

УДК 539.23.234:539.211

## Микроструктура и оптические свойства тонких пленок оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления цинковой мишени

© 2009 **О.В.Гончарова, Т.Р.Леонова, В.Ф.Гременок\*, В.Н.Болодон\*\*, В.П.Дымонт\*\*, И.С.Ташлыков\*\*\***

*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск*

*E-mail: Olga.Goncharova@imaph.bas-net.by; OlgaGoncharova08@gmail.com; leonova@inel.bas-net.by*

*\* Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск*

*E-mail: gremenok@ifftp.bas-net.by*

*\*\* Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск*

*E-mail: lpn.fizika@batu.edu.by; lpn.fizika@batu.edu.by*

*\*\*\* Белорусский государственный педагогический университет, Минск*

*E-mail: tashl@bvspu.unibel.by*

*Поступила в редакцию 28 мая 2009 г., окончательный вариант — 14 сентября 2009 г.*

С целью разработки методов изготовления высокопрозрачных пленок оксида цинка с контролируемой величиной удельного сопротивления ( $3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^7$  Ом·см) изучены их микроструктурные и спектральные свойства.

Ключевые слова: ZnO пленки, рентгеновский дифракционный анализ, атомно-силовая микроскопия, оптические свойства.

In order to development of the methods of producing the high-transparent ZnO films with controlled resistance value ( $3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^7$  Ohm·cm), microstructure and spectral properties of these films have been investigated.

Keywords: ZnO films, X-ray analysis, atomic force microscopy, optical properties.

### Введение

Рост интереса к пленкам оксида цинка ZnO связан с возможностью их применения в качестве высокопрозрачных электрических контактов и широкозонных окон в пленочных солнечных элементах на основе халькопиритных полупроводниковых соединений Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [1] и в коротковолновых диодных излучателях [2,3]. Актуально применение двухслойных ZnO структур из *n*-проводящих и изолирующих *i*-слоев и при разработке пленочных излучателей, детекторов и фотовольтаических элементов, формируемых на гибких металлизированных подложках и активированных наноразмерными

кристаллами и/или собственными точечными дефектами [4].

Оксид цинка — один из широкозонных материалов, отличающийся возможностью достижения высоких концентраций собственных дефектов, приводящих к изменению оптических свойств, проводимости, интенсивному свечению в “зеленой” и люминесценции в “красной” областях спектра [3-6]. Развитие методов получения кристаллических *i*-, *n*-ZnO пленочных структур за счет варьирования концентрации собственных дефектов является актуальной задачей при разработке оптоэлектронных устройств с прогнозируемыми оптическими и проводящими свойствами. Особый интерес вызывают

исследования возможностей получения высокопрозрачных ZnO пленок методами реактивного распыления, используемыми для изготовления контактных и буферных компонентов фотопреобразователей с Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> поглотителями [7,8].

В противоположность эпитаксии ZnO слоев на ориентирующих подложках, технология реактивного магнетронного распыления представляет собой относительно простой, дешевый и контролируемый метод осаждения на аморфных подложках кристаллических ZnO пленок высокого оптического качества.

С целью изучения условий получения методом реактивного магнетронного распыления специально нелегированных высоко- и низкоомных пленок ZnO для солнечных элементов и разработки щадящих режимов нанесения пленок, не оказывающих деструктирующего воздействия на поверхность Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> слоя, в данной работе изучены микроструктурные и оптические свойства ZnO пленок, имеющих различное удельное сопротивление  $\rho$ .

### Методика эксперимента

Исследовались нелегированные пленки ZnO толщиной  $h=0,35-1,5$  мкм с заданной величиной удельного сопротивления  $\rho$ . Пленки формировались методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргона с кислородом (10% Ar, 90% O<sub>2</sub>) при давлении 0,7 Па и различных режимах распыления и осаждения [7,8]. Полученные ZnO пленки разной толщины отличаются высокой воспроизводимостью значений удельного сопротивления, микроструктурных и оптических свойств.

Исследования зависимости электрических характеристик ZnO пленок от режимов их нанесения проводились путем формирования низкоомных "точечных" контактов в плоскости покрытий и измерения величины удельного сопротивления пленок при комнатной температуре.

Исследования фазового состава и структурных характеристик ZnO пленок проводились на установке ДРОН-3М в Cu K<sub>α</sub>-излучении ( $\lambda=1,5405$  Å) с графитовым монохроматором в диапазоне углов дифракции  $2\theta=10-90^\circ$ . Идентификация фазового состава пленок выполнялась на основании сравнительного анализа экспериментально установленных межплоскостных расстояний и табличных данных (Joint Committee on Powder Diffraction Standard – JCPDS, ZnO Card No.067848).

Морфология поверхности и поперечного сечения ZnO пленок изучалась методами растровой электронной микроскопии (S-800, Hitachi) и детализировалась с использованием программной обра-

ботки изображений, полученных с применением зондового микроскопа NT-206 (Microtechmashines Co).

Влияние микроструктурных факторов (диаметр  $d$ , плотность упаковки и пространственная организация пленкообразующих кристаллов) образцов с различными значениями  $\rho$  на их оптические свойства оценивалось путем сравнительного анализа спектров пропускания и краевого поглощения пленок.

Контроль воспроизводимости стехиометрического состава в исследуемых образцах  $n$ - и  $i$ -ZnO пленок разной толщины, но с одинаковым значением удельного сопротивления, осуществлялся по спектрам пропускания, поглощения и люминесценции [4].

Спектры пропускания ZnO пленок исследовались в диапазоне длин волн 0,19-3,00 мкм на спектрофотометре Cary-500 Scan (UV-Vis-NiR Spectrometer, Varian). С учетом экспоненциального ослабления света при прохождении через вещество, линейный коэффициент поглощения  $\alpha$  образцов рассчитывался как натуральный логарифм пропускания, приведенный к единице толщины покрытия. Спектры поглощения использовались для определения положения края поглощения исследуемых образцов.

Геометрическая толщина пленок измерялась на поперечных сечениях образцов с помощью растрового микроскопа.

### Результаты и обсуждение

По данным рентгеновского фазового анализа (рис.1) установлено, что ZnO пленки  $i$ - и  $n$ -типа кристаллизуются в гексагональной фазе с преимущественной ориентацией роста кристаллов в направлении [001]. На дифрактограммах  $n$ -ZnO пленок наблюдаются рефлексы при  $2\theta=34,34^\circ$  и  $72,41^\circ$ , которые могут быть проиндексированы как (002) и (004) соответственно. Угловое положение обоих пиков согласуется с JCPDS данными для номинально чистого оксида цинка. Аналогичная картина характерна и для  $i$ -ZnO-пленок.

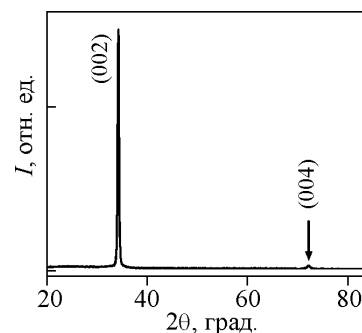


Рис.1. Рентгенограмма ZnO пленки  $n$ -типа.

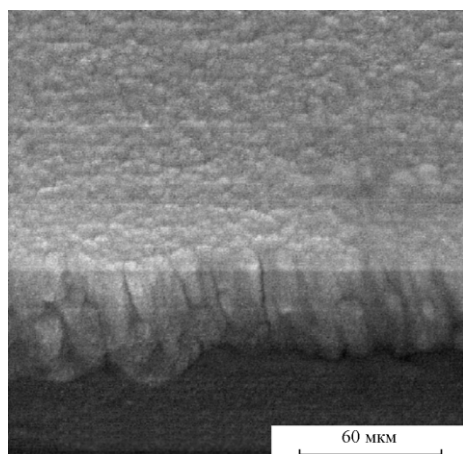


Рис.2. РЭМ-фотография микрорельефа вертикального сечения ZnO пленки,  $\times 50000$ .

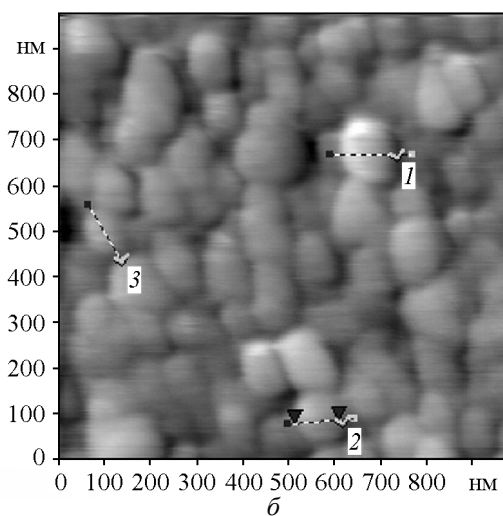
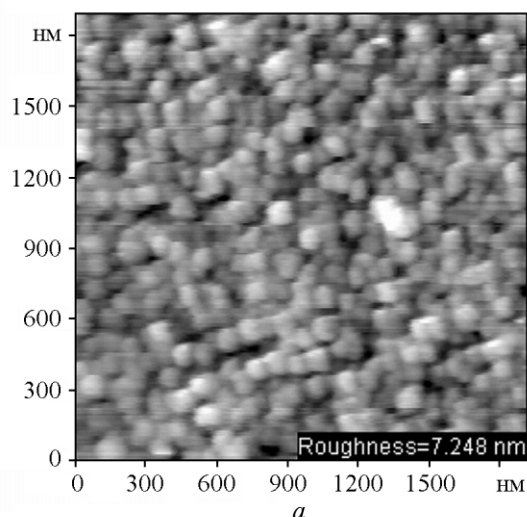


Рис.3. АСМ изображение рельефа поверхности "тонкой"  $i$ -ZnO пленки (а) с промаркированными (1-3) тестируемыми кристаллами (б).

Данные рентгенофазового анализа коррелируют с результатами растровой электронной микроскопии поверхности и поперечного скола ZnO образцов. Типичная микрофотография скола исследованных ZnO пленок представлена на рис.2. Как видно, пленкообразующие кристаллы в объеме покрытия организованы в колонны, которые начинаются у поверхности аморфной подложки и продолжаются вплоть до поверхности покрытия. Наряду с однотипной преимущественной ориентацией пленкообразующих кристаллов ZnO, методами микроструктурного анализа установлена идентичность их размеров, изотропность морфологии микроструктуры, а также различная плотность упаковки пленкообразующих кристаллов в объеме и их организация на поверхности  $i$ - и  $n$ -ZnO пленок.

Поверхность  $i$ -ZnO пленок, характеризующаяся "на глаз" отсутствием окраски, имеют неплотную упакованную столбчатую структуру (рис.3а). Оценка шероховатости поверхности по данным атомно-силовой микроскопии дает значение 7,248 нм.

Отсутствие высокой степени организации пленкообразующих кристаллов на поверхности позволило достаточно точно оценить их размер. Как видно из рис.3б, на поверхности  $i$ -ZnO пленок отчетливо фиксируется положение границ отдельных пленкообразующих кристаллов со средним диаметром  $d=80-100$  нм. В случае  $i$ -ZnO пленок эта величина, по-видимому, характеризует и диаметр одиночных колонн, сформированных из ZnO кристаллов, ориентированных вдоль оси  $c$  и образующих объемную микроструктуру пленочных слоев.

С увеличением толщины  $i$ -ZnO пленок на их поверхности наблюдается организация пленкообразующих кристаллов в плотно упакованные структуры (рис.4), что приводит к уменьшению шероховатости до 2,967 нм. Более наглядно морфология поверхности "толстой"  $i$ -ZnO пленки отражена в ее трехмерном представлении (рис.4б).

АСМ изображения поверхности "толстых" ZnO пленок  $n$ -типа приведены на рис.5. Как видно из рис.5а, кристаллические колонны в данном случае имеют плотную упаковку и больший диаметр (что указывает на их формирование из нескольких однокристалльных колонн), а также характеризуются самоорганизацией кристаллов на поверхности колонн в более сложные структуры пирамидального типа. В связи с уплотнением одиночных колонн в колонноподобные цилиндры и самоорганизацией пленкообразующих кристаллов на поверхности  $n$ -ZnO пленок в сложные пирамидальные структуры, завершающие эти цилиндры, существенно (до 20,21 нм) возрастает шероховатость поверхности (рис.5а).

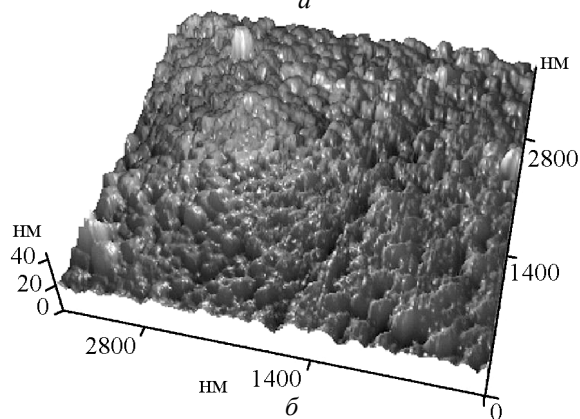
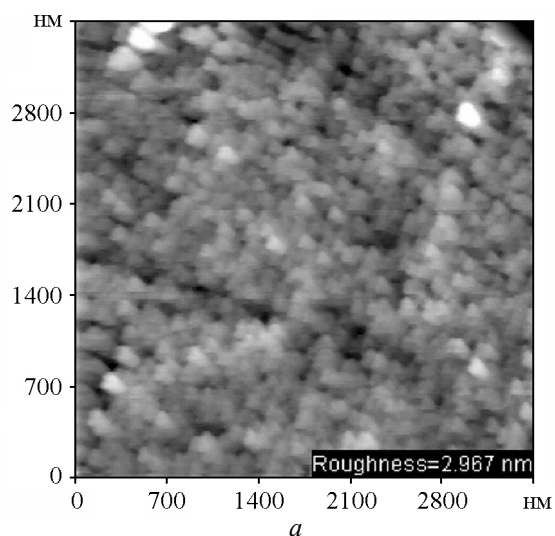


Рис.4. АСМ изображение морфологии поверхности “толстой” ( $h=1,0$  мкм)  $i$ -ZnO пленки (а) и трехмерное изображение рельефа поверхности  $i$ -ZnO пленки (б).

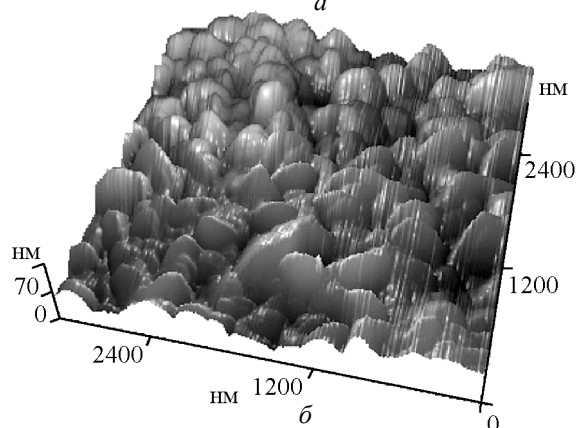
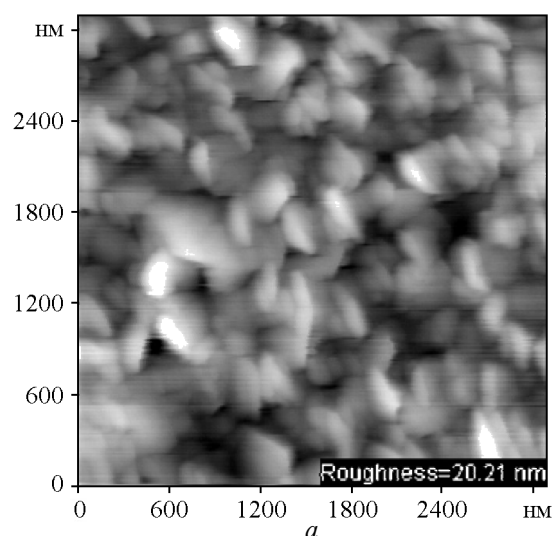


Рис.5. АСМ изображение поверхности ZnO пленки  $n$ -типа толщиной  $h=1,5$  мкм (а) и трехмерное изображение поверхности “толстой” ZnO пленки  $n$ -типа (б).

Более наглядно морфология поверхности “толстой”  $n$ -ZnO пленки отражается в ее трехмерном представлении (рис.5б).

Полученные данные подтверждают факт формирования поликристаллических ZnO пленок, ориентированных вдоль оси  $c$  вне зависимости от их геометрической толщины и величины удельного электрического сопротивления.

Типичные спектры пропускания, измеренные при 300 К для “тонких”  $i$ -ZnO-пленок ( $h=0,36-0,45$  мкм), характеризуются высокой (~88%) величиной пропускания в области 400-1600 нм (рис.6а, пунктирная кривая 1), а также сдвигом края поглощения в длинноволновую область спектра (рис.6б, кривая 1).

Спектры пропускания “тонких”  $n$ -ZnO пленок с  $h=0,45-0,64$  мкм, также измеренные при 300 К и приведенные на рис.6 (сплошные кривые 2), характеризуются увеличением поглощения в спектральной

области ~2400 нм, меньшим по сравнению с  $i$ -ZnO покрытием той же толщины пропусканием (~80%) в области 400-1600 нм, и сдвигом края поглощения в коротковолновую область спектра.

Изменение омического сопротивления специально нелегированных поликристаллических ZnO пленок от  $1,9$  до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Ом·см, то есть на четыре порядка величины, сопровождается сменой характера сдвига края поглощения с длинноволнового на коротковолновый, уменьшением пропускания и увеличением широкополосного поглощения в ИК-области спектра [4]. Все отмеченные особенности оптических свойств ZnO пленок при переходе от изолирующих  $i$ -слоев к проводящим  $n$ -слоям, по-видимому, можно объяснить увеличением концентрации и подвижности свободных носителей. Было установлено, что удельное сопротивление пленок ZnO изменяется в зависимости от скорости распыления цинковой мишени — при повышении скорости

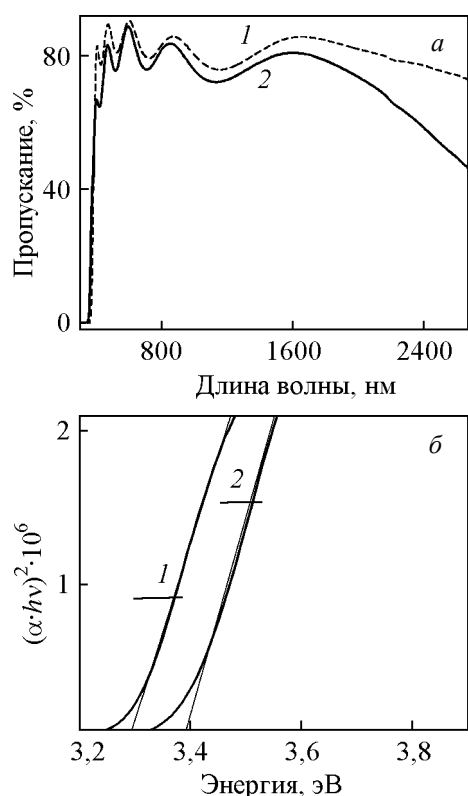


Рис. 6. Спектры пропускания "тонких" *i*- (1) и *n*-ZnO пленок (2) (а) и положение края поглощения *i*- (1) и *n*-ZnO пленок (2) (б).

распыления удельное сопротивление пленок уменьшается, что может быть связано с дефицитом атомов кислорода в образующейся кристаллической решетке оксида цинка [1]. В результате может изменяться состав и концентрация дефектов в объеме и на поверхности пленкообразующих кристаллов [4], что приводит к изменению пленочной структуры, увеличению концентрации подвижных носителей и уменьшению удельного сопротивления пленки.

Изолирующие *i*-ZnO пленки с неплотной упаковкой пленкообразующих кристаллов диаметром 80-100 нм являются высокоомными (вплоть до  $\rho = 1 \cdot 10^7$  Ом·см), а в проводящих *n*-ZnO пленках подвижность носителей достигает величины  $\mu = 18$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, характерной для кристаллических слоев высокого оптического качества. Концентрация носителей при этом составляет  $n = 1,4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

ZnO пленки с любой проводимостью и любой толщины представляют собой поликристаллические структуры и кристаллизуются в гексагональной фазе с преимущественной ориентацией в направлении [001]. ZnO пленки с существенно различными значениями удельного сопротивления  $\rho$  характеризуются самоорганизацией кристаллов диаметром

$d = 80-100$  нм в колонны, которые начинаются у поверхности аморфных подложек и завершаются у поверхности покрытий, а также высокой прозрачностью (~85-90%) в широком спектральном диапазоне длин волн. С уменьшением удельного сопротивления  $\rho$  в спектрах краевого поглощения пленок наблюдается коротковолновый сдвиг края поглощения, коррелирующий с увеличением поглощения в области ~2000-2600 нм. Установленную зависимость спектральных свойств ZnO пленок от удельного сопротивления  $\rho$  можно объяснить изменением типа доминирующих дефектов. В этом случае концентрация, подвижность свободных носителей и проводимость ZnO пленок определяются относительной концентрацией дефектов на поверхности и в объеме пленок.

Исследованные кристаллические *n*-ZnO пленки и сформированные на их основе двухслойные структуры *n*-ZnO/*i*-ZnO могут найти применение при разработке интегрируемых транзисторов, а также непрерывно перестраиваемых в диапазоне 450-700 нм излучателей [9], в которых излучательный слой и *p/n*-контакты могут формироваться в одном технологическом процессе, в том числе с использованием 3-80 нм нанослоев с полупроводниковыми и диэлектрическими (LiF) нанокристаллами [4,9-11]. Слои *i*-ZnO и *n*-ZnO могут использоваться и в качестве высокопрозрачных контактных структур при разработке детекторов излучения на основе периодически ориентированных *c*-ориентированных слоев LiF и CaF<sub>2</sub> и/или слоев CdS, CdSe нанокристаллов диаметром 3-50 нм [11].

Полученные *n*-ZnO структуры перспективны также для разработки текстурированных лицевых поверхностей солнечных элементов, существенно повышающих их поглощение и эффективность.

## Выводы

Методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени на поверхности аморфных подложек можно получать высокоупорядоченные кристаллические структуры с прогнозируемой величиной удельного электросопротивления  $\rho$  от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^7$  Ом·см. Определены условия формирования в одном технологическом процессе двухслойных структур *n*-ZnO/*i*-ZnO, что позволяет снизить себестоимость изготовления солнечных элементов.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусско-Российской программы "Космос НТ".*

**Литература**

1. Lee J., Kang K., Kim S., Yoon K., Park I., Song J. RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, v.64, p.185-195.
2. Look D., Jones R., Sizelove J., Garces N., Giles N., Halliburton L. The path to ZnO devices: donor and acceptor dynamics. *Phys.Stat.Sol.(a)*, 2003, v.195, No.1, p.171-177.
3. Nagase T., Ooie T., Kominami H., Nakanishi Y., Mizutani N. Green cathodoluminescence properties of zinc oxide films prepared by excimer laser irradiation of a sol-gel-derived precursor. *Jap.J.Appl.Phys.*, 2003, v.42, No.3, p.1179-1184.
4. Goncharova O., Gremenok V., Kravchenko V., Leonova T., Zaretskaya E., Bente K. Thin-film layers and multilayer nano-structures with controllable properties, *Phys.Stat.Sol.(c)*, 2009, v.6, No.5, p.1174-1177.
5. Tuzemen S., Dogan S., Ates A., Yildirim M., Xiong G., Wilkinson J., Williams R. Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films. *Phys.Stat.Sol.(a)*, 2003, v.195, No.1, p.165-170.
6. Котляревский М.Б., Георгобиани А.Н., Рогозин И.В., Мараховский А.В. Люминесценция ZnO со сверхстехиометрическим содержанием кислорода. *ЖПС*, 2003, т.70, №1, с.86-89.
7. Залесский В., Леонова Т., Викторов И., Гончарова О., Гременок В. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик. Тр. IX междунар. конф. по Физике и технологии тонких пленок. 23-25 мая, 2003, Ивано-Франковск, Украина. Т.2, с.114-115.
8. Залесский В.Б., Леонова Т.Р., Гончарова О.В., Викторов И.А., Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2005, т.6, №1, с.44-49.
9. Goncharova O., Montereali R.M., Baldacchini G. Enhanced photo-response of thin-film structures with nanocrystals. *J.Luminesc.*, 2009, v.129, iss.12, p.1731-1734.
10. Гончарова О. Полупроводниковые микрокристаллы в тонкопленочной матрице: способы получения, оптические свойства, перспективы использования. В кн.: *Новые материалы для тонкопленочных функциональных элементов электронной техники*. Минск: Наука и техника, 1994, с.99-172.
11. Гончарова О., Демин А. Способ получения фоточувствительных, резистивных и оптически нелинейных тонкопленочных гетероструктур на основе полупроводниковых и диэлектрических материалов. Патент РФ №2089656, 1993.