

06

Прозрачные проводящие тонкие пленки на основе ZnO, полученные магнетронным распылением композитной мишени ZnO:Ga—C

© А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала
E-mail: cht-if-ran@mail.ru

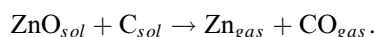
Поступило в Редакцию 6 марта 2014 г.

Представлены результаты исследования структуры, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих пленок на основе ZnO, легированного галлием, полученных методом магнетронного распыления композитной мишени ZnO:Ga—C. Взаимодействия ZnO с C в тонком поверхностном слое мишени, инициированное ионной бомбардировкой, приводит к увеличению содержания избыточного цинка в составе потока реагентов. Формирование прозрачных проводящих тонких пленок ZnO:Ga при температурах подложки более 100°C в условиях наличия избыточного цинка у поверхности роста имеет результатом улучшение структуры и увеличение проводимости пленок без снижения оптического пропускания в видимом диапазоне.

Рост интереса к исследованию прозрачных проводящих пленок на основе ZnO обусловлен перспективами их использования в качестве прозрачных электродов для различных оптоэлектронных приборов и устройств [1–5]. Свойства прозрачных электродов на основе оксида цинка в значительной степени определяются соотношением цинка и кислорода в составе потока реагентов к растущей поверхности [3,4]. Ранее нами было показано, что при магнетронном синтезе пленок на основе ZnO путем сораспыления керамической и металлической мишеней в инертной атмосфере наличие избыточного цинка в составе потока реагентов приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на растущей поверхности, что способствует улучшению морфологии и структуры пленок. Рост структурного совершенства приводит

к снижению потенциальных барьеров на границах зерен и увеличению подвижности носителей заряда в пленках [5].

Однако для практического применения целесообразнее формирование потока реагентов заданного состава из единого источника. В связи с этим в данной работе для обеспечения требуемого избытка паров цинка в составе потока реагентов были разработаны композитные мишени, содержащие оксидную фазу ZnO:Ga (GZO) и графит, при распылении которых в тонком поверхностном слое зоны эрозии мишени протекает реакция восстановления оксида цинка углеродом:



Композитная мишень ZnO:Ga(3 at %)-C(10 at %) (GZO-C) была синтезирована методом искрового плазменного спекания (spark plasma sintering) в следующих технологических условиях: $T_{\max} = 750^\circ\text{C}$, $P = 500 \text{ kg/cm}^2$, $t = 5 \text{ min}$. Пресс-порошки заданного состава были получены путем механохимической активации в инертной атмосфере порошковых смесей исходных компонентов. Выполненный рентгенофазовый анализ (дифрактометр Empyrean, PANalytical, Нидерланды) показал значительное диспергирование графита в процессе механоактивации и сохранение его массовой доли в процессе спекания.

С помощью напылительной установки „Магнетрон“ (Россия, г. Воткинск) методом магнетронного распыления при постоянном токе композитной мишени была получена серия тонких пленок ZnO:Ga (серия GZO-C) толщиной около 400 nm при давлении аргона 0.1 Pa, токе разряда 600 mA и температурах подложки от 50 до 300°C. Для проведения сравнительного анализа, в идентичных условиях путем распыления керамической мишени ZnO:3 at.% Ga, была получена вторая серия тонкопленочных образцов ZnO:Ga (серия GZO).

Наличие избыточного цинка в составе потока реагентов при распылении композитной мишени GZO-C подтверждается тем, что при температуре подложки $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, когда химический состав пленки наиболее близок к составу потока реагентов, на подложке формируется темная и малопрозрачная пленка. На рис. 1 можно видеть, что коэффициент пропускания T данной пленки для видимого диапазона 350–800 nm не превышает 10% (спектрофотометр UV-3600, Shimadzu, Япония). С ростом температуры синтеза вероятность термодесорбции неокисленного цинка с растущей поверхности возрастает, что приводит к увеличению прозрачности пленок.

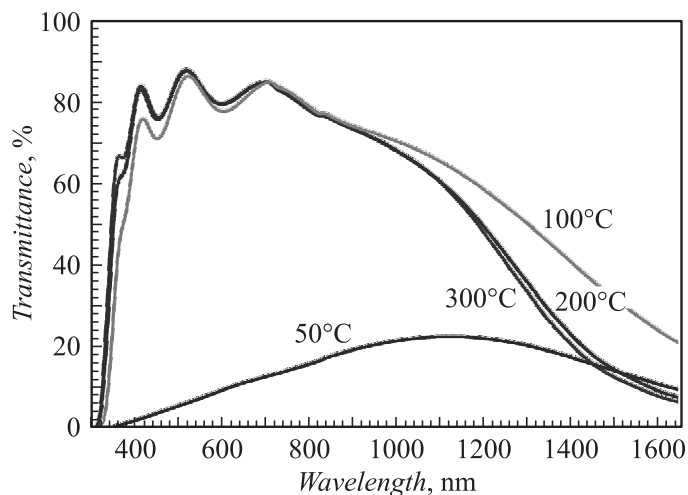


Рис. 1. Спектры оптического пропускания тонких пленок серии GZO–С, напыленных при различных температурах подложки.

Пленки, полученные при $T_{sub} \geq 100^\circ\text{C}$, характеризовались высоким коэффициентом пропускания в видимой области ($T > 80\%$) и не уступали в прозрачности пленкам, синтезированным с использованием керамической мишени GZO. Увеличение температуры синтеза пленок также приводит к монотонному сдвигу края оптического поглощения в ультрафиолетовую область и снижению коэффициента пропускания в ближней инфракрасной области. Оба эффекта свидетельствуют о монотонном росте концентрации свободных носителей заряда с ростом температуры синтеза [6]. Совпадение местоположения ярко выраженных интерференционных максимумов и минимумов на спектрах пропускания пленок, синтезированных при $T_{sub} \geq 100^\circ\text{C}$, свидетельствует о равенстве толщин пленок, т.е. скорость роста пленок практически не зависит от температуры подложки в указанном температурном диапазоне [7]. Это подтверждается результатами измерения толщин пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа (Leo-1450, Carl Zeiss, Германия). При $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$ толщина пленки составила 440 nm, а при $T_{sub} \geq 100^\circ\text{C}$, когда избыточный цинк перестает встраиваться в пленку, толщина 3 пленок была одинаковой и равнялась 400 nm.

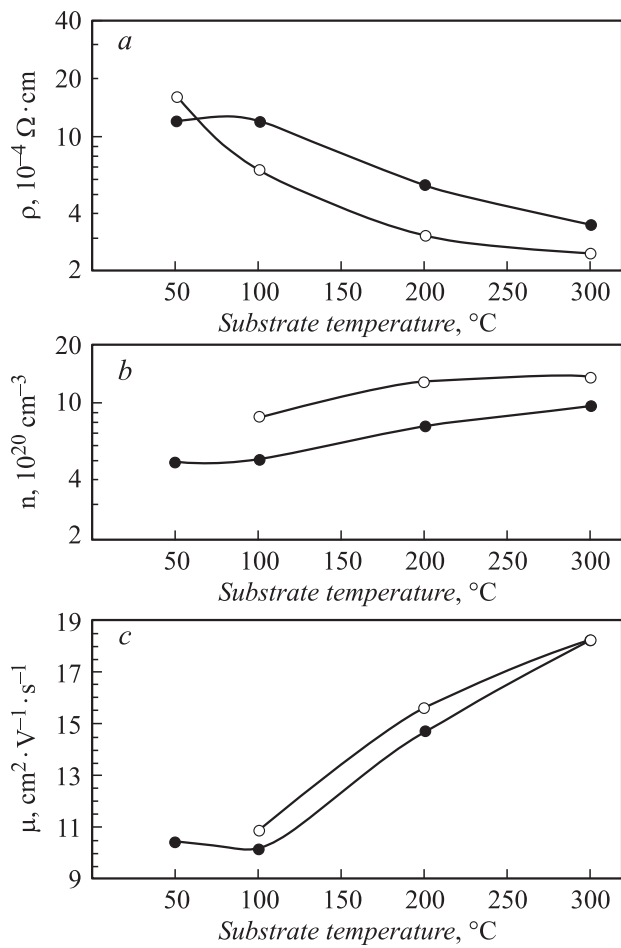


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления ρ (a), концентрации носителей заряда n (b) и холловской подвижности μ (c) пленок серии GZO–C (○) и серии GZO (●) от температуры подложки.

На рис. 2 представлены результаты измерения удельного сопротивления ρ , концентрации носителей заряда n и холловской подвижности μ . Можно видеть, что с ростом температуры подложки удельное

сопротивление пленок снижается от значений $\rho \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ при $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$ до $3.5 \cdot 10^{-4}$ и $2.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ при $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ в пленках, синтезированных из керамической и композитной мишеней соответственно. Снижение удельного сопротивления пленок обеих серий, напыленных при $T_{\text{sub}} \geq 100^\circ\text{C}$, обусловлено увеличением как n , так и μ . При этом концентрация носителей заряда в пленках серии GZO–С заметно выше значений, достигаемых в пленках серии GZO, во всем температурном диапазоне. В то же время температурные зависимости холловской подвижности для обеих серий пленок имеют тенденцию к выравниванию с повышением температуры синтеза. При $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ в пленках обеих серий достигается максимальное значение подвижности $\mu \approx 18 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Проведенные рентгеноструктурные исследования (дифрактометр Empyrean, PANalytical, Нидерланды) обеих серий пленок показали, что в указанном температурном диапазоне на подложке формируются текстурированные слои ZnO с преимущественной ориентацией оси c перпендикулярно плоскости подложки. В спектрах всех пленок наблюдается только отражение от одной системы атомных плоскостей $\{001\}$ гексагональной фазы ZnO — интенсивное (002) и менее интенсивное (004). Дополнительные рефлексы, которые могли быть отнесены к фазе Zn или каким-либо другим кристаллическим фазам, отсутствуют.

Интенсивность рефлексов с ростом температуры подложки увеличивается, а их ширина на полувысоте уменьшается, что свидетельствует об улучшении кристалличности пленок. Положение рефлексов сдвинуто в сторону меньших углов 2θ относительно табличных данных (PDF card 00-036-1451), что свидетельствует о больших сжимающих механических напряжениях в пленках и наличии в них различного рода дефектов. На рис. 3 представлены зависимости параметра решетки c и средней области когерентного рассеяния D (средний размер кристаллитов) от температуры подложки, рассчитанные исходя из положения рефлекса (004)ZnO и интегральной ширины рефлекса (002)ZnO [8]. Можно видеть, что с ростом температуры подложки наблюдается тенденция к снижению параметра решетки c и увеличению D для обеих серий пленок. При низкой вероятности термодесорбции неокисленного цинка с растущей поверхности ($T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$) пленка из серии GZO–С ожидаемо характеризуется большим параметром c и меньшей величиной D по сравнению с соответствующей пленкой серии GZO, так как встраиваемый в пленку Zn, не образуя самостоятельной металлической фазы,

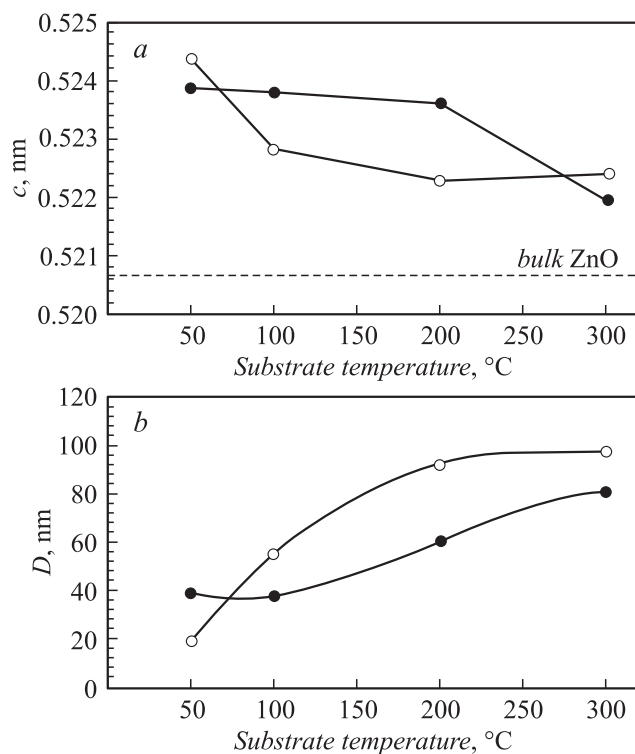


Рис. 3. Зависимости параметра решетки c (а) и среднего размера области когерентного рассеяния D (б) от температуры подложки для пленок серии GZO–C (○) и серии GZO (●).

препятствует разрастанию кристаллитов ZnO и создает в них большое количество межузельных дефектов. Однако с увеличением температуры подложки в пленках, выращенных в условиях избытка цинка в потоке реагентов, средние области когерентного рассеяния D были заметно выше. При $T_{sub} = 300^\circ\text{C}$ в пленке серии GZO–C величина D составила 100 nm, однако параметр решетки c немного выше по сравнению с соответствующей пленкой серии GZO.

На средний размер кристаллитов в пленках ZnO наиболее сильно влияют такие технологические параметры, как температура подложки в

ходе синтеза, давление рабочего газа и скорость роста. Они определяют миграционную способность частиц на растущей поверхности и среднее время их миграции. В нашем случае при $T_{sub} \geq 100^\circ\text{C}$ в идентичных ростовых условиях скорость роста пленок для обеих серий была одинаковой, однако средний размер кристаллитов в пленках серии GZO–С всегда был выше, т.е. рост в условиях избытка цинка увеличивает подвижность частиц и время их миграции по растущей поверхности.

В работе [4], на пример пленок ZnO, легированных алюминием, было показано, что, помимо встраивания примесных атомов в катионные узлы решетки ZnO ($\text{Al}_{\text{Zn}} + e^-$), значительная доля примесных атомов находится в неактивном с точки зрения легирования состоянии. В неактивном состоянии атомы примеси могут встраиваться в узлы решетки ZnO, формируя октаэдрическое кислородное окружение с образованием дважды заряженной вакансии цинка ($\text{Al}_{\text{Zn}} + 1/2\text{Zn}^{2-}$), либо образовывать самостоятельную рентгеноаморфную оксидную фазу на межзеренных границах. Таким образом, одним из путей снижения удельного сопротивления прозрачных проводящих пленок на основе ZnO является увеличение эффективности встраивания примесных атомов в катионные узлы кристаллической решетки ZnO.

Мы полагаем, что увеличение подвижности атомов на поверхности роста пленок, обусловленное наличием избыточного цинка в составе потока реагентов, способствует также повышению эффективности встраивания атомов примеси в решетку оксида цинка в активной форме. Это приводит к наблюдаемому на рис. 2 значительному росту концентрации носителей заряда ($n > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) в пленках серии GZO–С. При этом рост концентрации носителей в пленках не приводит к снижению холловской подвижности [9]. Этот эффект можно объяснить тем, что увеличение рассеяния носителей заряда на ионизированных примесях компенсируется снижением рассеяния на межзеренных границах. При формировании пленок из потока реагентов с избыточным содержанием цинка снижается как высота потенциальных барьеров на границах зерен, так и само число границ из-за увеличения размера зерен (рис. 3, *b*).

Таким образом, выполненные исследования показали, что при распылении композитной мишени GZO–С формируется поток реагентов с избыточным содержанием цинка. Наличие нестехиометрии в сторону избытка цинка у растущей поверхности пленки в условиях, когда предотвращается его активное встраивание в пленку ($T_{sub} \geq 100^\circ\text{C}$), приводит к увеличению размеров кристаллитов и улучшению эффектив-

ности встраивания примесных атомов, что способствует формированию прозрачных проводящих пленок ZnO с улучшенными функциональными характеристиками.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00919_а.

Список литературы

- [1] *Ellmer K., Klein A., Rech B.* Transparent Conductive Zinc Oxide: Basic and Applications in Thin Films Solar Cells. Dordrecht: Springer, 2008.
- [2] *Osada M et al.* // *Thin Solidi Films.* 2006. V. 494. P. 38.
- [3] *Kims S. et al.* // *Cryst. Res. Technol.* 2006. V. 4(12). P. 1194.
- [4] *Horwat D. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 132 003.
- [5] *Abduev A. et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011. V. 291. P. 012 039.
- [6] *Ma Q-B. et al.* // *Scripta Materialia.* 2008. V. 58. P. 21.
- [7] *Swanapoel R.* // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983. V. 16. P. 1214.
- [8] *Birkholz M.* *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co., 2005. P. 11, 115.
- [9] *Ellmer K.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. 3097.