

В.І. ПОПОВИЧ,¹ А.І. ЄВТУШЕНКО,¹ О.С. ЛИТВИН,² В.Р. РОМАНЮК,²
В.М. ТКАЧ,³ В.А. БАТУРИН,⁴ О.Є. КАРПЕНКО,⁴ М.В. ДРАНЧУК,¹
Л.О. КЛОЧКОВ,¹ М.Г. ДУШЕЙКО,⁵ В.А. КАРПИНА,¹ Г.В. ЛАШКАРЬОВ¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ

(Вул. Кржижановського, 3, Київ 03680; e-mail: popovych.vas@gmail.com)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ

(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

³ Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАНУ

(Вул. Автозаводська, 2, Київ 04074)

⁴ Інститут прикладної фізики НАНУ

(Вул. Петропавлівська, 58, Суми 40000)

⁵ Національний технічний університет України "КПІ"

(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056)

ВПЛИВ ТИСКУ АРГОНУ В КАМЕРІ ОСАДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ АЛЮМІНІЄМ ПЛІВОК ZnO, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ПОШАРОВОГО ОСАДЖЕННЯ ПРИ МАГНЕТРОННОМУ РОЗПИЛЕННІ

УДК 538.975

Плівки ZnO:Al були осаджені на кремнієві та скляні підкладки методом пошарового осадження в високочастотному магнетронному розпиленні при зміні тиску аргону в камері осадження від 0,5 до 2 Па. Досліджено вплив тиску аргону в камері осадження на структуру, оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al. Встановлено, що збільшення тиску аргону призводить до зниження рухливості електронів у прозорих провідних плівках ZnO:Al та погіршення їх провідних властивостей за рахунок розсіяння на границях зерен. Показано, що збільшення поглинання вільними носіями зі збільшенням тиску аргону призводить до зниження прозорості плівок ZnO:Al у видимій області спектра випромінювання.

Ключові слова: плівки ZnO, легування алюмінієм, вплив тиску аргону, рентгенівський дифракційний аналіз.

1. Вступ

Прозорі провідні оксиди (ППО) – це широкозонні напівпровідники з низьким питомим опором і високою прозорістю у видимому діапазоні довжин

хвиль. Вони викликають жвавий інтерес через можливість широкого застосування в ролі прозорих електродів у дисплеях, сонячних батареях, світловипромінюючих діодах, сенсорах, тощо [1, 2]. В цей час найбільш широко використовується такий ППО як оксид індію-олова (ІТО). Однак цей матеріал має такі серйозні недоліки, як велика і постійно зростаюча його вартість, зумовлена обмеженими запасами індію на Землі. Тому інтенсивні науково-дослідницькі зусилля докладаються до

© В.І. ПОПОВИЧ, А.І. ЄВТУШЕНКО, О.С. ЛИТВИН,
В.Р. РОМАНЮК, В.М. ТКАЧ, В.А. БАТУРИН,
О.Є. КАРПЕНКО, М.В. ДРАНЧУК, Л.О. КЛОЧКОВ,
М.Г. ДУШЕЙКО, В.А. КАРПИНА,
Г.В. ЛАШКАРЬОВ, 2016

вивчення матеріалів для заміни ІТО на більш дешеві матеріали з аналогічними властивостями. Серед таких матеріалів велику увагу привертає ZnO через значні запаси вихідних компонентів на земній кулі, низьку їх вартість і нетоксичність [3].

Головним параметром, який характеризує ефективність прозорих електродів, є добротність Q , яка визначається як добуток пропускання на провідність:

$$Q = T \sigma = T/\rho. \quad (1)$$

Прозорість плівок оксиду цинку товщиною до 1 мкм становить 90–95%, в той час як питомий опір має значення порядку 10^{-1} Ом·см. Для зниження опору застосовують легування донорними домішками, переважно елементами 3 групи (Al, Ga, In). З економічної точки зору найбільш привабливим є використання алюмінію в ролі легуючої домішки.

Для вирощування плівок ZnO:Al застосовуються різні технології, такі як молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) [4], спрей-піроліз [5], хімічне осадження з парової фази [6], імпульсне лазерне осадження [7], термічне випаровування [8] і магнетронне розпилення (МР) [9, 10]. Серед цих технологій найбільш часто використовується високочастотне (ВЧ) магнетронне розпилення через велику швидкість осадження і високу однорідність складу і властивостей плівок на габаритних підкладках. Найбільш важливими параметрами в МР є тиск і склад газової суміші, температура підкладки, відстань між мішенню і підкладкою, потужність магнетрона. Ці параметри визначають енергію розпилення частинок матеріалу мішені і швидкість осадження, які, в свою чергу, впливають на склад плівок, їх структуру та властивості. Таким чином, змінюючи ці параметри, можна одержувати плівки із заданими електричними та оптичними властивостями [11]. Зважаючи на значний об'єм проведених досліджень все ще продовжується вивчення впливу фізико-технологічних параметрів розпилення на властивості плівок ZnO:Al.

Нещодавно нами було запропоновано нову процедуру в МР для вирощування нелегованих плівок оксиду цинку – пошарове осадження, яка полягає у вирощуванні плівки ZnO у кілька етапів з перервами [12]. Ця процедура дозволила нам покращити

структурну досконалість нелегованих плівок. Тому ми використали його для вирощування плівок, легованих алюмінієм.

Метою цієї роботи є вивчення впливу тиску аргону на структуру, оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al, осаджених методом пошарового росту в МР.

2. Процедура експерименту

Для осадження плівок ZnO:Al на Si (100) і скляні підкладки методом ВЧ МР було використано вакуумну систему VS350 (Selmi, Україна). В ролі мішені використовували цинковий диск (99,99%) з вставками алюмінію (99,99%), які становлять 1,4% площі зони ерозії мішені. Для поліпшення оптичних і електричних характеристик плівок ZnO:Al було застосовано метод пошарового осадження. Плівки оксиду цинку, леговані Al товщиною 80–145 нм, були вирощені в три етапи, тобто вводились перерви через кожні 2 хвилини росту. Загальний час росту плівки становив 6 хв. Швидкість осадження становила 12–24 нм/хв. У цій роботі ми змінювали тиск аргону від 0,5 до 2 Па при осадженні плівки, не змінюючи інші параметри: тиск кисню в камері становив 0,05 Па, потужність магнетрона – 200 Вт, температура підкладки $T_s = 300$ °C, відстань мішень–підкладка – 7 см, і час розпилення – 6 хв.

Вивчення морфології поверхні плівок ZnO:Al проводили методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням скануючого зондового мікроскопа Nanoscope III, Digital Instruments з кремнієвим зондом, в режимі періодичного контакту. Область сканування становила 1 мкм на 1 мкм. Результати АСМ були оброблені у середовищі Gwyddion для визначення розміру зерен та середньоквадратичної шорсткості.

Структурні параметри були досліджені за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу (ДРОН-4) з використанням Cu-K α випромінювання ($\lambda = 0,1542$ нм). Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховано з півширини піка за допомогою формули Шеррера [14]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{W \cos \theta}, \quad (2)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, W – півширина піка (002) і θ – кут дифракції Бреґа.

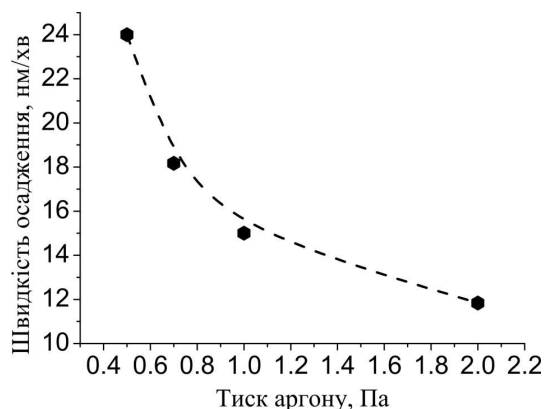


Рис. 1. Швидкість росту плівок ZnO:Al в залежності від тиску аргону

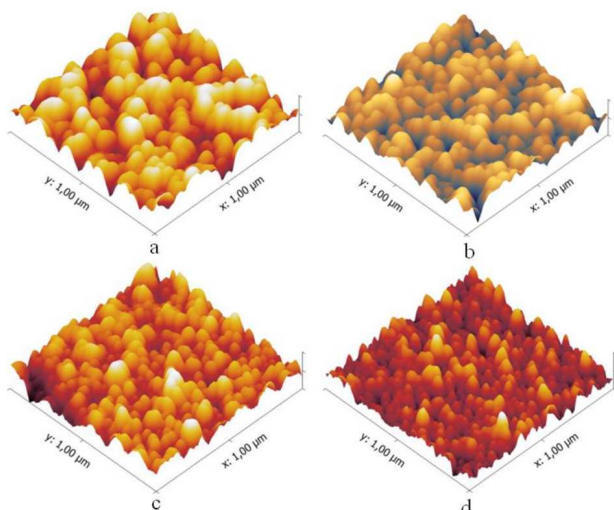


Рис. 2. Морфологія поверхні плівок ZnO:Al, вирощених при різних значеннях тиску аргону

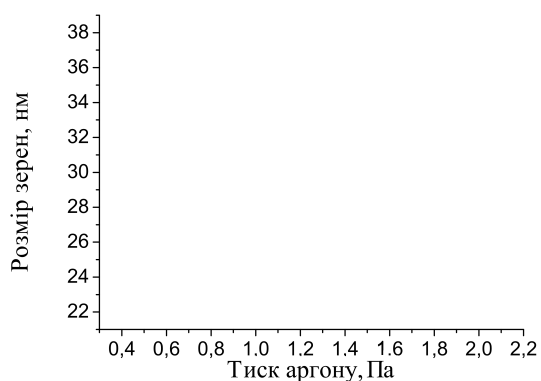


Рис. 3. Залежність середнього латерального розміру зерен плівок ZnO:Al від тиску аргону

Елементний аналіз плівок ZnO:Al проведено методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії за допомогою скануючого (растрового) електронного мікроскопа ZEISS EVO 50 XVP SEM з аналізатором INCA 450 (Oxford Instruments).

Пропускання плівок та їх товщину досліджено у видимому діапазоні частот за допомогою спектрофотометра на основі монохроматора ДМР-4 з лампою розжарювання у ролі джерела неперервного спектра випромінювання та кремнієвим фотодіодом у ролі фотоприймача. Ширина забороненої зони визначалась з кривою поглинання, побудованої в координатах Таука $\alpha^2 \sim (h\nu)^2$ [15]. Питомий електричний опір плівок вимірювався чотиризондовим методом.

3. Результати та їх обговорення

Товщина плівки є одним з важливих факторів, які впливають на її оптичні та електричні властивості. Тонкі плівки мають підвищену прозорість, для їх вирощування потрібна менша тривалість осадження та кількість використаного матеріалу [13]. В той же час, зменшення товщини плівки може спричинити погіршення структури і деградацію електричних властивостей [14]. Залежність швидкості осадження від тиску аргону наведено на рис. 1. Товщина плівок ZnO:Al, осаджених в залежності від зміни тиску аргону, становила 80–145 нм. Було виявлено, що швидкість осадження плівок знижується при збільшенні тиску аргону в камері осадження від 0,5 до 2 Па з 24 до 12 нм/хв., відповідно. Зменшення швидкості росту плівок ZnO:Al зі збільшенням тиску аргону може бути зумовлено розпиленням плівок атомами аргону під час їх росту, а також збільшенням розсіювання розпилених атомів в просторі між мішенню і підкладкою.

За допомогою АСМ-мікроскопії вивчено морфологію поверхні плівок ZnO:Al, осаджених при різних тисках аргону в камері осадження. На рис. 2 наведені поверхні плівок ZnO:Al, вирощених при різних значеннях тиску аргону. Плівки є полікристалічними з розмірами зерен, що залежать від тиску аргону в камері осадження (рис. 2). Як показано на рис. 3, з ростом тиску аргону від 0,5 до 2 Па розміри зерен знижуються з 37 до 22 нм відповідно. При низьких швидкостях росту, що спостерігається у плівках, осаджених в умовах високого тиску аргону (рис. 1), формуються зерна менших

розмірів (рис. 3). Цей результат має таке пояснення: зі збільшенням тиску аргону зростає інтенсивність бомбардування плівки ZnO:Al іонами аргону, що призводить до ревіпарування з поверхні останньої. Процес ревіпарування плівки викликає збільшення кількості центрів кристалізації на її поверхні, що й призводить до зменшення розмірів зерен в плівках ZnO:Al зі збільшенням тиску аргону в камері осадження. Середньоквадратична шорсткість легованих плівок оксиду не залежала від тиску аргону і знаходилась в діапазоні 2–5,5 нм.

На рис. 4 наведені рентгенограми плівок ZnO:Al, осаджених при різному тиску аргону. Чітко виражено пік (002), який показує, що плівки мають структуру в'юрцититу і є текстурованими з переважною орієнтацією кристалітів по осі *c*, перпендикулярній до підкладки.

На рис. 5 показано залежність середніх розмірів ОКР плівок ZnO:Al від тиску аргону, розрахованих за формулою (2). Тенденція до підвищення розмірів ОКР з ростом тиску аргону в камері осадження свідчить про збільшення кристалічної досконалості плівок ZnO:Al (рис. 5). Цей ефект, ймовірно, пояснюється тим, що збільшення бомбардування поверхні плівки іонами аргону приводить до зменшення довжини вільного пробігу адатомів, що викликає релаксацію на поверхні росту та приводить до збільшення кристалічної досконалості плівок ZnO:Al – підвищення розмірів ОКР [16].

На рис. 6 наведено типовий енергодисперсійний рентгеновський спектр зразків ZnO:Al на прикладі осадженого при тиску аргону в 1 Па. Спостерігалися такі характеристичні піки: при 0,520 кеВ, що відповідає кисню, при 1,010 кеВ – Zn та при 1,490 кеВ, що відповідає Al. Вміст алюмінію в плівках ZnO:Al становив $1 \pm 0,2$ ат.% для всіх зразків.

Спектри пропускання плівок ZnO:Al залежно від тиску аргону наведені на рис. 7. Всі плівки ZnO:Al мають високу прозорість у видимому діапазоні (400–700 нм) на рівні 90–95 %. На спектрах пропускання спостерігаються інтерференційні осциляції, за допомогою яких визначено товщини плівок ZnO:Al (80–145 нм). Виявлено, що зі збільшенням тиску аргону з 0,5 Па до 2 Па пропускання плівок ZnO:Al у видимому діапазоні спектра випромінювання знижується з 94% до 87%, відповідно.

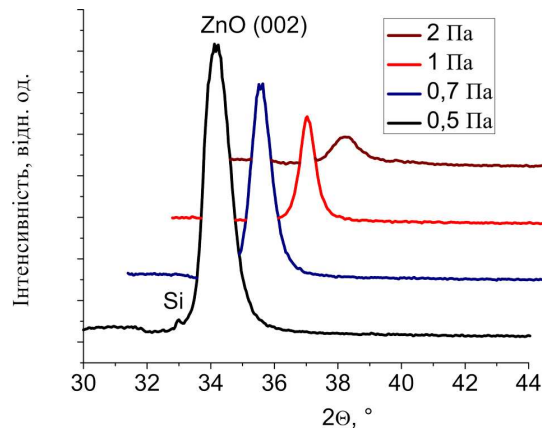


Рис. 4. Рентгеновські дифрактограми плівок ZnO:Al в залежності від тиску аргону

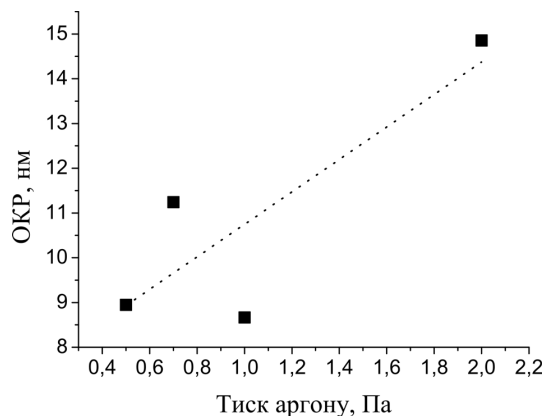


Рис. 5. Залежність розміру ОКР плівок ZnO:Al від тиску аргону

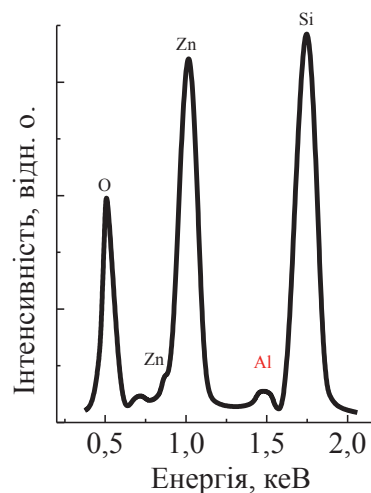


Рис. 6. Енергодисперсійний рентгеновський спектр плівки ZnO:Al, осадженої при тиску аргону 1 Па

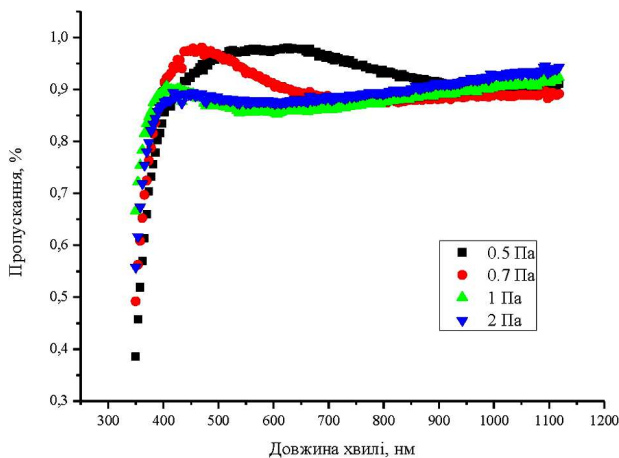


Рис. 7. Залежність оптичного пропускання плівок ZnO:Al від тиску аргону

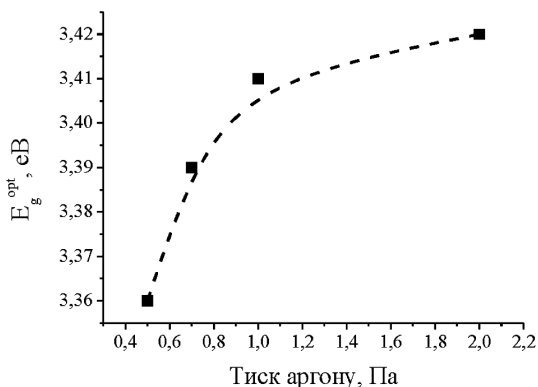


Рис. 8. Залежність оптичної ширини забороненої зони плівок ZnO:Al від тиску аргону

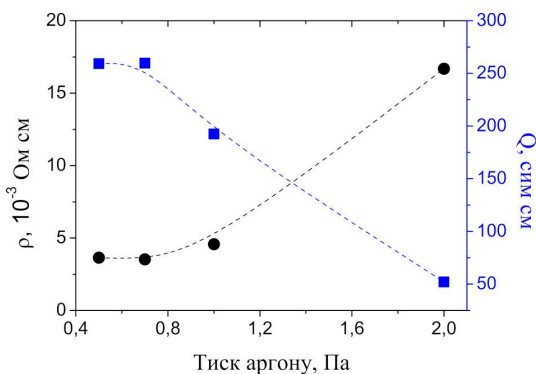


Рис. 9. Залежність питомого опору ρ і добротності Q плівок ZnO:Al від тиску аргону

На рис. 8 показано залежність оптичної ширини забороненої зони від тиску аргону. З ростом останнього оптична ширина забороненої зони росте. Збільшення ширини забороненої зони викликане зсувом Бурштейна–Мосса $\Delta E_{\text{ВМ}}$, який полягає у зміщенні краю власного поглинання в сильнолегованих напівпровідниках завдяки заповненню електронами зони провідності чи дірками валентної зони [17]. В припущенні постійної ефективної маси зсув Бурштейна–Мосса визначається як:

$$\Delta E_{\text{ВМ}} = \left(\frac{\hbar^2}{8 m_d^*} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

де m_d^* – ефективна маса густини станів, n – концентрація електронів, \hbar – стала Планка.

З формули (3) видно, що збільшення ширини забороненої зони ZnO:Al за рахунок збільшення зсуву Бурштейна–Мосса $\Delta E_{\text{ВМ}}$ свідчить про ріст концентрації вільних носіїв струму в плівках легovanого оксиду з ростом тиску аргону в камері осадження. Оскільки на значення оптичного пропускання впливає товщина плівок, їх морфологія та розсіяння на вільних носіях струму, то зменшення оптичного пропускання плівок ZnO:Al в видимому спектрі випромінювання (рис. 5), що спостерігається при збільшенні тиску аргону, пов'язане з підвищенням розсіювання на вільних носіях.

На рис. 9 показано вплив тиску аргону на питомий опір ρ і добротність Q плівок ZnO:Al. Добротність плівок ZnO:Al знижується більш ніж у 5 разів із збільшенням тиску аргону з 0,5 до 2,0 Па (рис. 9). Як було визначено раніше, концентрація електронів з ростом тиску аргону підвищується, тому спад добротності пояснюється збільшенням питомого опору плівок за рахунок зменшення рухливості носіїв струму. Таке зниження рухливості викликане збільшенням розсіювання на межах зерен, що є наслідком зниження розмірів зерен (рис. 3).

4. Висновки

Було досліджено вплив тиску аргону на структуру, оптичні і електричні властивості плівок ZnO:Al, осаджених за процедурою пошарового росту методом високочастотного магнетронного розпилювання. Було виявлено, що швидкість росту плівок знижується в 2 рази при збільшенні тиску з

0,5 до 2 Па. Ми пов'язуємо зниження швидкості росту плівок із збільшенням розсіювання розпи-лених цинку і алюмінію на іонах аргону в обла-сті мішень-підкладка, а також з реєструванням плівки завдяки підвищенню інтенсивності її бомбардування атомами аргону. Висока інтенсив-ність бомбардування поверхні плівки атомами ар-гону збільшує кількість зародкоутворюючих цен-трів, що є причиною зниження середнього лате-рального розміру зерен в плівках ZnO:Al. Найви-щу прозорість мають плівки ZnO:Al, які осаджені при низькому тиску аргону (0,5–0,7 Па) за рахунок зменшення поглинання вільними носіями струму. Виявлено, що з ростом тиску аргону знижується провідність плівок ZnO:Al. Причиною такого змен-шення є збільшення розсіювання на межах зерен. Таким чином, для осадження прозорих електродів з високою добротністю за процедурою пошарового магнетронного розпилення оптимальними є режи-ми з низьким тиском аргону – 0,5–0,7 Па.

1. B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R.J. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske, and A. Lopp, *Thin Solid Films* **442**, 179 (2003).
2. S. Flickyngeroва, V. Tvarozek, and P. Gaspierik, *J. Electr. Eng.* **61**, 291 (2010).
3. G.V. Lashkarev, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, A.I. Ievtushenko, I.I. Shteplyuk, and V.D. Khranovskyy, *Low Temp. Phys.* **37**, 226 (2011).
4. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
5. W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Hoöche, H.H. Affy, and S.E. Demian, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2**, 45 (1999).
6. V. Khranovskyy, A. Ulyashin, G. Lashkarev, B.G. Svensson, and R. Yakimova, *Thin Solid Films* **516**, 1396 (2008).
7. E.L. Papadopoulou, M. Varda, K. Kouroupis-Agalou, M. Androulidaki, E. Chikoidze, P. Galtier, G. Huyberechts, and E. Aperathitis, *Thin Solid Films* **516**, 8141 (2008).
8. D. Jiles, *Introduction to the Electronic Properties of Materials* (Chapman and Hall, London, 1994).
9. S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J.J. Gardai, and F.B. Naranjo, *Thin Solid Films* **517**, 3152 (2009).
10. K. Ellmer and R. Wendt, *Surf. Coat. Technol.* **93**, 21 (1997).
11. M. Saad and A. Kassis, *Mater. Chem. Phys.* **136**, 205 (2012).
12. A. Ievtushenko, O. Khyzhun, I. Shteplyuk, V. Tkach, V. Lazorenko, and G. Lashkarev, *Acta Phys. Pol. A* **124**, 858 (2013).
13. Jian-Wei Hoon, Kah-Yoong Chan, J. Krishnasamy, Teck-Yong Tou, and D. Knip, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2508 (2011).
14. Z.A. Wang, J.B. Chu, H.B. Zhu, Z. Sun, Y.W. Chen, and S.M. Huang, *Solid State Electron.* **53**, 1149 (2009).
15. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Press, London, 1974).
16. S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, and N.H. Zoubir, *Thin Solid Films* **519**, 5 (2010).
17. F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).

Одержано 05.09.15

*В.И. Попович, А.И. Евтушенко, О.С. Литвин,
В.Р. Романюк, В.Н. Ткач, В.А. Батурын, О.Е. Карпенко,
Н.В. Дранчук, Л.А. Клочков, М.Г. Душейко,
В.А. Карпина, Г.В. Лашкарев*

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АРГОНА В КАМЕРЕ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ ПЛЕНОК ZnO, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

Резюме

Пленки ZnO:Al осажжены на кремниевые и стеклянные подложки методом послойного осаджения при высокочастотном магнетронном распылении при давлении аргона в камере осаджения от 0,5 до 2 Па. Исследовано влияние давления аргона в камере осаджения на структуру, оптические и электрические свойства пленок ZnO:Al. Установлено, что увеличение давления аргона приводит к снижению подвижности электронов в прозрачных проводящих пленках ZnO:Al и ухудшению их проводящих свойств за счет рассеяния на границах зерен. Показано, что увеличение рассеяния на свободных носителях с увеличением давления аргона приводит к снижению прозрачности пленок ZnO:Al в видимой области спектра.

*V.I. Popovych, A.I. Ievtushenko, O.S. Lytvyn,
V.R. Romanjuk, V.M. Tkach, V.A. Baturyn, O.Y. Karpenko,
M.V. Dranchuk, L.O. Klochkov, M.G. Dushejko,
V.A. Karpyna, G.V. Lashkarov*

EFFECT OF ARGON DEPOSITION PRESSURE ON THE PROPERTIES OF ALUMINUM-DOPED ZnO FILMS DEPOSITED LAYER-BY-LAYER USING MAGNETRON SPUTTERING

Summary

ZnO:Al films are deposited layer-by-layer onto silicon and glass substrates, by using the radio-frequency magnetron sputtering method at various argon pressures from 0.5 to 2 Pa in a deposition chamber. The influence of this pressure on the structure and the optical and electrical properties of ZnO:Al films is studied. Higher argon pressures are found to reduce the electron mobility in transparent conductive ZnO:Al films and to worsen their conducting properties owing to the free electron scattering by grain boundaries. An increase in the free electron scattering at higher argon pressures reduces the transparency of ZnO:Al films in the visible spectral range.