

Analiza właściwości wybranych warstw typu TCO jako optycznych luster podczerwieni

Streszczenie. Cienkie warstwy przezroczystych tlenków przewodzących (TCO) oraz półprzewodnikowych (TOS) stanowią dobrze już znaną grupę materiałów o unikatowych właściwościach. Łączą one bardzo dobrą przezroczystość dla światła w zakresie widzialnym promieniowania optycznego z jednocześnie dobrym przewodnictwem elektrycznym. Do najbardziej znaczących materiałów tego typu należą takie tlenki, jak SnO_2 , In_2O_3 , ZnO . Niniejsza praca zawiera dyskusję oraz wyniki modelowania komputerowego, dotyczącego zastosowania przykładowych warstw TCO jako optycznych luster ciepłych. Przedyskutowano wpływ na położenie krawędzi absorpcji w zakresie podczerwieni takich czynników, jak koncentracja nośników swobodnych oraz grubość warstwy. Modelowanie komputerowe wykonano wykorzystując charakterystyki dyspersji zespolonego współczynnika załamania światła otrzymane dla warstw In_2O_3 - SnO_2 naniesionych metodą rozpylania magnetronego.

Abstract. Transparent oxide conducting (TCO) and semiconducting (TOS) thin films are already well known group of unique materials with high transparency for light in the visible part of optical radiation and simultaneously sufficiently well electrical conduction. To the leading group of such materials belong such oxides like SnO_2 , In_2O_3 , ZnO . TCO thin films with n-type of electrical conduction are commonly used in the construction of transparent electrodes in many, especially portable electronics devices. However, increasing of electrical conduction in TCO or TOS thin films is usually possible by an increase in free charge carriers concentration in such thin films that results in the appearance of reduced light transmission in the infrared region of electromagnetic waves. The present work consists discussion and results of computer designing and on application of exemplary TCO thin films as optical heat mirrors. Computer simulations were performed using complex refractive index dispersion data elaborated for In_2O_3 - SnO_2 deposited by magnetron sputtering method. (**Investigations on TCO thin films as optical infrared mirrors**).

Słowa kluczowe: przezroczysty tlenek przewodzący, przezroczysta elektronika, cienkowarstwowe lustra podczerwieni, tlenek indowocynowy.

Keywords: transparent oxide semiconductor, transparent electronics, infrared mirror coatings, ITO.

Wprowadzenie

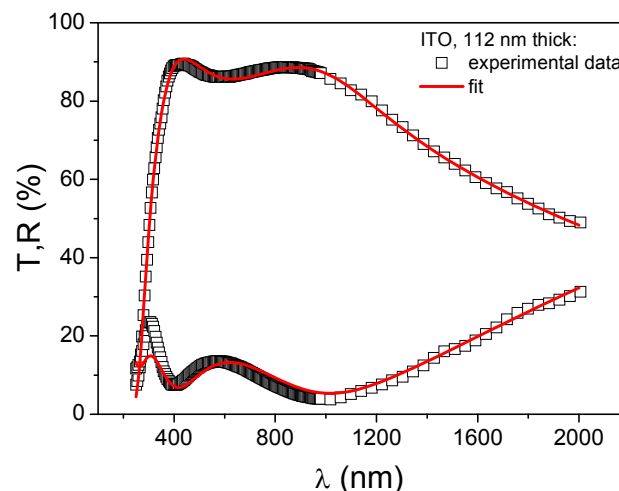
Materiały stosowane w elektronice przezroczystej stanowią unikatową grupę przezroczystych tlenków przewodzących (TCO) oraz półprzewodnikowych (TOS). Łączą one możliwość występowania w takich materiałach tlenkowych, jednocześnie bardzo dobrej przezroczystości dla światła w widzialnym zakresie fal promieniowania optycznego, z dobrym przewodnictwem elektrycznym. Do najczęściej spotykanych w praktycznych zastosowaniach należą cienkie warstwy tlenków typu TCO o elektronowym typie przewodnictwa elektrycznego. Można je znaleźć między innymi w konstrukcji wyświetlaczy wielu różnych urządzeń. Od wielu lat, jednym z podstawowych materiałów stosowanych do wytwarzania przezroczystych elektrod typu TCO był tlenek indy (In_2O_3). Stechiometryczny tlenek In_2O_3 jest materiałem o szerokiej przerwie energetycznej i w temperaturze pokojowej jest materiałem nieprzewodzącym. Wzrost przewodnictwa elektrycznego w tym materiale, obserwuje się dzięki wprowadzeniu w sieci tego tlenku luk tlenowych, czyli przez wytwarzanie tlenków niestechiometrycznych. Dzięki temu, możliwe jest uzyskanie koncentracji elektronów nawet do 10^{20} cm^{-3} [1]. Praktyką często stosowaną w mikroelektronice w celu uzyskania dobrych właściwości elektrycznych oraz dobrej stabilności termicznej jest domieszkowanie. Tlenek indy domieszkowany typowo w ilości około 10% at. cyną określany jest w skrócie jako ITO (Indium Tin Oxide) i jest to obecnie najczęściej wykorzystywany materiał do budowy przezroczystych elektrod. Wzrost przewodnictwa elektrycznego w tego typu tlenkach powoduje jednak występowanie ograniczonej przezroczystości tych materiałów, co w szczególności zauważalne jest w zakresie podczerwieni. Zwiększanie koncentracji swobodnych nośników ładunku w materiałach tlenkowych nadaje im metaliczny charakter, czego skutkiem jest zwiększone odbicie światła.

Niniejsza praca zawiera dyskusję możliwości projektowania na bazie materiałów typu TCO optycznych luster podczerwieni. Jako przykład materiału typu TCO,

którego właściwości materiałowe wykorzystano do modelowania komputerowego zastosowano tlenek ITO.

Właściwości optyczne ITO

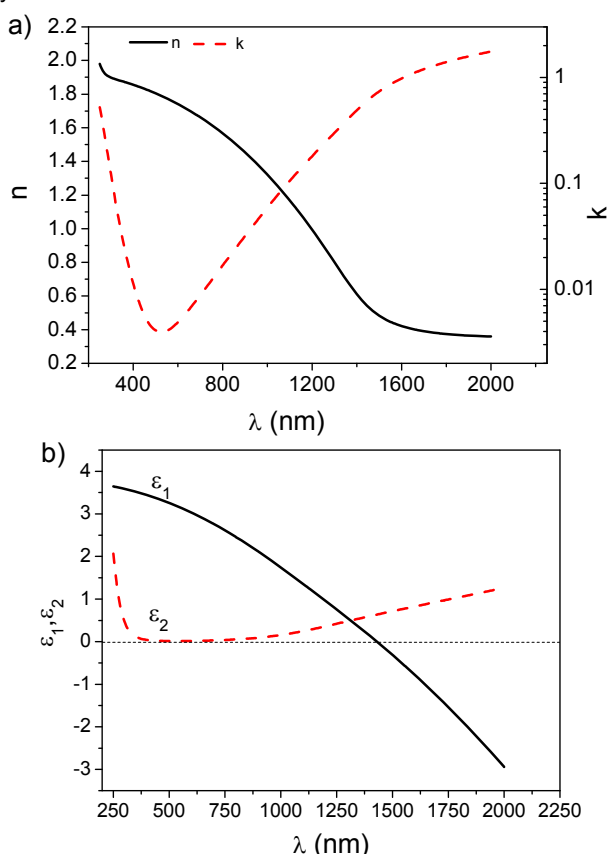
Cienkie warstwy ITO o grubości około 112 nm wytworzone zostały metodą rozpylania magnetronego na podłożach z amorficznej krzemionki. Właściwości optyczne tych warstw określono na podstawie pomiaru spektralnych charakterystyk współczynników transmisji i odbicia światła – rysunek 1. Warstwy te charakteryzowały się przezroczystością na poziomie około 85% w widzialnym zakresie promieniowania optycznego. Przy długości fali około 1000 nm zauważyć można wyraźne obniżenie przezroczystości tych warstw oraz wzrost wartości współczynnika odbicia światła.



Rys. 1. Eksperymentalne (symbole) i teoretyczne (linie ciągłe) przebiegi charakterystyk współczynników transmisji i odbicia światła cienkich warstw ITO o grubości 112 nm wytworzonych metodą rozpylania magnetronego na podłożach z amorficznej krzemionki

W procesie projektowania powłok optycznych, ich modelowanie wymaga znajomości przebiegu eksperymentalnych charakterystyk dyspersji zespolonego współczynnika załamania światła materiału. Charakterystyki takie wyznaczono na bazie zmierzonych widm transmisji i odbicia (rys. 1) metodą syntezy odwrotnej z wykorzystaniem oprogramowania SCOUT [2]. Teoretyczne przebiegi charakterystyk $T(\lambda)$ i $R(\lambda)$ wyznaczono wykorzystując dwa oddzielne modele: dla zakresu krótkofalowego – model O'Learego-Johnsona-Lima [3] natomiast dla zakresu podczerwieni – model Drudego [4]. Współczynnik korelacji Pearsona zamodelowanych charakterystyk (linie ciągłe na rysunku 1) z danymi eksperymentalnymi wynosił 0,988.

Wyznaczone przebiegi składowych zespolonego współczynnika załamania światła oraz przenikalności elektrycznej dla analizowanych warstw zestawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Charakterystyki: a) współczynników załamania (n) i ekstynkcji (k) oraz b) części rzeczywistej (ϵ_1) i urojonej (ϵ_2) przenikalności elektrycznej wyznaczone dla cienkich warstw ITO

Wartość współczynnika ekstynkcji ($k < 10^{-2}$) w zakresie widzialnym promieniowania optycznego wskazuje na bardzo małą absorpcję światła w tym zakresie. Powyżej długości fali 800 nm, widoczny jest wzrost wartości tego współczynnika. Jednocześnie na rysunku 2b, można zauważyć, że rzeczywista część przenikalności elektrycznej w zakresie podczerwieni przyjmuje wartości ujemne.

Parametry elektryczne naniesionej warstwy określone zostały za pomocą standardowej sondy czterostrzowej firmy Jandel oraz jednostki zasilająco-pomiarowej Keithley SMU 2611. Rezystywność wyznaczona w temperaturze otoczenia (około 22°C) wynosiła $3,4 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$.

Projektowanie powłok ITO jako optycznych barier cieplnych

Optyczne lustra cieplne wytwarzane są zazwyczaj w postaci powłok wielowarstwowych złożonych z materiałów dielektrycznych o różnym współczynniku załamania światła, względnie z warstw materiałów dielektrycznych i metalicznych. Obserwowane w warstwach ITO jednoczesne zmniejszenie przezroczystości oraz zwiększenie odbicia światła w zakresie podczerwieni (rys. 1) pozwala uzyskać podobny efekt, ale z wykorzystaniem tylko jednej warstwy. Odbicie światła w zakresie podczerwieni jest ściśle związane z obecnością w tego typu warstwach swobodnych nośników ładunku elektrycznego (elektronów). Zgodnie z modelem Drudego, przenikalność elektryczna ośrodka stałego wypełnionego swobodnymi ładunkami, w funkcji częstotliwości może być opisana zależnością:

$$(1) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_r^2},$$

gdzie: ϵ_{∞} – przenikalność elektryczna ośrodka, ω_r – współczynnik tłumienia ośrodka, ω_p – częstość plazmowa:

$$(2) \quad \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_r \epsilon_0 m^*},$$

oraz m^* – masa efektywna elektronu, (dla ITO $m^* = (0,35 \div 0,4)m_0$ [5, 6], gdzie m_0 – masa spoczynkowa elektronu), e – ładunek elektronu, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni.

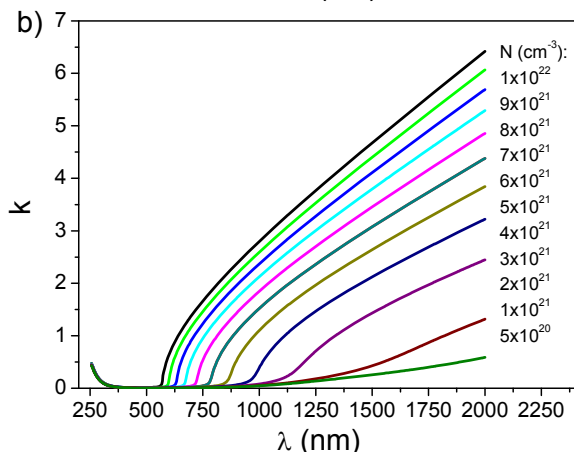
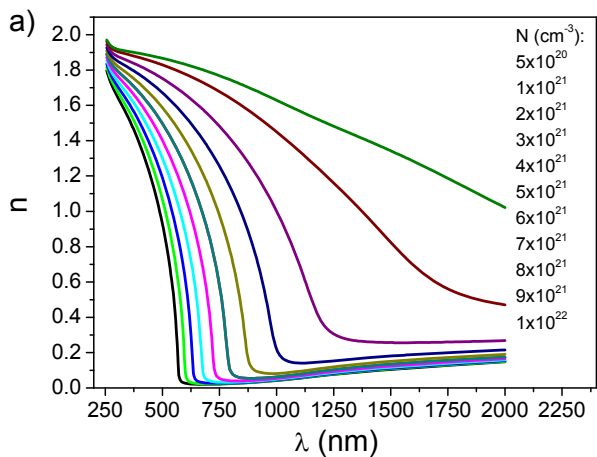
Na wartość częstości plazmowej, a zatem na wartość funkcji przenikalności elektrycznej decydujący wpływ ma koncentracja swobodnych nośników ładunku elektrycznego. Na podstawie zastosowanego w obliczeniach modelu wyznaczono $\omega_r = 83,197 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 12090 \text{ cm}^{-1}$. Stąd na podstawie zależności (2) koncentracja elektronów $N = 1,325 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ a ich ruchliwość:

$$(3) \quad \mu_{opt} = \frac{e}{2\pi c m^* \omega_r}$$

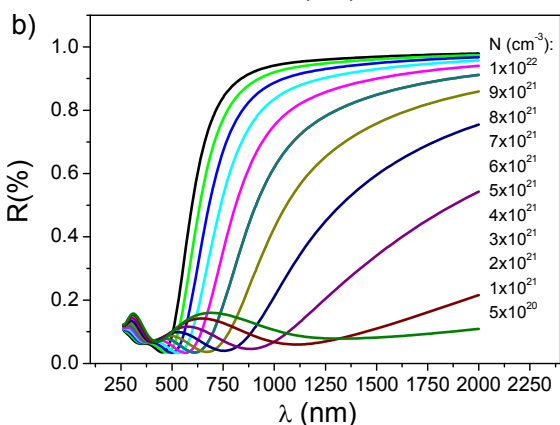
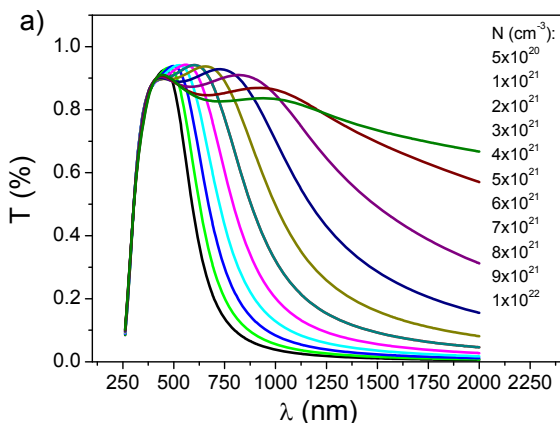
$$\mu_{opt} = 2,99 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}.$$

Na rysunku 3 pokazano teoretyczne przebiegi dyspersji współczynników n i k , dla danych wyznaczonych w niniejszej pracy przy grubości 112 nm oraz przy różnej koncentracji elektronów w warstwie ITO. W modelowaniu nie uwzględniono efektów rozpraszania światła oraz efektu Bursteina-Mossa [5]. Charakterystyki te wykorzystano następnie do zamodelowania przebiegu zależności współczynników transmisji i odbicia światła w funkcji długości fali – rysunek 4.

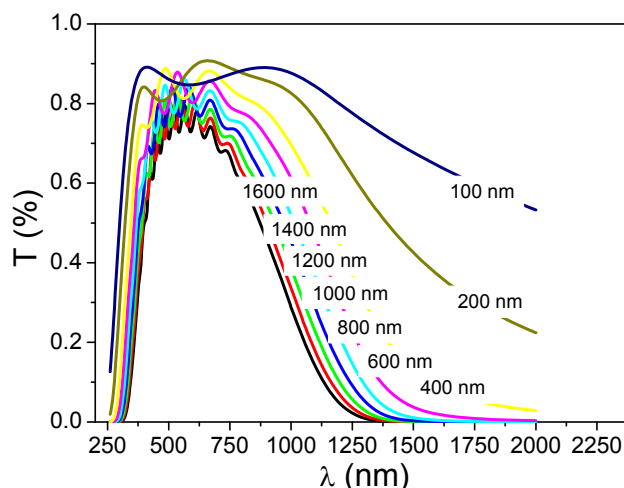
Przebieg zamodelowanych charakterystyk wyraźnie wskazuje na przesuwanie położenia częstości plazmowej wraz ze zwiększaniem koncentracji nośników w zakres krótszych długości fal. Jednocześnie, dzięki niewielkiej absorpcji światła, współczynnik transmisji światła w zakresie widzialnym promieniowania optycznego utrzymuje się na poziomie około 90%. Podobny wpływ na przesuwanie krawędzi odcięcia w zakresie podczerwieni ma zwiększanie grubości warstw ITO – rysunek 5. Do zamodelowania charakterystyk przedstawionych na rysunku 5 przyjęto koncentrację nośników wyznaczoną w niniejszej pracy dla warstw ITO. W tym wypadku widoczne jest ponadto zmniejszenie poziomu przezroczystości warstw wskutek większej absorpcji światła w warstwach o większej grubości oraz przesuwanie się krawędzi absorpcji podstawowej w zakres fal dłuższych.



Rys. 3. Charakterystyki dyspersji współczynników: a) załamania (n), i b) ekstynkcji (k) światła wyznaczone dla różnej koncentracji elektronów w cienkich warstwach ITO



Rys. 4. Charakterystyki współczynników: a) transmisji, i b) odbicia światła wyznaczone dla różnej koncentracji elektronów w cienkich warstwach ITO



Rys. 5. Charakterystyki współczynnika transmisji światła wyznaczone dla różnej grubości warstw ITO przy koncentracji nośników $N = 1,325 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

Właściwości opisywane w niniejszej pracy dla analizowanych warstw ITO mogą znaleźć zastosowanie w praktyce w funkcjonalnych powłokach określanych jako „heat control” czy „solar control”. Warstwy takie mogłyby znaleźć zastosowanie także w konstrukcji różnych urządzeń optoelektronicznych narażonych na uszkodzenie spowodowane przez zewnętrzne promieniowanie termiczne. Analiza charakterystyk przedstawionych na rysunkach 4 i 5 prowadzi do wniosku, że zwiększając koncentrację nośników w warstwach ITO można uzyskać większą selektywność projektowanych powłok. Koncentracja nośników w warstwach ITO zależy od ich stechiometryczności oraz od ilości domieszki – cyny. Wzrost niestechiometryczności – luk tlenowych, sprzyja powstawaniu elektrycznie aktywnych defektów, które z jednej strony umożliwiają tworzenie ścieżek przewodnictwa dla swobodnych nośników ładunku, z drugiej zaś, szczególnie przy dużej koncentracji, mogą stanowić centra pułapkowe ograniczające ich ruchliwość. W wypadku nanoszenia powłok ITO metodą rozpylania magnetronowego otrzymanie określonej stechiometryczności warstw jest ściśle związane z ilością tlenu dostarczonego do komory roboczej. W zależności od ilości tlenu magnetron może pracować w trybie dielektrycznym, przejściowym bądź metalicznym. Rozpylanie w trybie metalicznym (duży udział argonu w mieszance gazowej doprowadzonej do komory roboczej), możliwe jest uzyskanie dużej szybkości nanoszenia warstw i dobrego przewodnictwa elektrycznego warstw ITO. Jednakże bardziej metaliczny charakter warstw będzie wówczas wpływał na ograniczoną przezroczystość nanoszonych powłok. Najbardziej korzystne parametry warstw ITO otrzymuje się zwykle przy nanoszeniu warstw w modzie przejściowym.

Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono analizę właściwości optycznych cienkich warstw ITO wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego. Na podstawie otrzymanych wyników przedyskutowano wpływ na położenie krawędzi absorpcji w zakresie podczerwieni takich czynników, jak koncentracja nośników swobodnych oraz grubość osadzonej warstwy. Otrzymane wyniki pokazują możliwość wykorzystanie warstw ITO jednocześnie jako powłok umożliwiających selektywną przepuszczalność dla światła w widzialnym zakresie promieniowania optycznego oraz zdolności silnego odbicia światła w zakresie promieniowania podczerwonego.

Praca finansowana ze środków przyznanych przez NCBR w latach 2013-2016 w ramach projektu nr PBS2/A5/33/2013 oraz NCN w latach 2014-2017 w ramach projektu 2013/09/B/ST7/01592.

LITERATURA

- [1] Chen M., Pei Z.L., Wang X., Yu Y.H., Liu X.H., Sun C., Wen L.S., Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 2538
- [2] SCOUT – a thin film analysis program developed and distributed by M.Theiss Hard- and Software (www.mtheiss.com/wcd.htm)
- [3] O'Leary S.K., Johnson S.R., Lim P.K., *The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: an empirical analysis*, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 3334
- [4] Ordal M.A., Long L.L., Bell R.J., Bell S.E., Bell R.R., Alexander R.W., Jr., Ward C.A., Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared, *Applied Optics* 22 (1983) 1099
- [5] Zhong Y., Dongmo P.B., Gong L., Law S., Chase B., Wasserman D., and Zide J.M.O., Degenerately doped InGaBiAs:Si as a highly conductive and transparent contact

material in the infrared range, *OPTICAL MATERIALS EXPRESS* 1197

- [6] Fachun Lai, Limei Lin, Rongquan Gai, Yongzhong Lin, Zhigao Huang, Determination of optical constants and thicknesses of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ films from transmittance data, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7387

Autorzy: dr hab. inż. Jarosław Domaradzki, prof. nadzw., Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Z. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, E-mail: jaroslaw.domaradzki@pwr.edu.pl; prof. dr hab. inż. Danuta Kaczmarek, Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Z. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław; dr inż. Damian Wojcieszak, Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Z. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, E-mail: damian.wojcieszak@pwr.edu.pl; dr inż. Michał Mazur, Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Z. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław; inż. Agata Poniedziałek, Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, ul. Z. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław; mgr inż. Sławomir Głodek, Z.P. Bohamet Sp. J., Ciele, ul. Toruńska 2, 86-005 Białe Błota.