

ЗАКИРОВА РАУШАНИЯ МАЗИТОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ *ITO* ПЛЁНОК
ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ
ПРИ РЕАКТИВНОМ ВЧ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики твёрдого тела физико-энергетического факультета ФБГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Крылов Петр Николаевич

Научный консультант: кандидат физико-математических наук, доцент
Федотова Ирина Витальевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент
Фатеев Евгений Геннадьевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт механики УрО РАН»

кандидат физико-математических наук,
Дроздов Александр Юрьевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт УрО РАН»

Ведущая организация: Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института Российской академии наук

Защита диссертации состоится 27 декабря 2013 г. в 10.00 в ауд. 2 четвертого корпуса на заседании диссертационного совета ДМ 212.275.03 в Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, Ижевск, ул. Университетская, 1.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 426034, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Университетская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета. Автореферат размещен на сайте Автореферат размещен на официальном сайте Минобрнауки РФ <http://www.mon.gov.ru> и УдГУ http://v4.udsu.ru/science/avtoref_2011_03
"21" ноября 2013 г.

Автореферат разослан 26 ноября 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент

Крылов П.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Прозрачные проводящие оксиды находят широкое применение в электронике и оптоэлектронике. Среди них следует выделить оксид индия, легированный оловом (indium tin oxide – ITO), обладающий высокой прозрачностью в видимой области спектра, низким удельным сопротивлением и временной стабильностью этих параметров.

Тонкие плёнки ITO используются в качестве прозрачных проводящих покрытий при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, мониторов портативных компьютеров, электролюминесцентных ламп, электродов к фотопроводящим, солнечным и топливным элементам (в том числе – высокотемпературным) и т.п. Электропроводящие плёнки на основе In_2O_3 , будучи нанесёнными на автомобильные или авиационные стёкла, способны нагревать их до $100\text{ }^\circ\text{C}$ при пропускании тока и, тем самым, предотвращать их обледенение и запотевание. Стёкла с такими плёнками пропускают до 85% падающего на них света.

Известно множество методов получения прозрачных проводящих плёнок на основе оксида индия. Качественные плёнки ITO (с низким сопротивлением и высоким оптическим пропусканием) традиционно наносятся при повышенных (до $500\text{ }^\circ\text{C}$) температурах или отжигаются после нанесения для улучшения структуры плёнки и снижения сопротивления. В последнее время в качестве подложек всё чаще используются полимеры (ПЭТ, ПЭН, майлар, поликарбонат и т.п.). По причине низкой термической стойкости этих материалов температура в процессе нанесения плёнок прозрачных проводящих оксидов не должна превышать $80 - 120\text{ }^\circ\text{C}$. Имеются публикации о нанесении плёнок ITO при низких температурах подложки, в частности, методами распыления. Главной проблемой остаётся получение структур необходимого качества при комнатной температуре. Использование низкоэнергетических ионных пучков открывает новые возможности для управления процессом роста плёнок. В настоящее время считается установленным, что рост плёнок в присутствии низкоэнергетического ионного облучения (НИО) характеризуется снижением температуры эпитаксии, уменьшением высоты рельефа поверхности, увеличением коэффициента встраивания примеси в растущую плён-

ку, сменой механизма роста плёнки. НИО успешно применяется для контролируемого изменения механических, электрических и структурных свойств тонких плёнок различных материалов.

Закономерности модифицирования свойств ИТО плёнок посредством ионной обработки являются малоизученными.

В работе представлен метод ионной обработки плёнок, чередующейся с процессом реактивного ВЧ магнетронного напыления, и исследование влияния ионной обработки и температуры осаждения на электропроводность, оптические свойства и структуру плёнок ИТО.

Целью работы является разработка метода модификации свойств тонких плёнок ионно-лучевой обработкой при реактивном ВЧ магнетронном напылении, получение и исследование прозрачных проводящих плёнок ИТО.

В рамках указанной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка метода реактивного ВЧ магнетронного напыления, чередующегося с ионно-лучевой обработкой.

2. Получение прозрачных проводящих плёнок ИТО при различных технологических параметрах. Исследование структуры, состава и свойств полученных плёнок ИТО.

3. Установление взаимосвязи технологических параметров с характеристиками полученных плёнок с целью управления их свойствами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые разработан метод нанесения прозрачных проводящих плёнок реактивным ВЧ магнетронным напылением с возможностью ионно-лучевой и температурной обработок образцов, как во время, так и после напыления. Показаны преимущества применения данного метода для модификации свойств растущих плёнок.

2. Исследовано влияние ионно-лучевой обработки в процессе реактивного ВЧ магнетронного распыления на структуру ИТО плёнок. Показано, что плёнки, полученные при температуре 50 °С и ниже без ионной обработки, являются рентгеноаморфными. Ионная обработка приводит к кристаллизации плёнок. Увеличение

тока ионной обработки вызывает появление текстуры.

3. Показано влияние технологических режимов на изменение макронапряжений в плёнках ИТО. Ионная обработка при реактивном ВЧ магнетронном напылении вызывает увеличение механических напряжений с ростом тока ионного источника.

4. Установлено, что ионно-лучевая обработка растущей плёнки при реактивном ВЧ магнетронном напылении меняет отношение концентрации олова к концентрации индия.

5. Ионно-лучевая обработка, чередующаяся с процессом реактивного ВЧ магнетронного распыления, приводит к уменьшению сопротивления ИТО плёнок даже при комнатной температуре. Уменьшение сопротивления происходит преимущественно за счёт увеличения концентрации основных носителей заряда, что связывается с дефектом $(2\text{Sn}_{\text{In}} \cdot \text{O}''_{\text{i}})^x$.

6. В зависимости от температуры конденсации и тока ионной обработки значения холловской подвижности изменяются от 10 ± 3 до $102 \pm 3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Рассеяние носителей заряда на заряженных центрах определяет величину подвижности.

7. Ионно-лучевая обработка при реактивном ВЧ магнетронном напылении не изменяет прозрачность ИТО плёнок, край поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн.

Научно-практическая значимость работы

Разработанный метод осаждения плёнок посредством реактивного ВЧ магнетронного напыления, чередующегося с ионно-лучевой обработкой, позволяет получать плёнки с низким удельным сопротивлением ($\sim 2 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и высокой прозрачностью (80-85%) при низких температурах конденсации, что перспективно для изготовления ИТО покрытий на термочувствительных подложках. Чередование процессов напыления и ионной обработки позволяет проводить однородную по толщине модификацию свойств плёнок. Исследованные закономерности изменения состава, структуры, оптических и электрических свойств тонких плёнок ИТО в зависимости от тока ионной обработки позволяют оптимизировать технологические режимы их получения. Совмещение магнетронного напыления с

чередующейся ионно-лучевой обработкой может внести существенный вклад в совершенствование методов синтеза тонкоплёночных материалов с заданными свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод получения плёнок ИТО посредством чередования реактивного ВЧ магнетронного напыления с ионно-лучевой обработкой, позволяющий управлять составом, структурой и свойствами плёнок.

2. Плёнки ИТО, полученные без ионной обработки при температурах 50 °С и ниже, являются рентгеноаморфными. Ионная обработка приводит к кристаллизации плёнок. Увеличение тока ионной обработки вызывает появление текстуры.

3. Уменьшение сопротивления плёнок ИТО при увеличении тока ионной обработки происходит преимущественно за счёт увеличения концентрации основных носителей заряда. Значения холловской подвижности изменяются от (10 ± 3) до (102 ± 3) см²/В·с. Изменение подвижности связано с рассеянием носителей заряда на заряженных центрах.

4. Увеличение оптической ширины запрещённой зоны плёнок ИТО при увеличении тока ионной обработки происходит за счёт эффекта Бурштейна-Мосса и размерного эффекта.

5. Ионная обработка при реактивном ВЧ магнетронном напылении вызывает увеличение механических напряжений с ростом тока ионного источника, но при токе 70 мА напряжённое состояние уменьшается для всех температур осаждения, кроме 150 °С.

Апробация работы

Все основные результаты и выводы, изложенные в диссертации, представлены в виде публикаций, докладывались на научных конференциях: на III Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», XIV Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2010, VIII Национальной конференции РСНЭ-НБИК 2011, конференции стран СНГ по росту кристаллов-2012, XXI Международной конференции ВИП-2013.

Публикации

По результатам работы опубликовано пять статей, в том числе четыре статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, тезисы/доклады шести Международных и Всероссийских конференций. Полный список публикаций по теме диссертации приведён в конце автореферата.

Личный вклад автора

Цели и задачи сформулированы научным руководителем совместно с научным консультантом при участии диссертанта. Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в работу является определяющим.

Исследование состава методом РФЭС осуществлено Гильмутдиновым Ф.З. (ФТИ УрО РАН, г. Ижевск).

Структура и объём работы

Содержание работы изложено на 129 страницах, включающих 106 страниц основного текста, 33 рисунка, 9 таблиц. Текст состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 159 наименований.

Основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения.

Во введении рассматривается актуальность тематики, формулируются и обосновываются цели и задачи работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приводится краткое содержание работы.

Первая глава является обзором литературных данных, имеющихся по тематике работы в настоящее время. Она состоит из двух частей.

В первой части представлены основные сведения об оксиде индия, легированном оловом, его свойствах. Данный материал обладает сочетанием высокой прозрачности и проводимости и широко востребован во многих электронных приборах. Использование термочувствительных и гибких подложек требует развития технологии получения плёнок при низких температурах или разработки методов управления свойствами плёнок, осаждаемых при комнатной температуре.

Во второй части рассмотрены методы получения тонких плёнок ИТО и процес-

сы ионного ассистирования.

Магнетронное распыление является наилучшей технологией для осаждения тонких плёнок ИТО. Широко используются мишени $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, но при применении мишени из сплава In-Sn достигаются более высокие скорости распыления.

Вводя в процесс конденсации облучение ионами поверхности (ионное ассистирование) и растущей на ней плёнки, можно изменять физические и химические свойства осаждаемой плёнки, получать плёночные системы с заранее заданными свойствами. Энергия ионов обычно лежит в диапазоне 30 – 300 эВ. Исследования показали, что наиболее существенен эффект ионного облучения на самой ранней стадии роста плёнок – стадии образования зародышей вследствие релаксации напряжений в области ионного удара и перестройки кристаллической структуры. При этом на поверхности образуются точечные дефекты, которые являются активными центрами адсорбции. Важную роль также играет подвижность адатомов на поверхности (поверхностная диффузия), которая усиливается при низкоэнергетической бомбардировке растущей плёнки ионами инертного газа. Тем самым обеспечивается более упорядоченный рост с контролируемой стехиометрией, получаются более плотные плёнки. Применение ионного ассистирования в процессе осаждения плёнок позволяет уменьшить температуру осаждения.

При ионном ассистировании нанесение и ионная бомбардировка растущей плёнки протекают одновременно, что ограничивает возможности управления структурой и свойствами плёнок. Разделение во времени и пространстве магнетронного напыления и ионно-лучевой обработки открывает новые возможности для модификации свойств плёнок.

Во второй главе представлены методики исследования структуры, состава, электрических и оптических свойств ИТО плёнок: рентгеновская дифрактометрия, рентгеноэлектронная спектроскопия, четырёхзондовая методика определения удельного сопротивления, эффект Холла (метод Ван дер Пау), спектрофотометрия в видимой и ИК областях. Определение толщины плёнок ИТО осуществлялось по спектрам пропускания и отражения.

В третьей главе представлен разработанный метод модификации свойств плё-

нок ионно-лучевой обработкой, чередующейся с процессом ВЧ магнетронного распыления, приведена схема экспериментальной установки.

Для осуществления данного метода был модернизирован агрегат вакуумный УРМ 3.279.029 (рис. 1). Выбор данной установки обусловлен наличием на одном

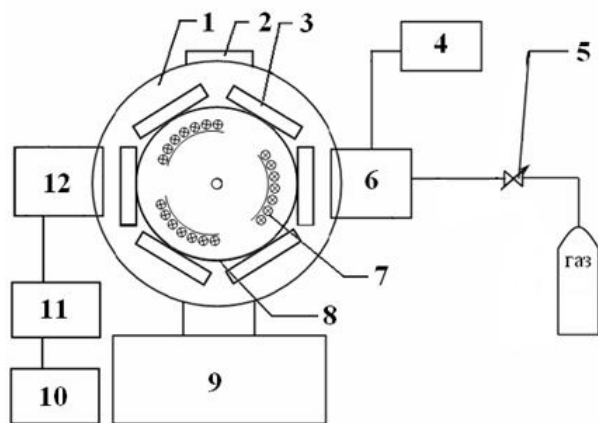


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – рабочая камера, 2 – смотровое окно, 3 – подложкодержатель, 4 – блок питания ионного источника, 5 – натекатели, 6 – ионный источник, 7 – нагреватели, 8 – карусель, 9 – система откачки, 10 – источник питания магнетрона, 11 – согласующее устройство, 12 – магнетрон

уровне двух смотровых окон, технологического окна и системы вращения подложкодержателей. Шесть подложкодержателей (3), вертикально расположенных внутри вакуумной камеры (1), либо вращаются с регулируемой скоростью с помощью двигателя и планетарного механизма (карусели) (8), либо подводятся к источнику ионов (6) и магнетрону (12).

Для получения оксидных плёнок был установлен планарный магнетрон. Он вмонтирован в одном из смотровых окон камеры так, что центр плоскости распыляемой мишени совпадает с её внутренней поверхностью. Особенностью магнетрона является его малые габариты, что требует использования магнитов с высокой магнитной индукцией. Используемая конструкция магнитной системы обеспечивает индукцию на поверхности мишени 0.067 Тл. Зона эрозии представляет собой кольцо с внешним диаметром 60 мм и внутренним 30 мм. Диаметр мишени из сплава $In_{94}Sn_6$ (вес.%) составляет 90 мм.

Для проведения процесса ионной обработки выбран пучковый источник ионов «Радикал М-100» [1]. Напуск газов проводится через источник ионов и регулируется натекателями (5). Питание ионного источника осуществляется блоком (4), а магнетрона – ВЧ генератором (10) с рабочей частотой 13.56 МГц и выходной мощностью 100 – 500 Вт. Магнетрон с генератором согласуется переменными индуктивностью и ёмкостью согласующего устройства (11). Отношение прямой и отражённой мощности составляет не менее 10:1.

Подложкодержатели размещаются на расстоянии 60 мм от источника ионов и 40 мм от магнетрона. Для нагрева подложкодержателей с образцами с их внутренней стороны установлены три блока по 7 галогенных низковольтных ламп накаливания КГТ 24-100. Контроль температуры конденсации осуществляется с помощью установленного в одном из подложкодержателей термосопротивления ТСП-100. Сопротивление через коллектор измеряется вольтметром В7-22А. Наблюдение процесса напыления и ионно-лучевой обработки проводится через смотровое окно (2).

Нанесение оксидных плёнок проводилось в смеси аргона и кислорода. Во время процесса осаждения подложки поочерёдно проходили области распыления мишени и области воздействия ионного источника. В результате проведения предварительных экспериментов выбраны рабочие параметры для получения ИТО плёнок: суммарное давление газовой смеси при напылении – 0.25 Па, состав кислородосодержащей газовой смеси $Ar : O_2 = 9 : 1$, ВЧ мощность магнетронного разряда – 300 Вт, ток ионного источника – 30, 50 и 70 мА, температура подложек – 25, 50, 100, 150 °С, время напыления – 2 ч.

Четвёртая глава посвящена исследованию структуры и состава ИТО плёнок, полученных реактивным ВЧ магнетронным распылением с сопутствующей ионной обработкой.

Рентгенофазовый анализ показал, что ИТО плёнки, полученные без ионной обработки при температуре конденсации 25 и 50 °С, являются рентгеноаморфными (р/а). Плёнки ИТО, полученные при температуре конденсации 100 и 150 °С, являются поликристаллическими. В результате ионной обработки плёнки становятся текстурированными. Увеличение тока ионного разряда вызывает смену преимущественной ориентации кристаллитов: они начинают выстраиваться вдоль направления [100], перпендикулярного поверхности плёнки. Ионная обработка в процессе получения увеличивает ширину дифракционных максимумов, что свидетельствует об уменьшении размеров зёрен. Вероятно, это связано с увеличением потока ионов на подложку. Это усиливает её бомбардировку ионами, которая в свою очередь увеличивает подвижность атомов на поверхности растущей плёнки

и количество областей кристаллизации. Последнее приводит к увеличению плотности плёнок и уменьшению размера кристаллических зёрен. Ионная обработка приводит также к смещению дифракционных максимумов в сторону меньших углов.

С ростом температуры осаждения (100 и 150 °С) без ионной обработки параметр решётки ИТО плёнок, рассчитанный для дифракционного отражения (400) a_{400} , уменьшается. Введение ионной обработки (ток 30 мА) в процесс напыления приводит к резкому увеличению a_{400} . Дальнейшее увеличение тока ионной обработки увеличивает a_{400} незначительно. Значения параметра решётки ИТО плёнок выше табличного значения для ИТО, приведённого в литературных данных.

Изменение параметра решётки относительно стандартного свидетельствует о наличии напряжённого состояния в системе плёнка-подложка. Значения напряжений исследуемых плёнок ИТО свидетельствуют об их сжимающем характере.

С ростом температуры осаждения напряжение уменьшается (рис. 2). Введение ионной обработки в процесс получения вызывает увеличение напряжения с ростом

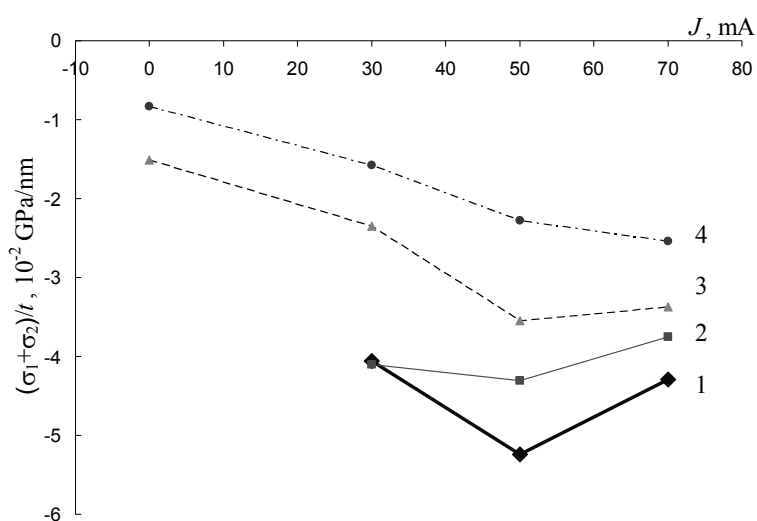


Рис. 2. Зависимость приведённого к толщине макронапряжения от силы тока ионной обработки для разных температур осаждения: 1 – 25 °С, 2 – 50 °С, 3 – 100 °С, 4 – 150 °С

том тока ионного источника, но при токе 70 мА напряжённое состояние немного уменьшается для всех температур осаждения.

В [2] на основе модели нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона в веществе предложена модернизированная теория формирования напряжения сжатия в тонких плёнках, осаждаемых при одновременном облучении

потокком низкоэнергетических ионов. Согласно данной модели, величина сжимающих напряжений σ в тонком покрытии в зависимости от энергии бомбардирующих ионов E соответствует

$$\sigma(E) = B \frac{M}{\rho} \frac{Y}{1 - \nu_p} \frac{E^{1/2}}{(R/j) + w(E)}, \quad (1)$$

где B – постоянная, не зависящая от параметров иона и мишени, M – масса атомов мишени, ρ – плотность мишени, Y – модуль Юнга, ν_p – коэффициент Пуассона, R – плотность потока осаждаемых атомов, j – плотность потока бомбардирующих ионов, $w(E)$ – число термоактивированных переходов, учитывающее убыль дефектов вследствие миграции, которое определяется выражением

$$w(E) = n_0 \nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) \exp\left[-\frac{U}{k_B T(t, E)} - \nu \int_0^t \exp\left[-\frac{U}{k_B T(t, E)}\right] d\tau\right] dt, \quad (2)$$

где $V(t)$ – объём термоупругого пика, порождаемого падающим на мишень ионом, U – энергия миграции междоузельных дефектов, k_B – постоянная Больцмана, ν – частота колебаний атомов, τ_c – эффективное время интегрирования, T – температура, n_0 – число междоузельных атомов в начальный момент времени.

В проводимых нами экспериментах плотность потока осаждаемых атомов не менялась, а менялась только плотность потока бомбардирующих ионов j при постоянной температуре подложки T или температура подложки при постоянной плотности потока бомбардирующих ионов. Согласно (1), величина сжимающих напряжений с увеличением плотности потока ионов увеличивается, что удовлетворительно объясняет поведение напряжения сжатия в плёнках ИТО в зависимости от тока ионной обработки до 50 мА (рис. 2). Выражение (2) показывает, что концентрация междоузельных атомов в зависимости от температуры должна убывать, что уменьшает параметр решётки плёнки и величину сжимающих напряжений, что и наблюдали в наших экспериментах.

Исследование атомного состава методом рентгеноэлектронной спектроскопии показало, что при распылении мишени $\text{In}_{94}\text{Sn}_6$ (вес. %) в среде кислорода с аргонном (1 : 9) имеется незначительный избыток кислорода и незначительный дефицит индия по отношению к стехиометрии.

Отношение концентрации олова к концентрации индия уменьшается при увеличении интенсивности ионной обработки (рис. 3). Эффекты, которые могут приводить к изменению состава соединений типа АВ при ионной обработке, обу-

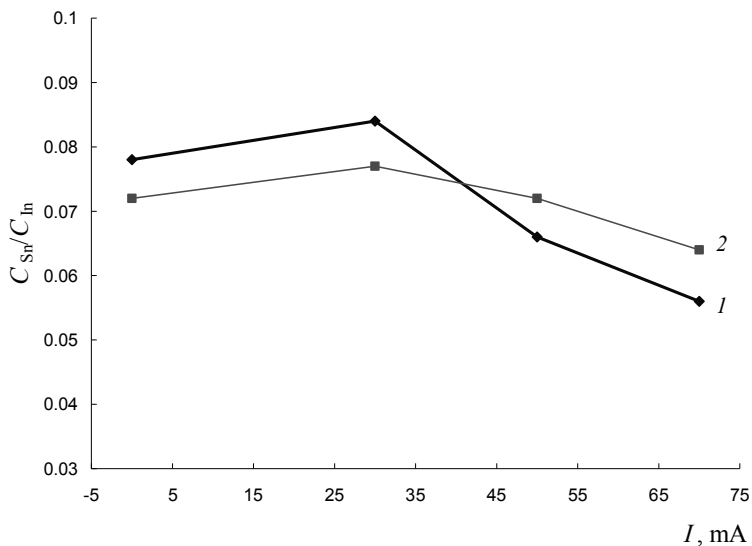


Рис. 3. Зависимость отношения концентраций олова и индия от тока ионного источника для: 1 – 50 °С, 2 – 100 °С

словлены различием масс M_A/M_B и поверхностных энергий связи U_A/U_B . В случае сплава In_xSn_{1-x} ($x = 0.02 - 0.1$) $M_A/M_B = 0.97$, $U_A/U_B = 0.80$, что приводит к обогащению поверхности сплава In_xSn_{x-1} атомами Sn. В случае окисного соединения $In_2O_3:SnO_2$ $U_A/U_B = 0.91$, что также меньше 1. Кроме того, оксид индия имеет боль-

шую летучесть (испаряемость), чем оксид олова, что приводит к большей скорости распыления индия. Также в значительной степени селективное распыление атомов из многокомпонентных оксидов определяется прочностью связи Me-O. Вблизи комнатной температуры величина теплоты ΔH^0 образования оксидов из элементов для In_2O_3 и SnO_2 в пересчёте на один моль кислорода имеет значения соответственно -617.6 кДж/моль O_2 и -581.2 кДж/моль O_2 . В оксидной плёнке атомы олова связаны слабее, чем атомы индия, а потому при ионной бомбардировке наблюдается преимущественное распыление олова из образующейся плёнки оксида.

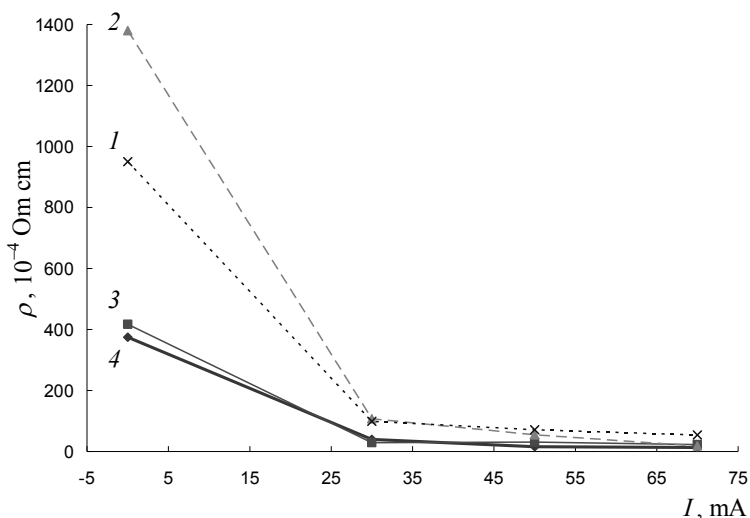


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления от тока ионного источника: 1 – 25 °С, 2 – 50 °С, 3 – 100 °С, 4 – 150 °С

Использование чередующихся процессов ВЧ магнетронного осаждения плёнок и ионной обработки растущей поверхности позволяет управлять структурой и составом плёнок в процессе их роста.

В пятой главе проанализировано влияние ионно-лучевой обработки на удельное сопротивление, концентрацию и подвижность основных носителей заряда, оптиче-

ские свойства ИТО плёнок.

Ионная обработка при реактивном ВЧ магнетронном напылении способствует уменьшению сопротивления ИТО плёнок даже при комнатной температуре (рис. 4). Из измерений эффекта Холла следует, что уменьшение удельного сопротивления происходит преимущественно за счёт увеличения концентрации основных носителей заряда, которая изменяется от $(5.00 \pm 0.04) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $(1.50 \pm 0.25) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5). Предполагается, что изменение концентрации носителей заряда в основном связано с концентрацией дефекта $(2\text{Sn}_{\text{In}} \cdot \text{O}''_{\text{i}})^{\times}$, который является основным типом дефектов ИТО плёнок. Ионная обработка в процессе осаждения оказывает влияние на концентрацию данного дефекта.

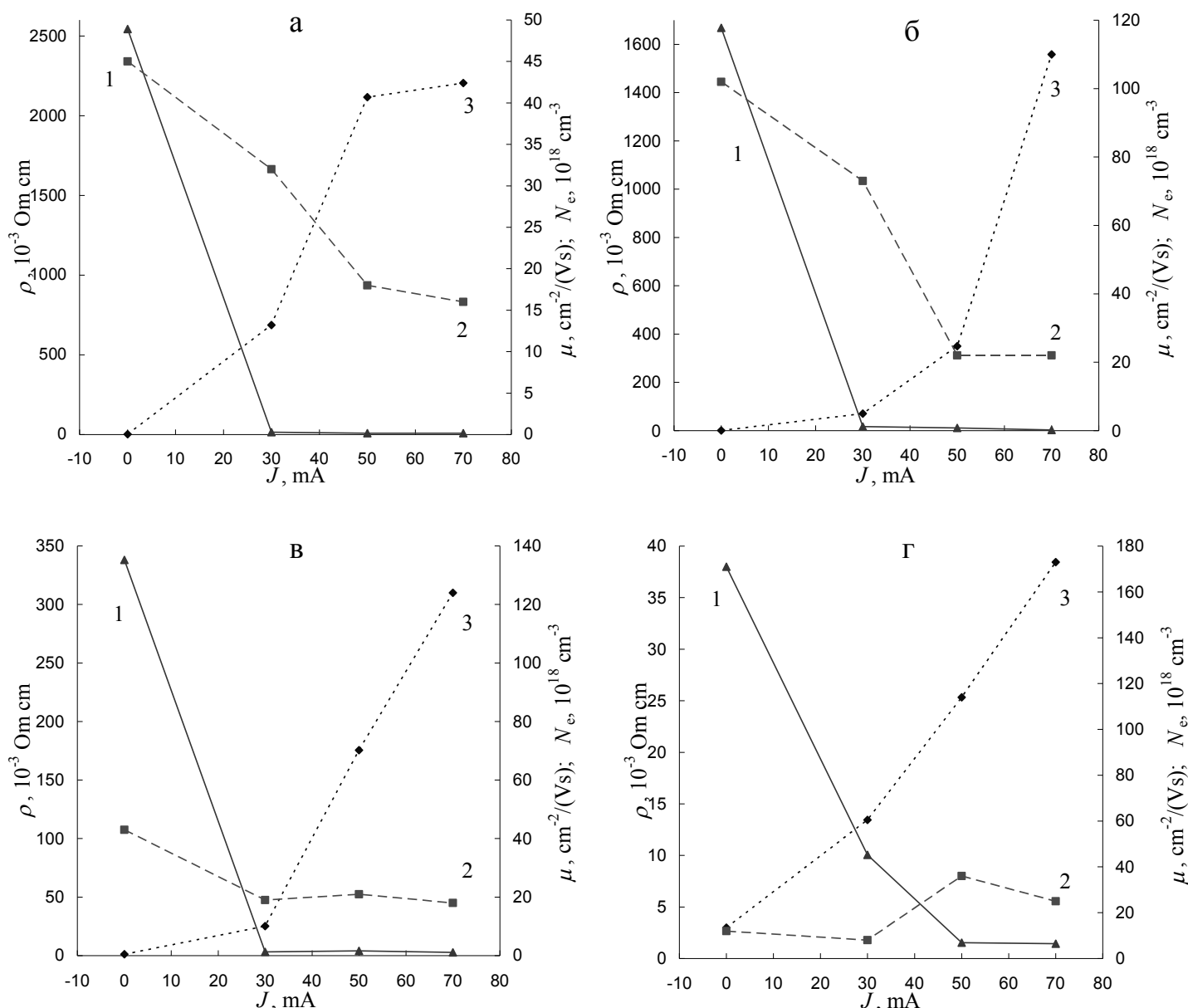


Рис. 5. Зависимости удельного сопротивления (1), холловской подвижности (2), концентрации носителей зарядов (3) от режима осаждения при: а – 25 °С, б – 50 °С, в – 100 °С, г – 150 °С

В зависимости от температуры конденсации и тока ионной обработки значения холловской подвижности изменяются от (10 ± 3) до (102 ± 3) $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Холловская подвижность ИТО плёнок, полученных без ионной обработки, с ростом температуры конденсации уменьшается. Ионная обработка при температурах конденсации 25, 50 и 100 °С вызывает снижение подвижности до значений 16 – 22 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. При температуре конденсации 100 и 150 °С ионная обработка при токе 50 мА приводит к небольшому увеличению подвижности от 19 и 8 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ до 21 и 36 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, дальнейшее повышение тока ионной обработки вызывает снижение подвижности до 18 и 25 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, соответственно.

Внедрённый кислород действует как примесь и уменьшает подвижность носителей. Это согласуется с результатами исследования изменения параметра решётки ИТО плёнок в зависимости от режима осаждения (рис. 6). С увеличением тока ионной обработки происходит увеличение параметра решётки ИТО плёнок при

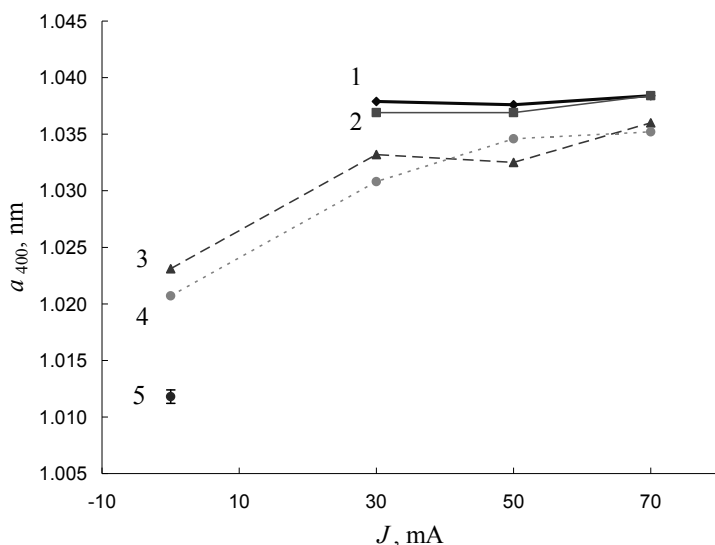


Рис. 6. Изменения параметра решётки в зависимости от режима: 1 – 25 °С, 2 – 50 °С, 3 – 100 °С, 4 – 150 °С

всех температурах напыления. При неизменном токе ионной обработки температура осаждения способствует уменьшению параметра решётки.

Значения холловской подвижности при 150 °С без ионной обработки и токе ионной обработке 30 мА ниже, чем при 50 и 70 мА. Выше было показано, что плёнки ИТО, полученные при 150 °С без

ионной обработки и токе ионной обработке 30 мА, имели преимущественную ориентировку кристаллитов в направлении [111], перпендикулярном поверхности, а при 50 и 70 мА – [100], т.е. (222)- и (400)-ориентированные зёрна. Значения подвижности для (222)-ориентированных плёнок получились ниже, чем для (400)-ориентированных плёнок.

Так как зависимость между подвижностью и концентрацией носителей являет-

ся обратно пропорциональной, можно сделать вывод о том, что преобладающим механизмом является рассеяние на ионизированной примеси.

Оптическое пропускание систем ИТО плёнка-стеклянная подложка в интервале длин волн 450 – 1100 нм в основном больше 80% (рис. 7). Спектры пропускания имеют осциллирующий характер, обусловленный интерференционными явлениями. По экстремумам в спектрах пропускания были определены толщина ИТО плёнок, показатель преломления.

Среднее значение показателя преломления ИТО плёнок, осаждённых без ионной обработки, в пределах погрешности не зависит от температуры конденсации и имеет значение 2.05 ± 0.02 .

Ионная обработка приводит к незначительному изменению показателя преломления полученных ИТО плёнок. При комнатной температуре конденсации происходит уменьшение показателя преломления от 2.05 до 1.97. Для плёнок ИТО,

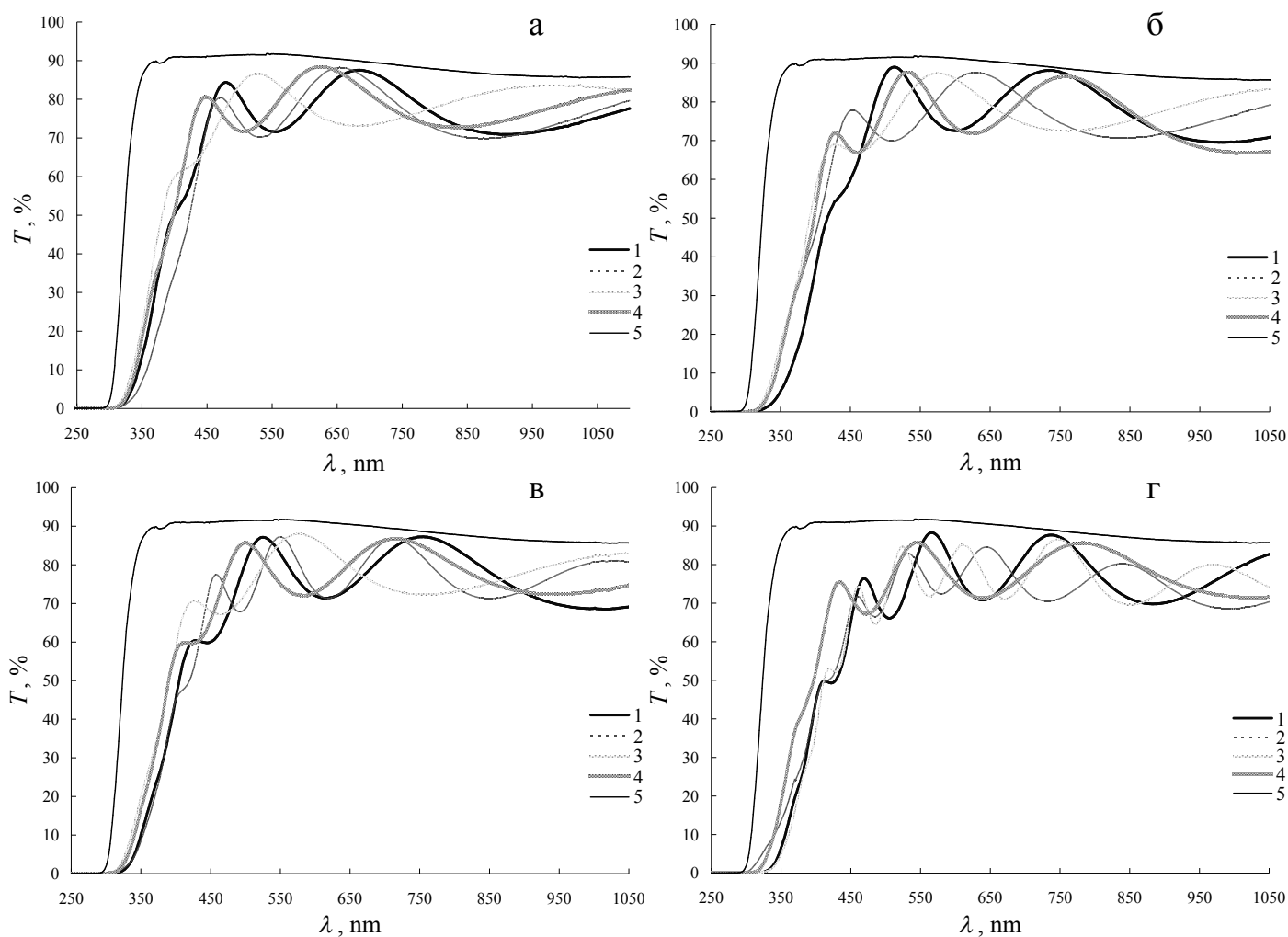


Рис. 7. Спектры пропускания ИТО плёнок (включая стеклянную подложку): 1 – без ионной обработки, с ионной обработкой 2 – 30 мА, 3 – 50 мА, 4 – 70 мА, 5 – подложка. а - 25 °С, б - 50 °С, в - 100 °С, г - 150 °С

полученных при температуре конденсации 50 °С и токе ионной обработки 50 мА, показатель преломления уменьшается до значения 1.99. Для плёнок ИТО, полученных при температуре конденсации 100 °С, с ростом тока ионного источника показатель преломления уменьшается до значения 1.97. Изменение показателя преломления может быть связано со многими факторами: изменением концентрации носителей заряда, степени кристалличности и содержания кислорода, плотности.

Для определения ширины запрещенной зоны рассчитывался коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ исследуемых плёнок по уравнению $\alpha = -\lg((1 - R)^2/T)/t$, где R – коэффициент отражения, T – пропускание, t – толщина плёнки в сантиметрах. Оптическая ширина запрещённой зоны определялась по методу Тауца из спектральной зависимости коэффициента поглощения линейной экстраполяцией зависимости $\alpha(h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ к значению $\alpha = 0$. Ширина запрещённой зоны ИТО плёнок имеет значения 3.50–3.60 эВ в зависимости от температуры осаждения и тока ионной обработки. При температуре осаждения 25 и 100 °С ширина запрещённой зоны увеличивается с ростом тока ионной обработки, а при температуре 50 °С ширина запрещённой зоны с ростом тока ионной обработки уменьшается. Ионная обработка в процессе получения ИТО плёнок способствует сдвигу края поглощения в сторону коротких длин волн, кроме ИТО плёнок, осаждённых при температуре подложек равной 50 °С. Чем выше концентрация свободных носителей в плёнке, тем больший сдвиг в сторону коротких длин волн наблюдается в спектре краевого поглощения. Увеличение ширины запрещённой зоны в прозрачных проводящих плёнках характерно для сдвига Бурштейна-Мосса.

Увеличение окна прозрачности может быть обусловлено также размерным эффектом $E_g \sim 1/R^2$, где E_g – ширина запрещённой зоны, R – размер кристаллита. Размеры кристаллитов при ионной обработке уменьшаются от 30 нм до 9 нм.

ИК пропускание плёнок ИТО, полученных без ионной обработки, в среднем больше 80%. ИК отражение ИТО плёнок, полученных без ионной обработки, не выше 30% (рис. 8). Ионная обработка приводит к увеличению ИК отражения до 50 – 70%. Монотонное уменьшение коэффициента пропускания и увеличение

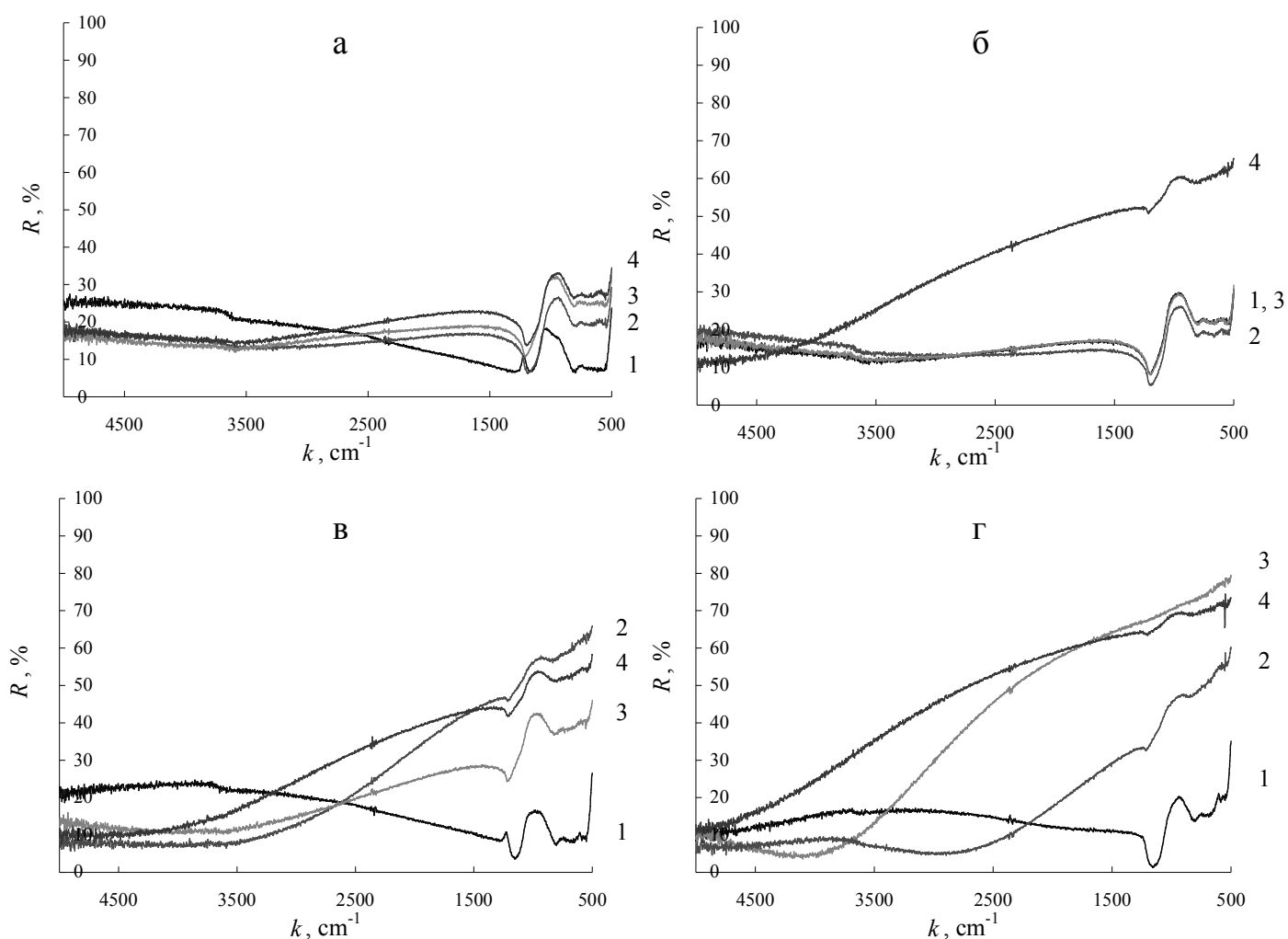


Рис. 8. ИК спектры отражения ИТО плёнок: 1 – без ионной обработки, с ионной обработкой 2 – 30 мА, 3 – 50 мА, 4 – 70 мА. а - 25 °С, б - 50 °С, в - 100 °С, г - 150 °С

коэффициента отражения подтверждают результаты холловских измерений о росте концентрации носителей заряда с увеличением тока ионной обработки.

ИК спектры отражения в диапазоне $500 - 1500 \text{ см}^{-1}$ имеют несколько пиков, относящиеся к колебательным модам в ИТО плёнках, а также широкие полосы около $950 - 1050 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к подложке. В исследуемых образцах максимумы полос от подложки имеют смещение в длинноволновую область. С ростом температуры осаждения смещение максимума уменьшается (рис. 9). С увеличением тока ионного источника смещение увеличивается. Такое смещение полосы подложки может быть связано с возникновением напряжений в системе плёнка-подложка, на которые влияют структура, состав и толщина плёнок. Это подтверждает рентгенодифракционные исследования остаточных напряжений в

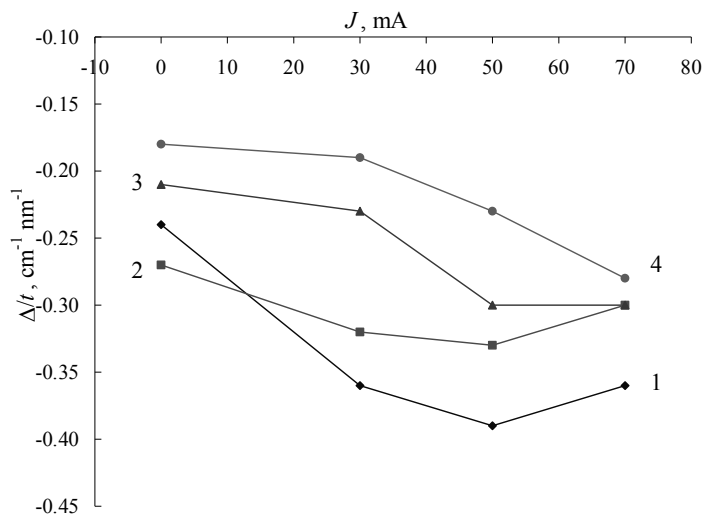


Рис. 9. Смещение максимума 1078 см^{-1} , приведённого к толщине, в зависимости от тока ионной обработки: 1 – 25 °C, 2 – 50 °C, 3 – 100 °C, 4 – 150 °C

системе плёнка-подложка.

Применение ионной обработки, чередующейся с процессом реактивного ВЧ магнетронного распыления, позволило получить плёнки ИТО с низким удельным сопротивлением и высокой оптической прозрачностью при низких температурах осаждения. Оптимальным режимом является температура

подложки 50 °C и ток ионного источника 70 мА. Плёнки ИТО, полученные при таких технологических параметрах имели максимальный показатель преломления, ширину запрещённой зоны 3.5 эВ, оптическое пропускание ~80% (относительно воздуха), удельное сопротивление $2.54 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, подвижность $22 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, концентрацию носителей $1.1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты и выводы по работе.

1. Разработан метод реактивного ВЧ магнетронного напыления с чередующейся ионной обработкой. Синтезированы плёнки оксида индия, легированного оловом при температурах осаждения 25, 50, 100 и 150 °C и токе ионной обработки 30, 50, 70 мА.

2. При распылении мишени $\text{In}_{94}\text{Sn}_6$ (вес. %) в среде кислорода с аргоном (1 : 9) наблюдается избыток кислорода и дефицит индия по отношению к стехиометрии. Отношение концентрации олова к концентрации индия незначительно уменьшается при увеличении интенсивности ионной обработки.

3. При комнатной температуре плёнки осаждаются аморфными. Ионно-лучевая обработка способствует их кристаллизации. При более высоких температурах ионная обработка приводит к текстурированию поликристаллических плёнок. Наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов [100]. Средний

размер кристаллитов ИТО плёнок, полученных совместно с ионной обработкой, составляет ~9 нм.

4. Плёнки ИТО, полученные методом реактивного ВЧ магнетронного напыления с сопутствующей ионной обработкой, имеют в оптическом диапазоне 450–1100 нм пропускание больше 80%, ширину запрещённой зоны 3.50–3.60 эВ, показатель преломления 1.97–2.06.

5. С ростом температуры подложки (100 и 150 °С) параметры решётки ИТО уменьшается. С введением ионной обработки в процесс получения параметры решётки увеличивается. Изменение параметра решётки связано, в основном, с изменением концентрации кислорода в ИТО плёнках.

6. Ионная обработка в процессе получения вызывает увеличение механических напряжений с ростом тока ионного источника. При токе 70 мА напряжённое состояние уменьшается для всех температур осаждения. Модель нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона в веществе удовлетворительно объясняет поведение сжимающих напряжений в исследуемых плёнках.

7. Ионная обработка в процессе реактивного ВЧ магнетронного напыления способствует уменьшению сопротивления ИТО плёнок даже при комнатной температуре. Уменьшение удельного сопротивления происходит преимущественно за счёт увеличения концентрации основных носителей заряда, которая изменяется от $(5.00 \pm 0.04) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $(1.50 \pm 0.25) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Предполагается, что изменение концентрации носителей заряда в основном связано с концентрацией дефекта $(2\text{Sn}_{\text{In}} \cdot \text{O}''_{\text{i}})^x$.

8. Определены технологические режимы получения прозрачных проводящих плёнок ИТО на стеклянных подложках с оптимальными параметрами: температура подложки 50 °С и ток ионного источника 70 мА.

Основные результаты в полном объёме отражены в публикациях:

В журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Ветошкин В.М., Закирова Р.М., Крылов П.Н., Суворов И.А. Высоковакуумная установка для нанесения и ионно-лучевой обработки прозрачных проводящих плёнок. // Вакуумная техника и технология. 2011. Т. 21, № 1. С. 57-59.

2. Ветошкин В.М., **Закирова Р.М.**, Костенков Н.В., Крылов П.Н. Влияние ионной обработки на структуру и оптические свойства нанокристаллических плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 2. С. 17-20.
3. Крылов П.Н., **Закирова Р.М.**, Федотова И.В., Гильмутдинов Ф.З. Влияние ионной обработки на свойства плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 6. С. 859-863.
4. Крылов П.Н., **Закирова Р.М.**, Федотова И.В. Оптические свойства плёнок ИТО, полученных ВЧ магнетронным напылением с сопутствующей ионной обработкой. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 10. С. 1421-1424.

Материалы и тезисы конференций:

1. Ветошкин В.М., **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н. [и др.] Синтез и исследование нанокристаллических плёнок $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: материалы IX Всерос. конф. Ижевск, 2010. с. 76-78.
2. Ветошкин В.М., **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н. Высоковакуумная установка для нанесения и ионно-лучевой обработки плёнок на основе оксидов металлов. // Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Н.Новгород, 2010, с. 142.
3. Ветошкин В.М., **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н., Кузькина С.П. Влияние ионно-лучевой обработки на структуру прозрачнопроводящих плёнок. // Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Н.Новгород, 2010, с. 140-141.
4. Ветошкин В.М., **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н. Влияние ионной обработки на структуру и оптические свойства нанокристаллических плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2010, Москва, 2010, с. 56.
5. Крылов П.Н., Гильмутдинов Ф.З., **Закирова Р.М.**// Влияние ионной обработки на химсостав и структуру плёнок ИТО./ Тезисы докладов VIII Национальной конференции РСНЭ-НБИК – 2011, Москва, 2011, с.171.
6. **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н., Лебедев К.С., Федотова И.В. Влияние ионной

обработки на свойства плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ // Тезисы конференции стран СНГ по росту кристаллов, 2012, Харьков, ФТИ, с. 148.

7. Ветошкин В.М., **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н., Федотова И.В. Ионно-лучевая обработка ИТО плёнок, полученных реактивным ВЧ магнетронным распылением //Труды XXI Международной конференции, Ярославль, 2013, Т.2. с. 294-296.

Прочие публикации по работе:

1. Зайцева Е.А., **Закирова Р.М.**, Крылов П.Н., Лебедев К.С., Федотова И.В. Влияние ионной обработки в процессе ВЧ магнетронного распыления на толщину и показатель преломления ИТО плёнок. // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. 2012. Т. 4, в. 2. С. 26-30.
2. Крылов П.Н., Федотова И.В., **Закирова Р.М.** Оптический интерференционный метод определения показателя преломления и толщины плёнок : учеб.-метод. пособие. // Ижевск: Удмурт. ун-т, 2011. 75с.

Цитируемая литература:

1. Майшев Ю.П. Источники ионов для реактивного ионно-лучевого травления и нанесения плёнок. // Электронная промышленность, 1990, № 5, стр. 15-18.
2. Калиниченко А.И., Перепелкин С.С., Стрельницкий В.Е. Формирование напряжений сжатия в тонких плёнках при ионном облучении. // ВАНТ, 2007, **91(6)**, с. 116-119.