

Session II

Optische Messungen an TCO-Schichten

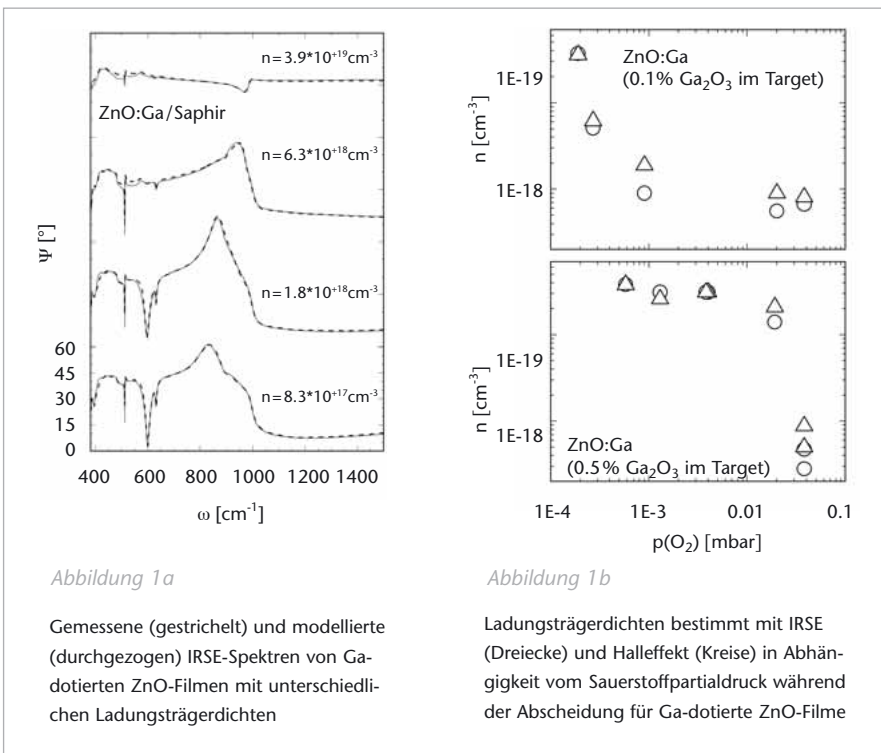
Optische Bestimmung der Eigenschaften freier Ladungsträger in ZnO-Dünnschichten mittels spektroskopischer Infrarotellipsometrie

C. Bundesmann
bundesm@physik.
uni-leipzig.de

M. Schubert
H. v. Wenckstern
M. Lorenz
M. Grundmann
Universität Leipzig

Im vorliegenden Beitrag wird die spektroskopische Infrarotellipsometrie (IRSE) als neuartige Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Eigenschaften freier Ladungsträger in ZnO-Filmen vorgestellt. Im Gegensatz zu elektrischen Hall-effektmessungen haben optische Methoden den Vorteil, dass sie kontakt- und zerstörungsfrei arbeiten. Darüber hinaus erlaubt die spektroskopische Ellipsometrie (SE) den Nachweis von Inhomogenitäten und Anisotropien von Ladungsträgereigenschaften und die Untersuchung von Teilschichten in Heterostrukturen. Die SE bestimmt die Änderung des Polarisationszustands bei Reflexion (oder Transmission) an einer Probe. Über eine Linienformanalyse unter Zuhilfenahme von modell-dielektrischen Funktionen werden die dielektrischen Funktionen und Dicken von Dünnschichten bestimmt und relevante Parameter quantifiziert. Im infraroten Spektralbereich dominieren die Beiträge der Gitterschwingungen (Phononen) und freien Ladungsträger (Plasmonen).

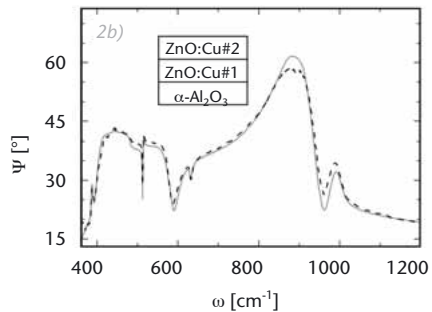
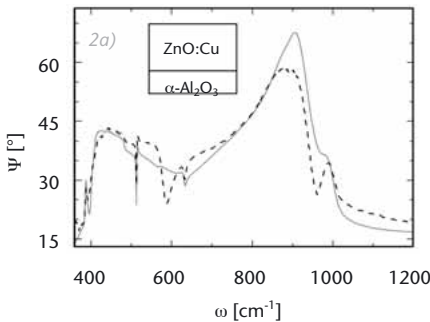
In *Abb. 1a* sind Spektren des ellipsometrischen Parameters Ψ für Ga-dotierte ZnO-Filme mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen auf Saphir gezeigt. Beiträge der Phononen der ZnO-Filme und des Saphirsubstrates sind erkennbar, zum Beispiel bei $\omega \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise 500 cm^{-1} und 650 cm^{-1} . Mit zunehmenden Ladungsträgerdichten werden diese Strukturen abgeschirmt und



schwächer. Der Vergleich der Ladungsträgerdichten aus der IRSE-Analyse mit Halleffekt-Ergebnissen ergab eine sehr gute quantitative Übereinstimmung (*Abb. 1b*). Die optischen Beweglichkeiten aus der IRSE-Analyse und die Hall-Beweglichkeiten stimmten qualitativ überein. Quantitative Unterschiede haben Ihre Ursachen in unterschiedlichen Streumechanismen, die in den beiden Experimenten dominieren. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die optischen Beweglichkeiten anisotrop sind. Die optische Beweglichkeit senkrecht zur [0001]-Richtung ist hier stets größer als die optische Beweglichkeit in der [0001]-Richtung.

Abbildung 2a, 2b
 Gemessene (gestrichelt) und modellierte (durchgezogen) IRSE-Spektren eines Cu-dotierten ZnO-Films. Die modellierten Daten wurden unter Annahme einer einzelnen, homogenen Schicht (a) beziehungsweise zwei Teilschichten #1 und #2 mit unterschiedlichen Ladungsträgerbeiträgen (b) erhalten.

In Abb. 2 sind die Ellipsometriespektren eines Cu-dotierten ZnO-Films auf Saphir gezeigt. Die IRSE-Analyse unter Annahme einer homogenen Schicht konnte nicht gleichzeitig die Beiträge der Phononen bei $\omega \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ und der Plasmonen zwischen $\omega \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ anpassen (Abb. 2a). Die Ursache dafür ist eine inhomogene Verteilung der Ladungsträger. Unter Annahme von zwei Teilschichten mit unterschiedlichen Ladungsträgerbeiträgen (Teilschicht #1: $n = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu^{\text{opt}} = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; Teilschicht #2: Ladungsträgerdichte unterhalb des IRSE-Detektionsvermögens von $n \sim 1\text{-}5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ließen sich die experimentellen Daten anpassen (Abb. 2b). Alle hier untersuchten ZnO-Filme wurden mit PLD auf Saphirsubstraten abgeschieden.



Literatur

- [1] M. Schubert, Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures (Springer, Berlin, 2004).
- [2] N. Ashkenov et al., J. Appl. Phys. 93, 126 (2003).
- [3] C. Bundesmann, Dissertation (Universität Leipzig), eingereicht 2005.

Sauerstoff im Zwischengitter: Der Schlüssel zum Verständnis des Wachstums, der Mikro- struktur und der optischen und elektrischen Eigenschaften von $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ -Schichten

Wir haben ITO-Schichten mit verschiedenen Varianten der Kathodenzerstäubung hergestellt, wobei Arbeitsdruck, Sauerstoff-Partialdruck und Substrat-Temperatur systematisch variiert wurden. Die Schichten wurden mit Dichtebestimmungen, Röntgenbeugung, optischer Transmission, Leitfähigkeitsmessungen und Profilometrie (AFM) analysiert. Die Ergebnisse lassen sich durch den Einbau von Sauerstoff in das Zwischengitter interpretieren, der als Elektronenakzeptor wirkt, die Elektronenbeweglichkeit vermindert, das Gitter aufweitet und dadurch bei höheren Temperaturen das Entstehen O-reicher Korngrenzen fördert. Grundlage ist das Defekt-Modell von G. Frank und H. Köstlin [8].

Schichten, die bei niedrigen Temperaturen durch dc-Magnetron-Sputtern eines metallischen Targets hergestellt und dann nachgeheizt werden, weisen eine auffällige Korrelation von Mikrostruktur und elektrischen Eigenschaften auf (*Abb. 1*) [1]. Stöchiometrische Schichten sind grobkristallin und haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Unteroxidische Schichten sind amorph. Überoxidische Schichten sind feinkristallin und nahezu isolierend, werden aber nach der Wärmebehandlung gut leitend. Dieser Effekt lässt sich bei der Hochrate-Antireflex-Antistatik-Beschichtung raffiniert nutzen [1,5].

D. Mergel
Universität Duisburg-Essen
dieter.mergel@
uni-essen.de

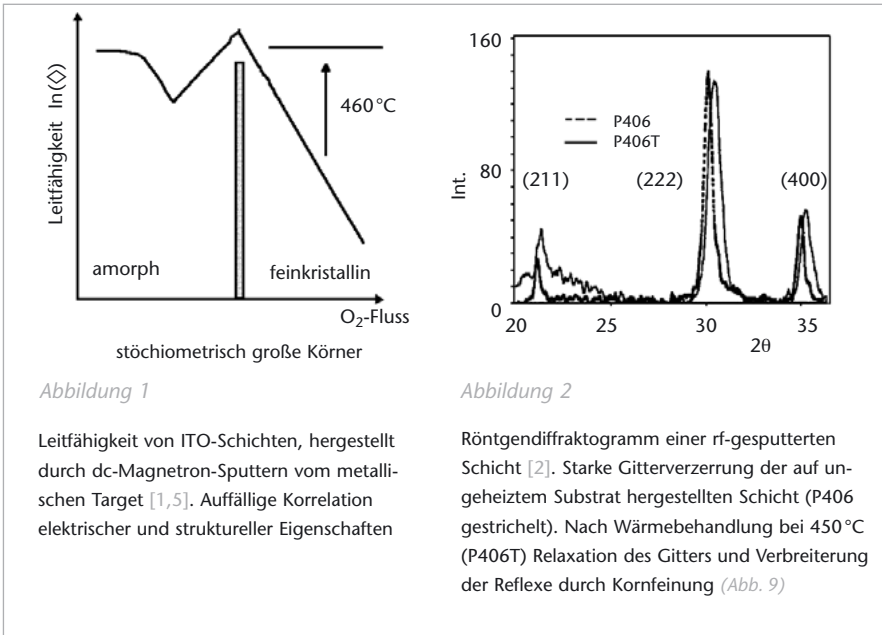


Abbildung 1

Leitfähigkeit von ITO-Schichten, hergestellt durch dc-Magnetron-Sputtern vom metallischen Target [1,5]. Auffällige Korrelation elektrischer und struktureller Eigenschaften

Abbildung 2

Röntgendiffraktogramm einer rf-gesputterten Schicht [2]. Starke Gitterverzerrung der auf ungeheiztem Substrat hergestellten Schicht (P406 gestrichelt). Nach Wärmebehandlung bei 450°C (P406T) Relaxation des Gitters und Verbreiterung der Reflexe durch Kornfeinung (Abb. 9)

In rf-diodengesputterten Schichten werden Sauerstoffgehalte bis zu $(In,Sn)_2O_4$, Gitteraufweitungen bis zu 3.5% und überdichte Schichten beobachtet. Bei Wärmebehandlung tritt eine Kornfeinung auf, wobei O aus dem Zwischengitter in neue Korngrenzen wandert (Abb. 2, 9) [2].

Durch Anpassung an gemessene Transmissionsspektren lässt sich die dielektrische Funktion bestimmen (Abb. 3) [4]. Daraus gewinnt man die Parameter Schichtdicke, Brechungsindex, Elektronendichte und Beweglichkeit. Die optisch bestimmte Leitfähigkeit ist etwa einen Faktor zwei größer als die elektrisch bestimmte, was auf eine Mikrostruktur mit ausgeprägten (O-reichen) Korngrenzen zurückgeführt wird, die zwar den Gleichstrom, nicht aber den hochfrequenten Wechselstrom hemmen (Abb. 5, 10). Der Brechungsindex

und die Transparenz im Sichtbaren sinkt mit zunehmender Elektronendichte, was mit zunehmender Drude-Absorption und der Burstein-Moss-Verschiebung der Bandkante erklärt wird [4,6].

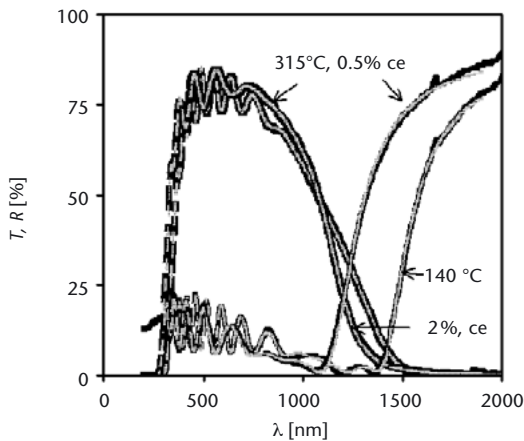


Abbildung 3

Optische Transmission- und Reflexionspektren zweier dc-Magnetron gesputterter Schichten. Fette Kurve: gemessen. Dünne Kurve: Ergebnisse dielektrischer Simulation [4]

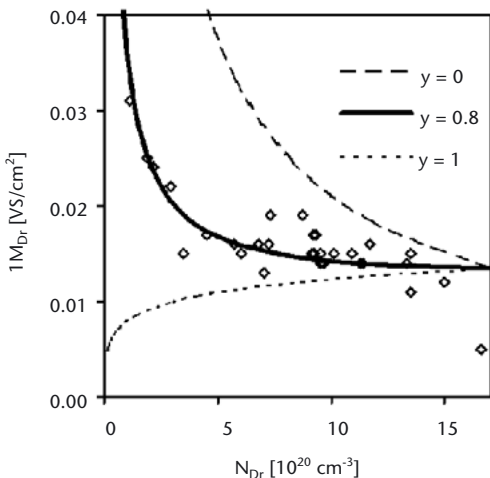


Abbildung 4

Reziproke Beweglichkeit (Steurate) als Funktion der Elektronendichte. Die gepunktete Kurve ($\gamma=1$) entspricht dem Modell, in dem pro freiem Elektron ein Donator als Streuzentrum wirksam ist. Die durchgezogenen Kurven berücksichtigen (in unterschiedlichem Maße) Streuung an Störstellenkomplexen aus Donator und Sauerstoff im Zwischengitter [6].

Abbildung 5

Die optisch vermittelte Drude-Leitfähigkeit ist doppelt so hoch wie die Gleichstromleitfähigkeit aus Vierpunkt-Messungen [6]. Erklärung bei Abb. 10

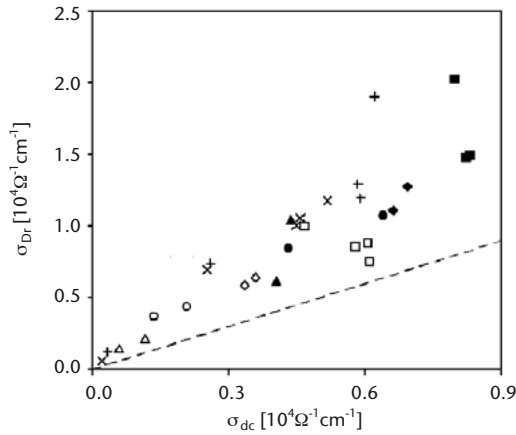
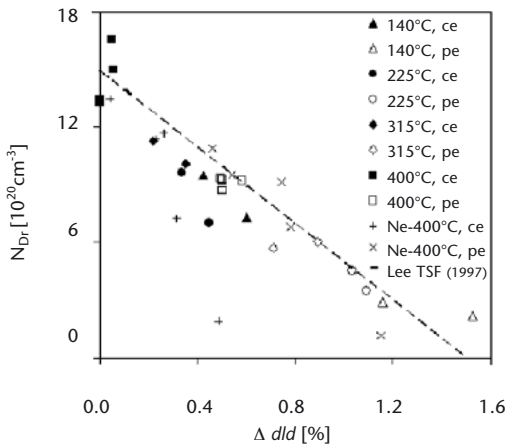


Abbildung 6

Elektronendichte als Funktion der Gitterverzerrung. Erklärung durch Wirkung von Sauerstoff im Zwischengitter: Gitteraufweitung und Elektroneneinfang



(111)-orientierte Körner akzeptieren am leichtesten Sauerstoff [2,7,8]. Sie wachsen unter Bedingungen näher am Gleichgewicht am besten. Dafür inkorporieren sie unter Beschuss meist so viel Sauerstoff (Abb. 8), dass ihr Wachstum gehemmt ist und (100)-orientierte Körner zum Zuge kommen, die am resistenstesten gegen Implantation sind (Abb. 7) [3].

Die geschilderten Befunde erklären die Dickenabhängigkeit des ITO-Wachstums (Abb. 8) [7], das Auftreten großer (100)-Körner beim Diodensputtern (Abb. 7) [3] und die Unterschiede zwischen rf- und dc-Magnetron-gesputterten Schichten [8]. Sie geben wichtige Hinweise für großtechnische Beschichtungen [1,5].

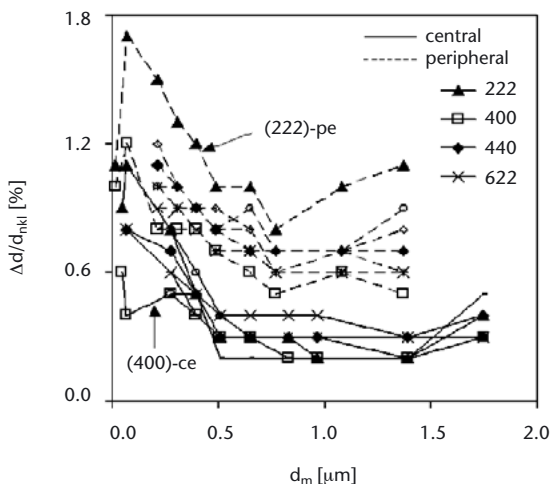
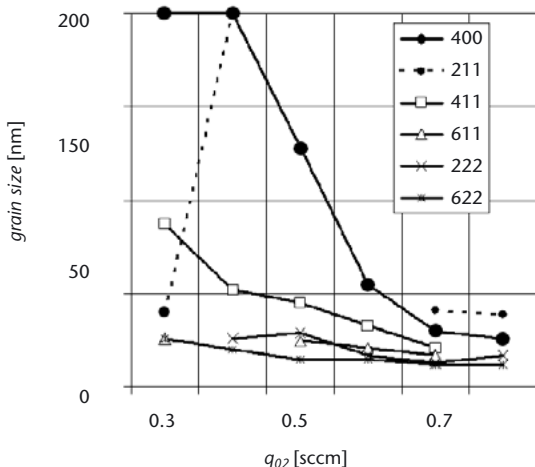


Abbildung 7
Korngröße in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Fluss während des rf-Sputterns [3]. Die (100)-orientierten Körner [(400)-Reflex] sind am größten.

Abbildung 8
Gitterverzerrung in Abhängigkeit von der Schichtdicke [7]. Proben oberhalb des Targetrandes sind stärker verzerrt als Proben in der Targetmitte. (222)-orientierte Proben sind am stärksten verzerrt. Das Anfangsstadium des Schichtwachstums erstreckt sich bei diesen speziellen Abscheidebedingungen bis zu 0.5 μm; dann erst sind die Schichten perfekt dicht und hoch leitfähig.

Abbildung 9

Modell der dynamischen Segregation von Sauerstoff in Korngrenzen. Während des Schichtwachstums wird unter energetischer Bombardierung Sauerstoff ins Zwischengitter eingebracht, der sich während des Wachstums nach Maßgabe von Substrattemperatur und Depositionsrate oder beim Nachheizen unter Bildung von Korngrenzen ausscheidet. Sn hat ebenfalls die Tendenz, sich auszuscheiden.

Abb. 9

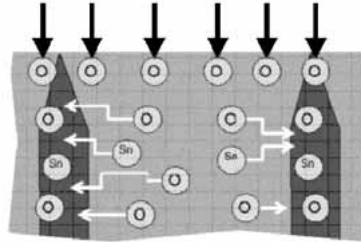


Abb. 10

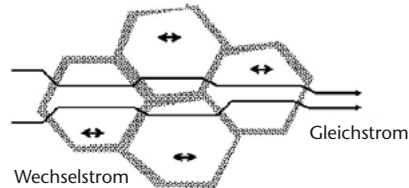


Abbildung 10

Der Gleichstrom muss sich durch ausgeprägte Korngrenzen quälen, der optisch erregte Wechselstrom findet im Wesentlichen innerhalb der Körner statt.

Literatur

- [1] H. P. Löbl, M. Huppertz, D. Mergel, ITO films for antireflective and antistatic tube coatings prepared by d.c. magnetron sputtering, Surf. Coat. Techn. 82 (1996) 90-98.
- [2] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl, D. Barthel, Oxygen incorporation in thin films of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ prepared by radio frequency sputtering, J. Appl.Phys. 88 (2000) 2437-42.
- [3] D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre, M. Sulkowski, Structural and electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films prepared by radio-frequency sputtering, Thin Solid Films 392 (2001) 91-97.

- [4] D. Mergel, Z. Qiao, Dielectric modeling of optical spectra of thin $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films, *J Phys D: Appl. Phys.* 35 (2002) 794-801.
- [5] D. Mergel, Dünne ITO-Schichten als leitfähige, transparente Elektroden, *Vakuum in Wissenschaft und Praxis* 16 (2004) 58-61.
- [6] D. Mergel, Z. Qiao, Correlation of lattice distortion with optical and electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films, *J.Appl.Phys.* 95 (2004) 5608-5615.
- [7] Z. Qiao, R. Latz, D. Mergel, Thickness dependence of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ film growth, *Thin Solid Films* 466 (2004) 250-258.
- [8] Z. Qiao, D. Mergel, Comparison of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered thin $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films, *Thin Solid Films* (2005) accepted.
- [9] G. Frank, H. Köstlin, Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* 27 (1982) 197.

Elektrische und optische Eigenschaften reaktiv gesputterter $\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_x$ -Schichten

R. Mientus
Optotransmitter-
Umweltschutz-
Technologie e.V.
out-ev@gmx.de

$\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_x$ -Schichten (ITO) werden großtechnisch als transparente Elektroden in Flachbildschirmen und Dünnschicht-solarzellen eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit soll der elektrische Transport untersucht werden, der in der Literatur nur selten ausführlich behandelt wird.

K. Ellmer
HMI

Die Schichten (ca. 100 nm dick) wurden reaktiv ($\text{Ar}+\text{O}_2$) vom $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ -Target gesputtert (balancierte Magnetronquellen, Substrate: Glas, Si, Sigradur, Target-Substrat-Abstand: 60 mm). Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} wurde variiert, um Schichten mit unterschiedlicher Stöchiometrie herzustellen. Mit wachsendem p_{O_2} erfolgt abrupt ein Phasenübergang von undurchsichtigen Oxid-Metall-Gemischen zu transparenten Schichten mit Halbleiter- bzw. Isolatoreigenschaften. Der Druck, bei dem dieser Umschlag erfolgt, wird durch die Bildungsenthalpie für das Oxid bestimmt. Er liegt bei den Abscheidebedingungen 100 W_{DC} , 0.5 Pa für In_2O_3 ($\Delta H/\text{In-Atom} = 615 \text{ kJ/mol}$ [1]) mit ca. 0.15 Pa deutlich niedriger als ca. 0.25 Pa für SnO_2 ($\Delta H/\text{Sn-Atom} = 285 \text{ kJ/mol}$ [1]). Nichtoxidiertes Sn im Indiumoxid kann als Dotand wirken.

Allerdings gibt es ein nur sehr schmales Prozessfenster für die Erzeugung transparenter und leitfähiger ITO-Schichten, da mit weiter zunehmendem p_{O_2} auch das Sn oxidiert wird und die ITO-Schichten sehr hochohmig werden. Eine höhere Dichte von atomarem Sauerstoff (höhere Anregungsfrequenz) verschiebt das Prozessfenster zu niedrigeren Drücken,

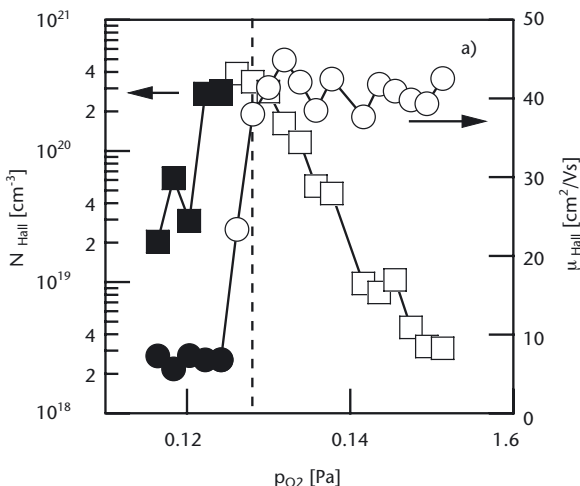
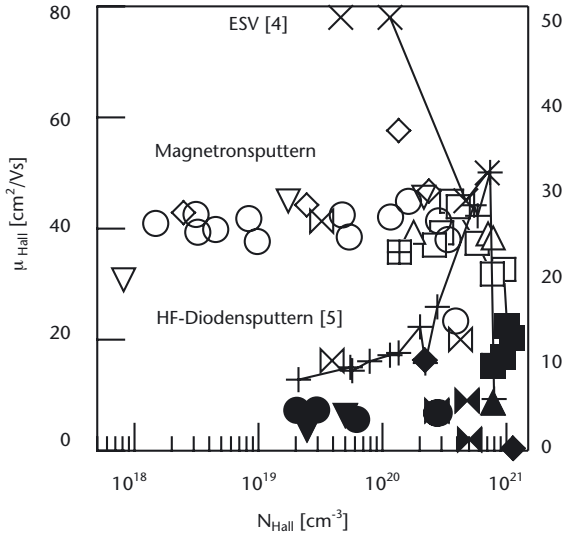


Abbildung 1a
Ladungsträgerkonzentration und Hall-Beweglichkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes für ITO-Schichten, Abscheidebedingungen: DC, 75 W, 1 Pa, ungeheizt, p_{O_2} für minimalen spezifischen Widerstand (gestrichelt)

größere Abscheideraten (höherer Leistungseintrag) zu höheren p_{O_2} [2]. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck steigt im Bereich des Phasenüberganges das Sauerstoff/Metallverhältnis auf den überstöchiometrischen Wert von 1.74 an [2], die Kristallitgröße wächst drastisch von ≤ 20 nm auf > 200 nm an (REM, [3]). Die Ladungsträgerdichte und die Hall-Beweglichkeit wachsen mit der zunehmenden Kristallitgröße ebenfalls stark an ($T = 300$ °C: $N \approx 1 \times 10^{21} cm^{-3}$, $\mu = 45 cm^2/Vs$; $T < 100$ °C: $N \approx 4 \times 10^{20} cm^{-3}$, $\mu = 45 cm^2/Vs$, (Abb. 1)), was zu einem Widerstandsminimum im Zentrum des Prozessfensters führt.

Die weitere Erhöhung von p_{O_2} vermindert zwar die Ladungsträgerdichte um 2 Größenordnungen, da die Sn-Dotandenatome zunehmend oxidiert werden, die Beweglichkeit bleibt aber konstant bis herab zu Ladungsträgerkonzentrationen $N \approx 10^{18} cm^{-3}$. Bei Abscheideverfahren ohne Ionenbeschuss (Elektronenstrahlverdampfen [4]) wächst die Beweglichkeit mit abnehmender Ladungsträgerdichte N , was durch die

Abbildung 1b
 (b) Hall-Beweglichkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration der Schichten aus (a) sowie bei variierten Abscheidparametern. Zum Vergleich wurden Literaturdaten vom Elektronenstrahlverdampfen (ESV) und HF-Diodensputtern eingetragen. **ESV [4]:** 400 °C (X), Magnetron-sputtern: DC, 100 W, 0.5 Pa, ungeheizt (\triangleright), -300 °C (\square), Puls-DC 100 kHz, 100 W, 0.5 Pa, ungeheizt (\boxplus), HF-13.56 MHz, 100 W, 0.5 Pa, 300 °C (Δ), HF-27 MHz, 1 Pa, ungeheizt (∇), DC, 12 W, 0.5 Pa, ungeheizt (\diamond), DC, 75 W, 1 Pa, ungeheizt (O), HF-Diodensputtern [5]: 75 W, 1.1 Pa, 400 °C (+); offene Symbole ($T_{\text{sichtbar}} > 80\%$), geschlossene Symbole ($T_{\text{sichtbar}} < 80\%$)



Abnahme der Streuung an ionisierten Störstellen erklärt werden kann. Beim RF-Diodensputtern dagegen [5] sinkt die Beweglichkeit mit abnehmendem N. Das gleiche Verhalten wird auch bei magnetrongesputterten ZnO-Schichten beobachtet und auf den behinderten Stromtransport über Korngrenzen mit Raumladungszonen zurückgeführt. Die von uns beobachtete Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerdichte lässt darauf schließen, dass Korngrenzen im ITO offensichtlich weniger Defekte und damit deutlich niedrigere Korngrenzenbarrieren aufweisen.

Transmissions- und Reflexionsspektren von ITO-Schichten auf Glas wurden mit dem Drude-Model angepasst (Programm Scout, Fa. Theiss, Aachen) und die Plasmawellenzahl Ω_p und die Dämpfung Ω_t bestimmt. Aus dem Anstieg von Ω_p^2 über der elektrisch gemessenen Ladungsträgerdichte konnte eine effektive Masse von 0.46 m_0 berechnet

werden. Das stimmt gut mit früheren Messungen an ITO von Ohhata [6] überein. Für magnetrongesputterte ZnO: Al-Schichten wurde für hohe Dotierungen eine effektive Masse von $m^* = 0.5 m_0$ ermittelt [7].

Literatur

- [1] Perry's Chemical Engineers' Handbook; Ed.: R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney (McGraw-Hill Book Company, New York, 1984), S. 3-147.
- [2] R. Mientus, K. Ellmer: Surf. Coat. Tech. 142-4 (2001) 748.
- [3] R. Mientus, I. Sieber, K. Ellmer: MRS Symp. Proc. 721 (2002) 151.
- [4] I. Hamberg, C. G. Granqvist: J. Appl. Phys. 60 (11) (1986) R123.
- [5] J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer, H. Hoffmann: Thin Solid Films 137 (1986) 169.
- [6] Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida: Thin Solid Films 59 (1979) 255.
- [7] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, I. Sieber: Thin Solid Films 342 (1999) 167.