

## Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени

© А.П. Достанко<sup>+</sup>, О.А. Агеев\*, Д.А. Голосов<sup>†</sup>, С.М. Завадский<sup>+</sup>, Е.Г. Замбург\*, Д.Е. Вакулов\*, З.Е. Вакулов\*

<sup>+</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

\* Южный федеральный университет, 347928 Таганрог, Россия

(Получена 25 ноября 2013 г. Принята к печати 3 декабря 2013 г.)

Проведены исследования влияния параметров процесса нанесения на стехиометрический состав, электрофизические и оптические свойства пленок оксида цинка, получаемых методом ионно-лучевого распыления ZnO-мишени. Установлено, что при распылении ZnO-мишени стехиометрического состава в нанесенных пленках наблюдается недостаток кислорода. Даже при распылении мишени в среде чистого O<sub>2</sub> стехиометрический индекс нанесенных пленок не превышал 0,98. Уменьшение содержания кислорода в нанесенных пленках сопровождалось резким уменьшением удельного сопротивления до 35–40 Ом·м, уменьшением оптической ширины запрещенной зоны и сдвигом края оптического пропускания с 389 до 404 нм. Все изменения оптических и электрических свойств пленок ZnO можно объяснить изменением концентрации и подвижности свободных носителей в пленке.

### 1. Введение

В последнее время отмечено возобновление интереса к тонкопленочным слоям оксида цинка (ZnO). Повышенный интерес вызван уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств оксида цинка. Пленки ZnO, обладающие высокой химической инертностью и устойчивостью к атмосферному воздействию, применяются в качестве прозрачных в видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра проводящих покрытий для электрических контактов и буферных слоев тонкопленочных солнечных элементов и устройств отображения информации [1,2]. Легирование пленок оксида цинка позволяет достичь удельного сопротивления до  $2 \cdot 10^{-4}$  Ом·см [3,4]. Пленки оксида цинка обладают хорошими пьезоэлектрическими и электролюминесцентными характеристиками и могут применяться в качестве функциональных слоев в приборах на поверхностных акустических волнах [5,6], источниках и детекторах ультрафиолетового и инфракрасного излучения, оптических затворах, элементах нелинейной оптики [7–9]. Способность в нагретом состоянии адсорбировать некоторые газы с изменением проводимости позволяет использовать пленки ZnO в качестве активных элементов газовых сенсоров [10].

Широкое промышленное применение устройств на основе слоев ZnO сдерживается сложностью получения пленок оксида цинка с заданными функциональными характеристиками. Оксид цинка относится к прямозонным полупроводникам, и свойства нанесенных пленок во многом определяются концентрацией свободных носителей, контролируемых кислородными вакансиями [2].

Наиболее широко используемым в настоящее время методом формирования тонких слоев ZnO является реактивное магнетронное распыление [11,12]. Метод

позволяет в широких диапазонах варьировать условия осаждения пленки, определяющие электрофизические и структурные свойства наносимого покрытия. К недостаткам метода следует отнести сложность получения стехиометрических слоев без нагрева подложек. Разработанные к настоящему времени способы магнетронного распыления обеспечивают получение слоев ZnO только при температуре  $> 200^\circ\text{C}$ , что ограничивает область их возможного применения [13]. Например, при напылении на полимерные подложки температура в процессе нанесения пленок не должна превышать 80–120°C (типичные значения 70–80°C). Кроме того, при магнетронном нанесении пленок оксида цинка наблюдается неоднородность распределения оптических и электрофизических характеристик слоев вследствие бомбардировки растущей пленки энергетичными отрицательными ионами и атомами кислорода [14].

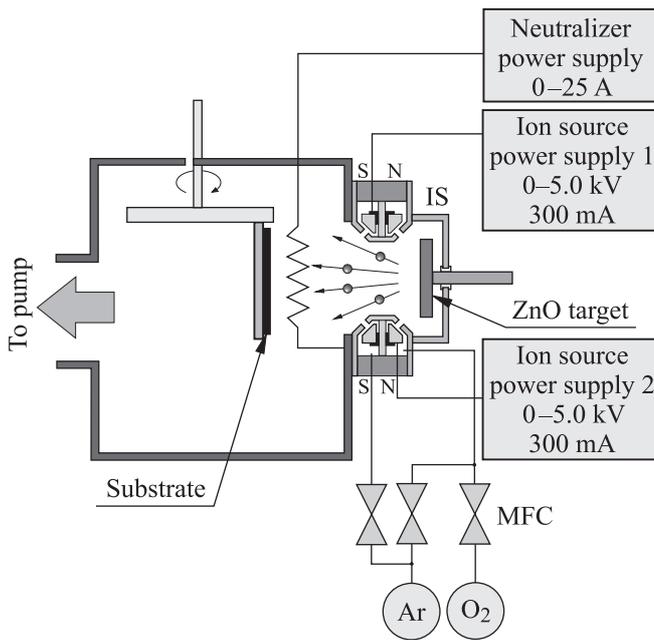
В то же время недостаточное внимание уделяется использованию метода ионно-лучевого распыления оксидных мишеней, который имеет сравнимые скорости нанесения [15], обеспечивает нанесение стехиометрических слоев без нагрева подложки и допускает сравнительно легкое масштабирование [16].

Таким образом, целью работы было исследование электрофизических и оптических характеристик пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной ZnO мишени без нагрева подложек.

### 2. Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения пленок оксида цинка методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени представлена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2. Камера установки оборудована двухлучевым ионным источником на

<sup>†</sup> E-mail: dmgoosov@gmail.com



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида цинка методами ионно-лучевого распыления: IS — ионный источник (ion source), MFC — автоматический регулятор расхода газа (mass flow control).

основе ускорителя с анодным слоем DBIS-001, который использовался для предварительной ионной очистки поверхности подложек и распыления материала мишени. Для нейтрализации ионных пучков и компенсации поверхностного заряда, возникающего при распылении диэлектрических мишеней, применен накальный компенсатор.

Для нанесения тонких пленок оксида цинка методом ионно-лучевого распыления использовалась мишень диаметром 79.6 мм и толщиной 3.2 мм, изготовленная из порошка оксида цинка марки ЧДА методом статического прессования. В качестве подложек использовались пластины Si(100), оптическое стекло BK7 толщиной 2 мм. Подложки устанавливались на вращаемый подложкодержатель барабанного типа, что позволяло поочередно подводить подложки в зону нанесения.

Перед нанесением слоев камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался в assistирующую ступень ионного источника до рабочего давления  $2.0 \cdot 10^{-2}$  Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА.

После этого производилась очистка поверхности мишени от загрязнений и адсорбированных газов. Для этого подложки отводились от зоны нанесения. Распыление мишени ZnO осуществлялось ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 1300 эВ, генерируемыми распыляющей ступенью двухлучевого ионного источника DBIS-001. Ток разряда во всех экспериментах был постоянным и составлял 150 мА (ток мишени 110 мА). Время очистки мишени 10 мин.

После очистки мишени проводилось нанесение слоев оксида цинка. Подложки подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему распыляющей ступени ионного источника подавались рабочие газы. Содержание кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> изменялось от 0 до 100% при общем расходе газов 25 мл/мин (давлении в камере  $\sim 0.02$  Па). Расход рабочих газов Ar/O<sub>2</sub> в распыляющий ионный источник контролировался регуляторами расхода газа РРГ-1. Применение автоматических регуляторов расхода газа позволило точно поддерживать в течение процесса соотношение парциальных давлений рабочих газов. При нанесении слоев оксида цинка проведено две серии экспериментов при различных режимах распыления: 1) напряжение разряда  $U_d = 4.5$  кВ, ток разряда  $I_d = 130$  мА, ток соленоида  $I_c = 8.0$  А, расстояние мишень-подложка 27 см, время нанесения 30 мин; 2) напряжение разряда  $U_d = 5$  кВ, ток разряда  $I_d = 200$  мА, ток соленоида  $I_c = 8.0$  А; расстояние мишень-подложка 27 см, время нанесения 20 мин. Пленки наносились до толщины 200–400 нм в зависимости от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Для формирования кристаллической структуры некоторые из нанесенных пленок подвергались отжигу на установке ИК нагрева „Изоприн“ при температуре 300–800 °С на воздухе и в атмосфере O<sub>2</sub> в течение 1 ч. Скорость повышения и понижения температуры составляла 20 °С/мин.

Электрическое сопротивление пленок оценивалось на тестовых структурах. Для этого пленки наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния. На слой оксида цинка через маску методом ионно-лучевого распыления наносился верхний Ni-электрод. Размер полученных конденсаторов составлял  $0.8 \times 0.8$  мм. Проводимость пленок определялась методом измерения сопротивления тестовой структуры на частоте 1 кГц с помощью измерителя иммитанса E7-20. Удельное сопротивление нанесенных слоев рассчитывалось по формуле

$$\rho = \frac{RS}{d}, \quad (1)$$

где  $R$  и  $S$  — электрическое сопротивление и площадь тестовой структуры,  $S = 6.4 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>,  $d$  — толщина пленки. Распределение толщины нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Оптическая толщина, показатель преломления  $n$  пленок анализировались методом оптической эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М. Спектры пропускания в диапазоне 350–900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом рентгенофлуоресцентного анализа при помощи спектрометра Oxford ED-2000 и энергодисперсионно-

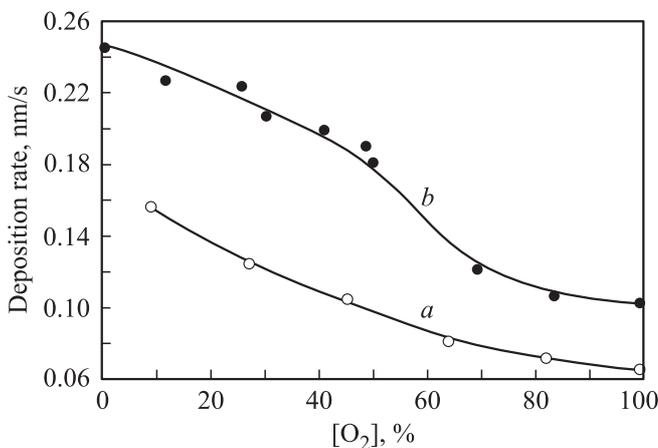
го спектрометра типа AVALON 8000 фирмы Princeton Gamma-Tech.

### 3. Результаты и обсуждение

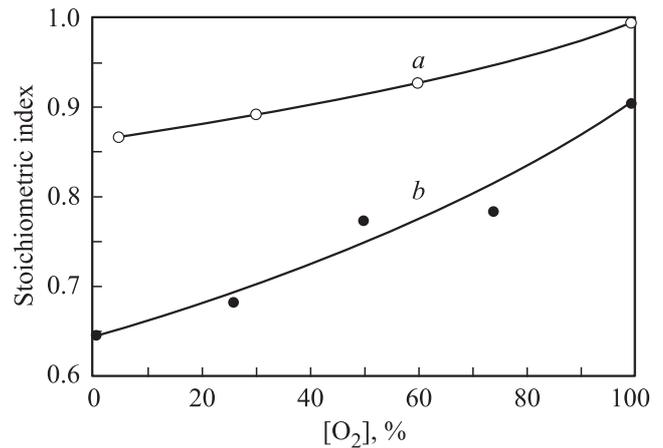
Проведены исследования влияния параметров процесса ионно-лучевого распыления и состава рабочих газов на скорость роста и стехиометрию пленок оксида цинка. Получены зависимости скорости нанесения пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> (рис. 2). Скорость нанесения пленок монотонно увеличивалась при уменьшении содержания кислорода. Это связано с увеличением средней массы бомбардирующих ионов и частичным восстановлением цинка на поверхности мишени при бомбардировке ионами Ar. При изменении параметров разряда ионного источника скорость нанесения изменялась пропорционально мощности разряда. Следует отметить, что даже при распылении в среде чистого кислорода скорость нанесения оксида цинка при ионно-лучевом распылении была сравнима или выше типичных для процессов реактивного магнетронного распыления скоростей нанесения [3,17].

Анализ элементного состава показал, что все нанесенные пленки имеют недостаток кислорода (рис. 3). Даже при распылении мишени в среде чистого O<sub>2</sub> стехиометрический индекс нанесенных пленок не превышал 0.98. При увеличении скорости распыления недостаток кислорода увеличивался.

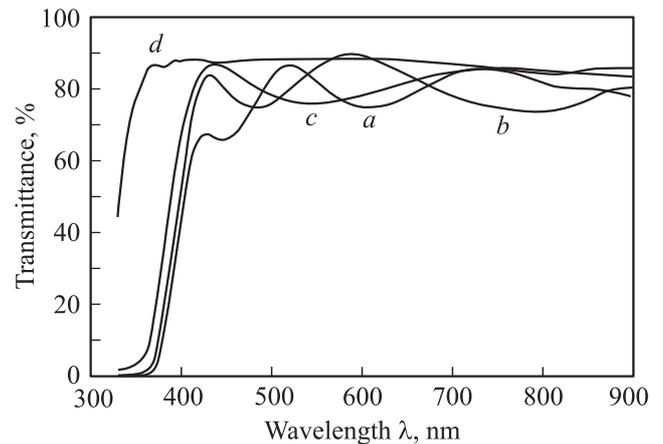
Получены спектры оптического пропускания пленок оксида цинка, нанесенных при различном содержании кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> (рис. 4). Для этого пленки наносились на подложки из стекла ВК-7. Установлено, что средний коэффициент пропускания в видимой области спектра находился на уровне 0.8–0.85. Положение пиков пропускания зависело от оптической толщины наносимых слоев. Для сравнения на рисунке



**Рис. 2.** Зависимости скорости нанесения пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> при различных режимах нанесения: *a* —  $U_d = 4.5$  кВ,  $I_d = 130$  мА; *b* —  $U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА.



**Рис. 3.** Зависимости стехиометрического индекса нанесенных пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси рабочих газов Ar/O<sub>2</sub> при различных режимах нанесения: *a* —  $U_d = 4.5$  кВ,  $I_d = 130$  мА; *b* —  $U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА.



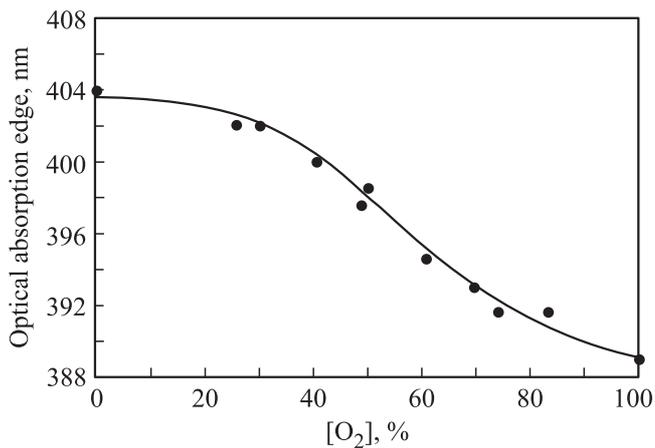
**Рис. 4.** Спектры пропускания пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления при различном соотношении кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>, %: *a* — 0, *b* — 50, *c* — 100. *d* — спектр пропускания исходной подложки.

представлена кривая пропускания подложки (рис. 4, кривая *d*). Даже при распылении в среде Ar формировались оптически прозрачные слои. Установлено, что край оптического пропускания на уровне 0.5 находился на длине волны ~ 395 нм. При увеличении содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> кривые оптического пропускания сдвигались в коротковолновую область спектра (рис. 5).

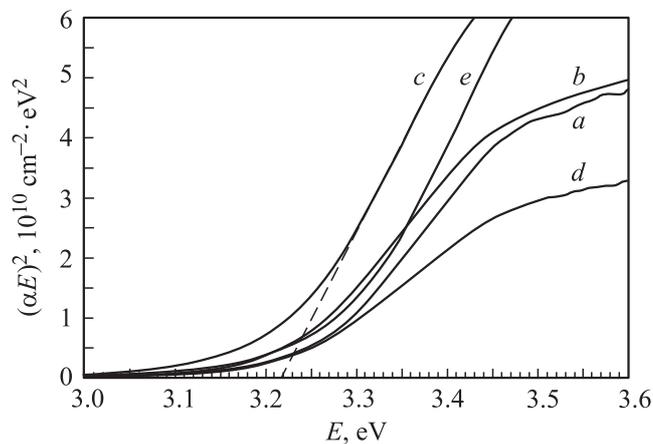
Ширина запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения пленок оксида цинка [18]. Для случая прямых межзонных переходов зависимость между коэффициентом поглощения  $\alpha$  и энергией фотонов  $E$  описывается уравнением

$$\alpha(E) = A\sqrt{E - E_g}, \tag{2}$$

где  $A$  — константа, не зависящая от частоты,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны. В идеальном случае при



**Рис. 5.** Зависимость длины волны края оптического пропускания на уровне пропускания 50% пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>.

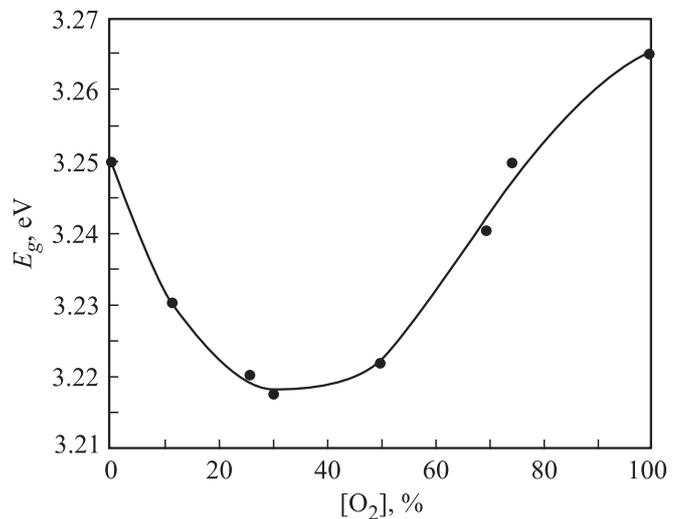


**Рис. 6.** Спектральная зависимость квадрата коэффициента поглощения пленок оксида цинка, нанесенных при различном содержании кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>, %: *a* — 0, *b* — 30, *c* — 51, *d* — 74, *e* — 100.

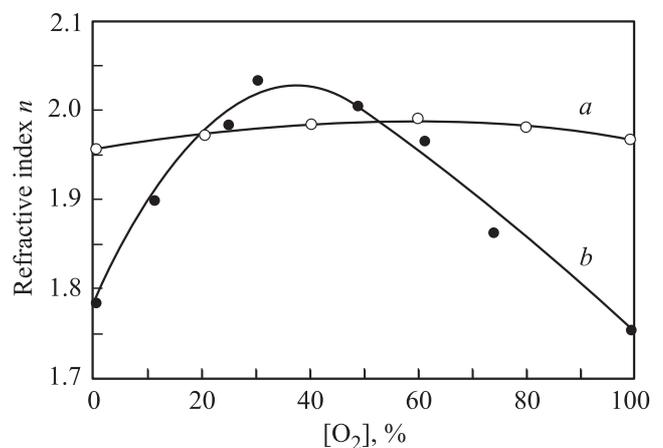
графическом представлении результатов в шкале  $\alpha^2(E)$  экспериментальные точки должны ложиться на прямую с наклоном  $A^2$ , причем при  $\alpha = 0$  эта линия пересекает ось  $E$  в точке  $E = E_g$ . На рис. 6 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок оксида цинка, нанесенных при различном содержании кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> ( $U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА). На кривой четко выделяется линейный участок, аппроксимация которого дает энергию кванта, соответствующую оптической ширине запрещенной зоны. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок оксида цинка изменялась от 3.215 до 3.265 эВ при увеличении содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> (рис. 7). Расширение запрещенной зоны при увеличении концентрации кислорода в процессе нанесения может быть связано с увеличением концентрации носителей заряда и сдвигом Бурштейна–Мосса.

Такое расширение запрещенной зоны было замечено ранее в нестехиометрических пленках ZnO [19].

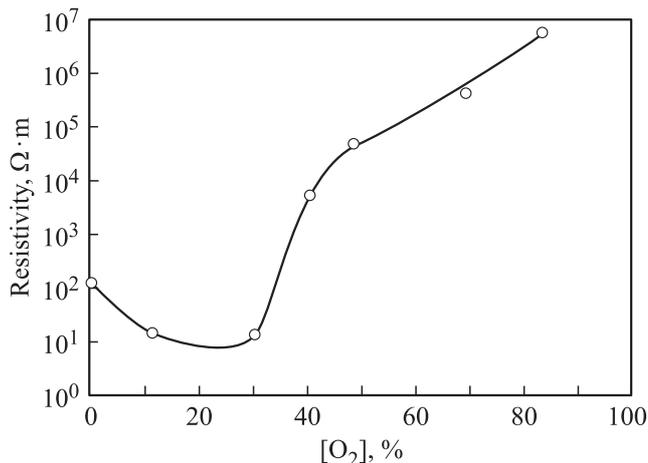
Анализ зависимостей показателя преломления  $n$  от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> (рис. 8) показывает, что для пленок, полученных при более низкой скорости распыления,  $n$  практически не меняется при изменении процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов и колеблется вблизи значений 1.95–2.0. При распылении мишени оксида цинка с высокими скоростями распыления (рис. 8, кривая *b*) показатель преломления изменяется в более широких пределах. Данное поведение, по-видимому, связано с более резким изменением стехиометрического индекса нанесенных пленок при высоких скоростях распыления. Следует отметить, что пленки с составом, близким к стехиометрическому, имели более низкий показатель преломления.



**Рис. 7.** Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>.



**Рис. 8.** Зависимость показателя преломления нанесенных пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси рабочих газов Ar/O<sub>2</sub> при различных режимах нанесения: *a* —  $U_d = 4.5$  кВ,  $I_d = 130$  мА; *b* —  $U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА.



**Рис. 9.** Зависимость удельного электрического сопротивления пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>.

Установлены зависимости удельного сопротивления пленок оксида цинка от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> (рис. 9). При увеличении содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> удельное сопротивление сначала уменьшается и достигает минимума 35–40 Ом·м при содержании кислорода 10–30%, а потом резко увеличивается до 10<sup>6</sup> Ом·м при содержании кислорода 40–50%. При дальнейшем увеличении содержания кислорода сопротивление увеличивается незначительно, до 6 · 10<sup>6</sup> Ом·м. Изменение проводимости пленок оксида цинка связано с изменением концентрации кислородных вакансий в пленке. При распылении мишени оксида цинка в атмосфере Ar с низким содержанием кислорода происходит частичное восстановление оксида цинка и в пленках наблюдается недостаток кислорода. Это способствует увеличению электрической проводимости нанесенных пленок.

Последующий отжиг пленок на воздухе и в атмосфере O<sub>2</sub> приводил к резкому увеличению удельного сопротивления нанесенных пленок. Удельное сопротивление отожженных пленок независимо от режимов нанесения возрастало и достигало 10<sup>6</sup> Ом·м.

#### 4. Заключение

Проведены исследования оптических и электрических свойств пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени без нагрева подложек. Скорость нанесения оксида цинка при ионно-лучевом распылении была сравнима или выше типичных для процессов реактивного магнетронного распыления скоростей нанесения. Стехиометрический индекс нанесенных пленок зависел от содержания кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>. При распылении мишени ZnO стехиометрического состава даже в среде чистого кислорода в нанесенных пленках наблюдался недостаток кислорода и стехиометрический индекс полученного оксида

цинка не превышал 0.98. Уменьшение содержания кислорода в нанесенных пленках сопровождалось резким уменьшением удельного сопротивления до 35–40 Ом·м, уменьшением оптической ширины запрещенной зоны и сдвигом края оптического поглощения с 389 до 404 нм. Все изменения оптических и электрических свойств пленок ZnO можно объяснить изменением концентрации и подвижности свободных носителей в пленке.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы в рамках научных проектов № 12-08-90045-Бел\_а и 14.А18.21.0900, БРФФИ в рамках научного проекта № Т12Р-191.

#### Список литературы

- [1] C.G. Granqvist. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1529 (2007).
- [2] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. *Transparent conductive zinc oxide: Basics and applications in thin film solar cells* (Springer, 2008).
- [3] M.K. Jayaraj, A. Antony, M. Ramachandran. *Bull. Mater. Sci.*, **25** (3), 227 (2002).
- [4] M. Kon, P.K. Keun, Y. Shigesato, P. Frash, M. Akio, K. Susuki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6174 (2002).
- [5] А.Ф. Белянин, Н.В. Суетин, П.В. Пащенко, М.А. Тимофеев, Д.В. Лопаев, В.Г. Пирогов, С.И. Поляков, Н.И. Сушенцов, Л.В. Павлушкин, В.А. Кривченко. *Системы и средства связи, телевидения и радиовещания*, № 1–2, 76 (2006).
- [6] D.-S. Liu, C.-Y. Wu, C.-S. Sheu, F.-C. Txai, C.H. Li. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 3531 (2006).
- [7] В.А. Кривченко, Д.В. Лопаев, П.В. Пащенко, В.Г. Пирогов, А.Т. Рахимов, Н.В. Суетин, А.С. Трифонов. *ЖТФ*, **28** (8), 107 (2008).
- [8] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, К. Бартхоу, П. Бенаул. *ФТП*, **36** (6), 741 (2002).
- [9] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **37** (3), 275 (2003).
- [10] N.L. Hung. *J. Korean Phys. Soc.*, **57** (6), 1784 (2010).
- [11] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne. *Superlatt. Microstruct.*, **42**, 89 (2007).
- [12] В.А. Александров, А.Г. Веселов, О.А. Кирясова, А.А. Сердобинцев. *Письма ЖТФ*, **38** (18), 496 (2012).
- [13] S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. Al Asmar, A. Foucaran. *Cryst. Growth Des.*, **9** (2), 1088 (2009).
- [14] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, H. Toda. *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 1584 (2000).
- [15] Zhu Chang, Mi Gaoyuan, A.P. Dostanko, D.A. Golosov, S.M. Zavatskiy. *J. Appl. Optics*, **31** (5), 855 (2010).
- [16] Д.А. Голосов, С.М. Завадский, И.В. Свадковский, С.Н. Мельников. *Вакуумная техника и технология*, **20** (4), 227 (2010).
- [17] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (10), 1193 (2000).
- [18] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель. *ФТП*, **44** (10), 1394 (2010).
- [19] A.P. Roth, B.W. James, D.F. Williams. *Phys. Rev. B*, **25** (12), 7836 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical and optical properties of zinc oxide films deposited by ion-beam sputtering of an oxide target

<sup>+</sup> Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

<sup>\*</sup> Southern Federal University,  
347928 Taganrog, Russia

*A.P. Dostanko<sup>+</sup>, O.A. Ageev<sup>\*</sup>, D.A. Golosov<sup>+</sup>,  
S.M. Zavatskiy<sup>+</sup>, E.G. Zamburg<sup>\*</sup>, D.E. Vakulov<sup>\*</sup>,  
Z.E. Vakulov<sup>\*</sup>*

**Abstract** It was investigated how the parameters of the deposition process affect the stoichiometry, electro-physical, and optical properties of zinc oxide films, deposited by ion-beam sputtering of ZnO target. It was established that sputtering of the ZnO target resulted in a lack of oxygen in the deposited films. Even when the target was sputtered in a pure O<sub>2</sub> environment, the stoichiometric index of the deposited films appeared to be below 0.98. The reduction of the oxygen content in the deposited films was followed by a drastic fall in the electrical resistivity down to 35–40 Ω · m, narrowing of the optical band gap, and a shift of the optical bandpass edge from 389 to 404 nm. Every change in the optical or electrical properties of ZnO films can be accounted for varied concentration and mobility of free carriers in the film.