

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-Mag-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

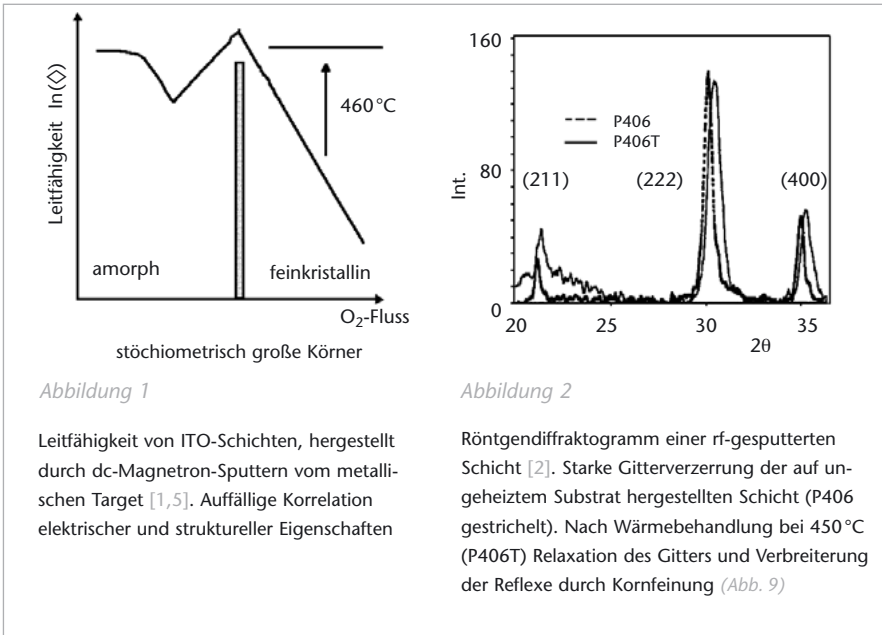


Abbildung 1

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 $(\text{In,Sn})_2\text{O}_4$, 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].

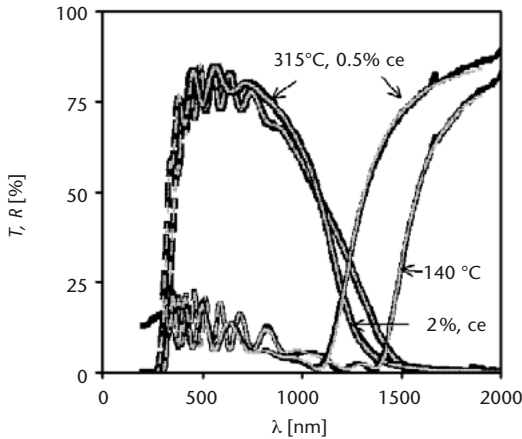


Abbildung 3

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

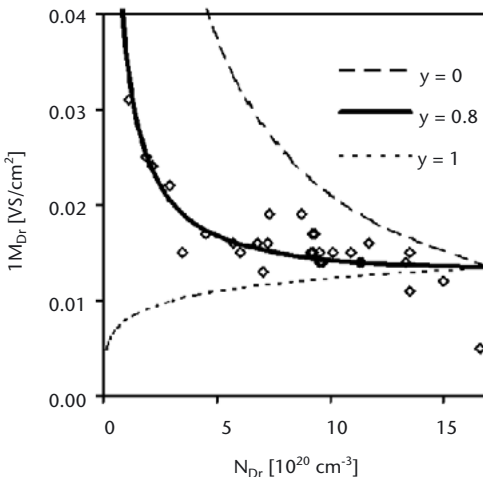


Abbildung 4

Reziproke Beweglichkeit (Steurate) als Funktion der Elektronendichte. Die gepunktete Kurve ($y=1$) 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 vermittels der Drude-Theorie bestimmte Leitfähigkeit ist doppelt so hoch wie die Gleichstromleitfähigkeit aus Vierpunkt-Messungen [6]. Erklärung bei Abb. 10

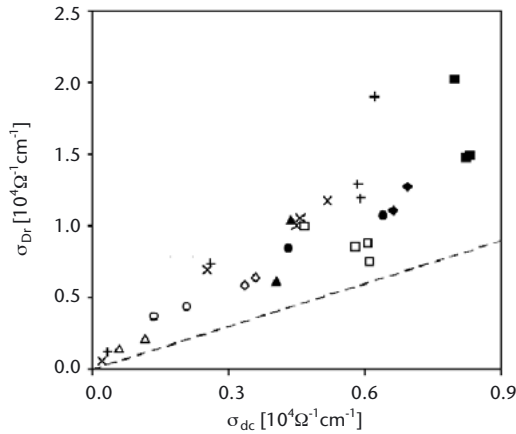
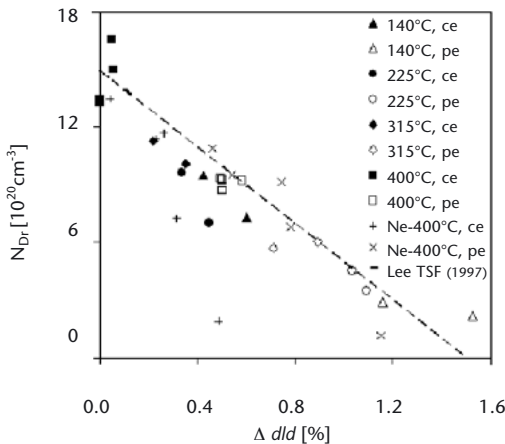


Abbildung 6

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 resistentesten 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].

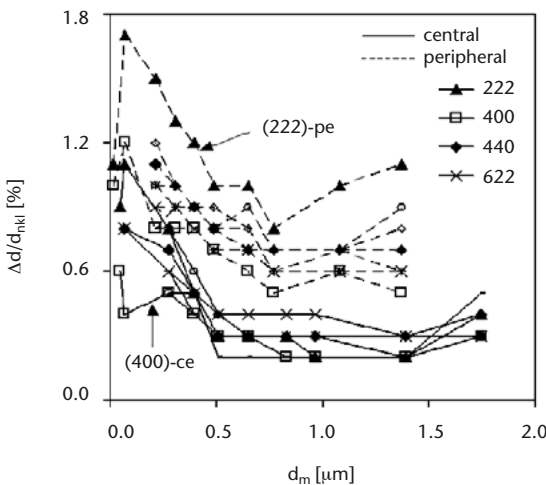
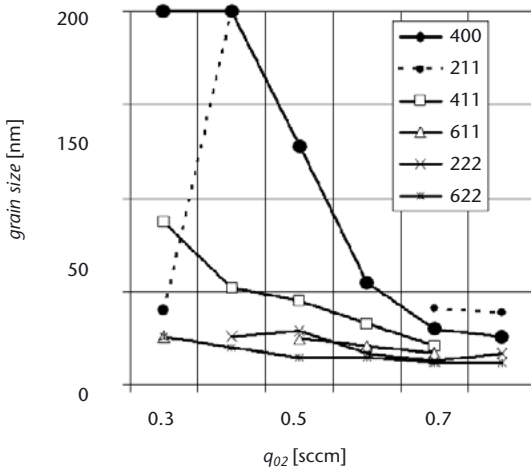


Abbildung 7
Korngröße in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Fluss während des rf-Sputterns [3]. Die (100)-orientierten Körner [(400)-Reflex] sind am größten.

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

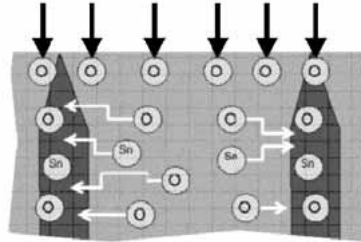


Abb. 10

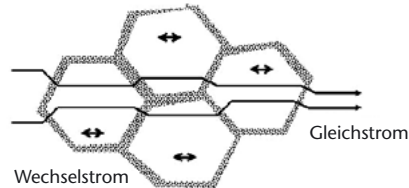


Abbildung 10

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.