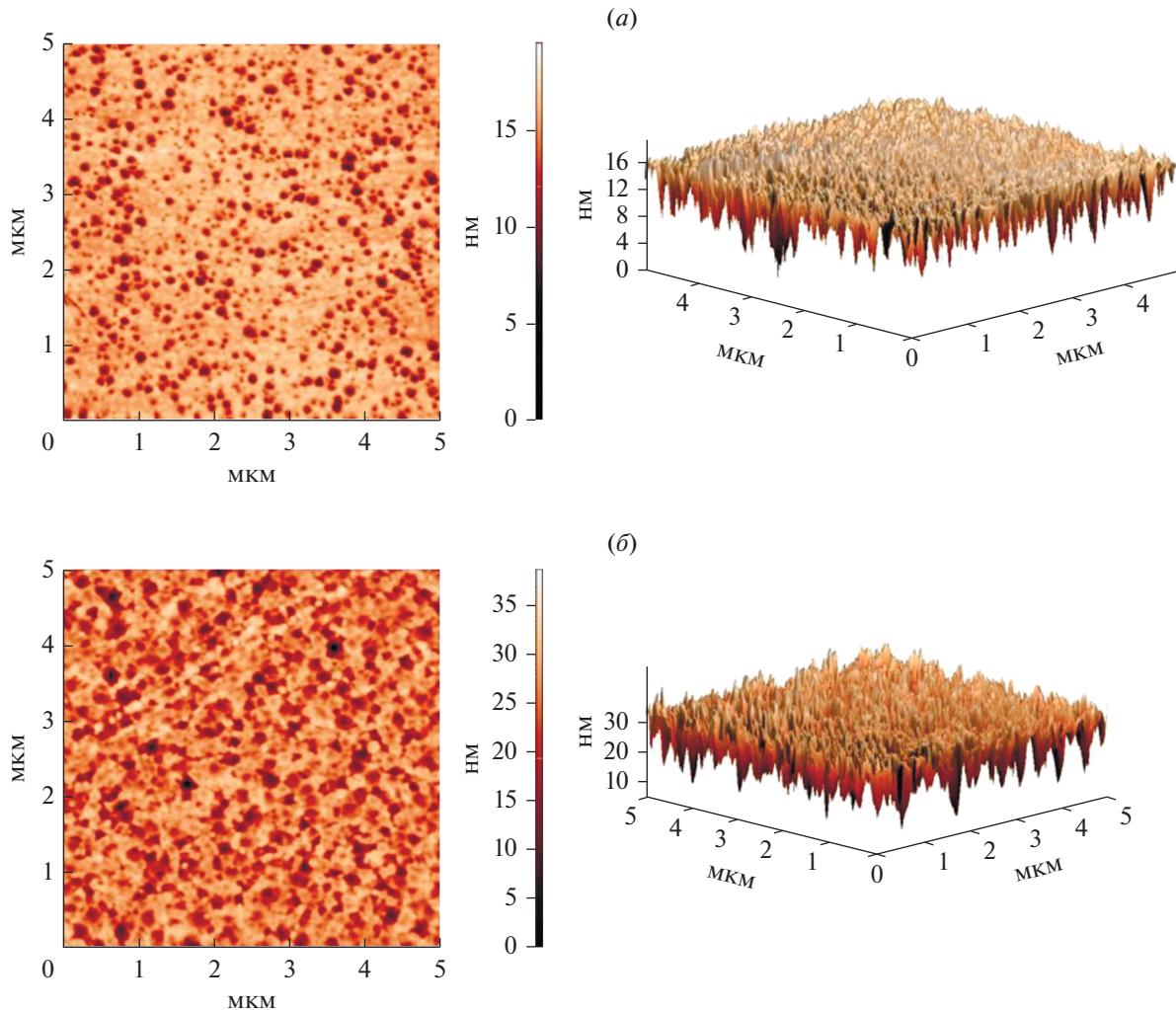


Рис. 4. ACM-изображения поверхности пленок ITO, нанесенных при мощности распыления 100 Вт (а) и 250 Вт (б).

зуются резкой границей со стеклянной подложкой. Установлено, что при всех используемых в работе мощностях магнетронного распыления на поперечном сколе пленок ITO проявляется столбчатая структура. Подобная морфология часто наблюдается при низкотемпературном осаждении пленок оксидов [3, 13], что является следствием малой подвижности осаждаемых частиц на поверхности подложки.

Анализ ACM-изображений (рис. 4) показал, что пленки ITO на стеклянных подложках, полученные в MF режиме при комнатной температуре в бескислородной среде, имеют преимущественно нанокристаллическую структуру, что согласуется с работами [3, 7, 12]. Пленки ITO, полученные при мощности 100 Вт, являются более гладкими с преобладанием аморфной фазы, шероховатостью поверхности 13.5 нм (5×5 мкм) и размерами зерен 11.7 нм, а пленки ITO, полученные при мощности 250 Вт, являются более зернистыми с раз-

мером зерен 27.5 нм и шероховатостью поверхности 24.6 нм (5×5 мкм). Увеличение мощности магнетронного распыления придает осаждаемым атомам кинетическую энергию, необходимую для их перемещения по поверхности растущей пленки, поэтому формируется нанокристаллическая фаза с более отчетливыми границами зерен [4].

На рис. 5 представлены результаты рентгенодифракционного анализа пленок ITO, полученных на стеклянных подложках при комнатной температуре. При исследованиях использовалась длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha = 1.54051 \text{ \AA}$. Получено, что при мощности 100 Вт формируется почти аморфная структура пленки ITO, в то время как при мощности 150–250 Вт структура становится нанокристаллической с характерным пиком на значениях угла 30° для плоскости (222), что соответствует кубической структуре In_2O_3 . Полученные результаты согласуются с работами [2, 4, 14], где кристаллическая структура наблюдалась для пле-

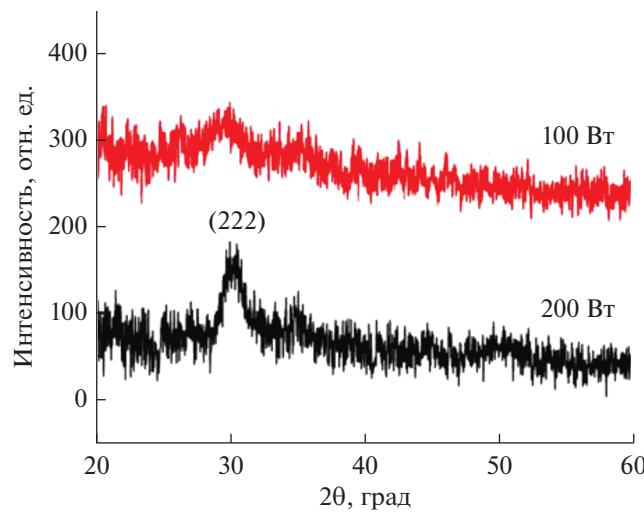


Рис. 5. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния пленок ITO на стеклянной подложке.

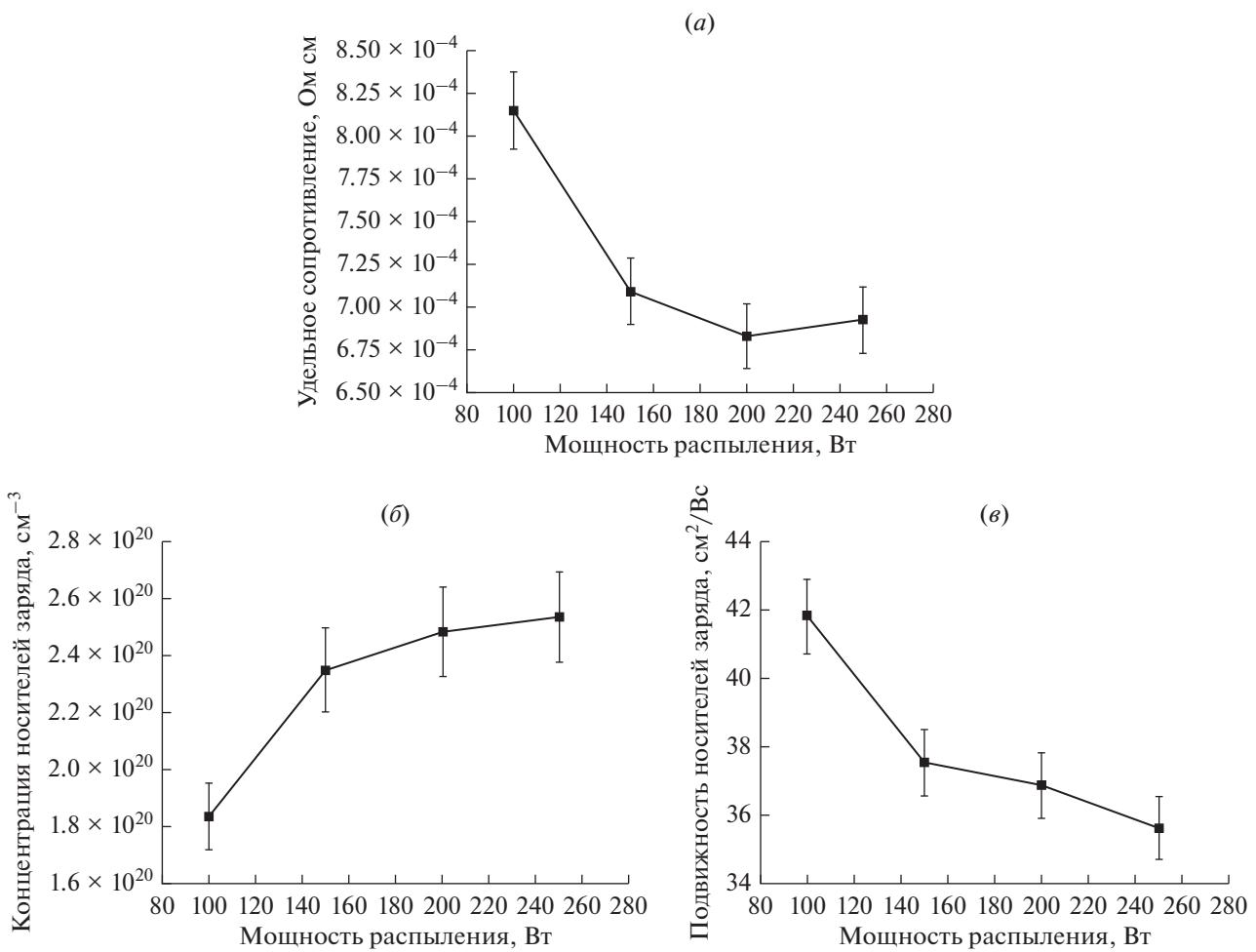


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления (а), концентрации (б) и подвижности (в) носителей заряда в пленках ITO от мощности распыления.

нок ITO, полученных методом магнетронного осаждения на стеклянных подложках при комнатной температуре, т.е. при температуре ниже кристаллизации аморфной пленки ITO (160–180°C), в том числе и за счет увеличения толщины пленки выше критического значения около 100–200 нм.

На рис. 6 представлены зависимости удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда в пленках ITO на стеклянных подложках от мощности магнетронного распыления.

Полученные пленки ITO на стеклянных подложках имеют n-тип проводимости. При возрастании мощности магнетронного распыления со 100 до 200 Вт удельное сопротивление пленок ITO уменьшалось с 8.15×10^{-4} до 6.82×10^{-4} Ом см, а затем незначительно увеличивалось до 6.91×10^{-4} Ом см. Минимальная величина поверхностного сопротивления составила 34.1 Ом/□ при мощности распыления 200 Вт, что соответствует высокому уровню значений (10–50 Ом/□) [6, 7, 9].

Концентрация носителей заряда в пленке ITO возрастила с 1.83×10^{20} до 2.54×10^{20} см⁻³ при увеличении мощности распыления, что связано с изменением механизма осаждения атомов при возрастании их кинетической энергии, позволяющей им перемещаться на поверхности подложки. В результате чего кристалличность пленок ITO улучшается, что подтверждается ростом размера зерен от 11.7 до 27.5 нм и наличием пика на значениях угла 30° для плоскости (222). Увеличение концентрации также можно объяснить увеличением кислородных вакансий и замещением ионов In³⁺ в узлах кристаллической решетки In₂O₃ ионами Sn⁴⁺, уменьшая их наличие в междуузлиях или на границах зерен [7, 12–15].

Подвижность носителей заряда, в свою очередь, снижалась с 41.8 до 35.6 см²/В с за счет увеличения шероховатости поверхности, вследствие различных механизмов рассеяния электронов на поверхностных дефектах и границах зерен [4, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления в режиме средних частот (MF) получены пленки ITO на стеклянных подложках при комнатной температуре в бескислородной среде. Проведено исследование влияния мощности магнетронного распыления на электрофизические свойства и морфологию поверхности пленок ITO. Показано, что скорость осаждения пленки ITO линейно зависит от мощности магнетронного распыления в режиме MF. Получено, что пленки ITO имеют преимущественно нанокристаллическую структуру при мощности магнетронного распыления больше 100 Вт. Увеличение мощности распыления приводит к возрастанию шероховатости поверхности

от 13.5 до 24.6 нм, размера зерен от 11.7 до 27.5 нм и появлению ярко выраженного пика для плоскости (222) пленки ITO. Минимальное удельное сопротивление пленок ITO составило 6.82×10^{-4} Ом см при оптимальной мощности магнетронного распыления 200 Вт (размер зерен 21.3 нм и шероховатость поверхности 17.7 нм). Концентрация и подвижность носителей заряда составили 2.48×10^{20} см⁻³ и 36.8 см²/В с. Полученные результаты соответствуют высокому уровню значений поверхностного сопротивления для пленок ITO (34.1 Ом/□), которые могут использоваться при формировании прозрачных проводящих электродов в солнечных элементах и мемристорах, как на стеклянной, так и на гибкой подложках.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00827, <https://rscf.ru/project/23-29-00827/> в Южном федеральном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amador Perez-Tomas*. Functional Oxides for Photoneuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // *Adv. Mater. Interfaces*. 2019. V. 6. P. 1900471.
2. *Jago Txintxurreta, Eva G-Berasategui, Rocio Ortiz, Oihane Hernandez, Lucia Mendizábal, Javier Barriga*. Indium Tin Oxide Thin Film Deposition by Magnetron Sputtering at Room Temperature for the Manufacturing of Efficient Transparent Heaters // *Coatings*. 2021. V. 11. P. 92.
3. *Marikkannan M., Subramanian M., Mayandi J., Tanemura M., Vishnukanthan V., Pearce J.M.* Effect of ambient combinations of argon, oxygen, and hydrogen on the properties of DC magnetron sputtered indium tin oxide films // *AIP Advances*. 2015. V. 5. P. 017128.
4. *Abdelaziz Tchenka, Abdelali Agdad, Mohamed Cheikh Samba Vall, Salma Kaotar Hnawi, Abdelfattah Narjis, Lahcen Nkhaili, Elalami Ibouelghazi, Elmaati Ech-Chamikh*. Effect of RF Sputtering Power and Deposition Time on Optical and Electrical Properties of Indium Tin Oxide Thin Film // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. P. 1–14.
5. *Goncharov E.V., Sayenko A.V., Malyukov S.P., Palii A.V.* Formation of ITO Thin Films by MF Magnetron Sputtering for Solar Cells Application // *Proceedings of ITNT 2021 – 7th IEEE International Conference on Information Technology and Nanotechnology*, 2021.
6. *Amalraj Peter Amalathas, Maan M. Alkaisi*. Effects of film thickness and sputtering power on properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering without oxygen // *J. Mater Sci.: Mater Electron*, 2016. V. 27. P. 11064–11071.
7. *Chih-hao Yang, Shih-chin Lee, Tien-chai Lin, Sucz-cheng Chen*. Electrical and optical properties of indium tin oxide films prepared on plastic substrates by radio frequency magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 1984–1991.
8. *Jae-Ho Kim, Hae-Jun Seok, Hyeong-Jin Seo, Tae-Yeon Seong, Jin Hyuck Heo, Sang-Hyuk Lim, Kyung-Jun Ahnd, Han-Ki Kim*. Flexible ITO films with atomi-

- cally flat surfaces for high performance flexible perovskite solar cells // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 20587–20598.
9. *Hyung-Jin Choi, Soon-Gil Yoon, Ju-Ho Lee, Jeong-Yong Lee*. Crystallized Indium-Tin Oxide (ITO) Thin Films Grown at Low Temperature onto Flexible Polymer Substrates // *ECS J. Solid State Science and Technology*. 2012. V. 1(5). P. 106–109.
 10. *Kelly P.J., Henderson P.S., Arnell R.D., Roche G.A., Carter D.* Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films // *J. Vacuum Science and Technology A*. 2000. V. 18. № 6. P. 2890–2896.
 11. *Bradley J.W., Karkari S.K., Vethushka A.* A study of the transient plasma potential in a pulsed bipolar dc magnetron discharge // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2004. V. 13. P. 189–198.
 12. *Miaoju Chuang*. ITO Films Prepared by Long-throw Magnetron Sputtering without Oxygen Partial Pressure // *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. V. 26(7). P. 577–583.
 13. *Guillen C., Herrero J.* Polycrystalline growth and recrystallization processes in sputtered ITO thin films // *Thin Solid Films*. 2006. V. 510. P. 260–264.
 14. *Kudryashov D., Gudovskikh A., Zelentsov K.* Low temperature growth of ITO transparent conductive oxide layers in oxygen-free environment by RF magnetron sputtering // *J. Physics: Conference Series*. 2013. V. 461. P. 012021.
 15. *Kosariana A., Shakiba M., Farshidi E.* Role of Sputtering Power on the Microstructural and Electro-Optical Properties of ITO Thin Films Deposited Using DC Sputtering Technique // *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*. 2018. V. 13. P. 27–31.