

06:07

Анализ электрических и оптических свойств наноразмерных пленок легированных оксидов цинка и индия, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления при комнатной температуре

© Д.В. Соснин¹, Д.А. Кудряшов¹, С.А. Гудовских^{1,2},
К.С. Зеленцов¹

¹ Санкт-Петербургский Академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии
наук (СПб. АУ НОЦНТ РАН)

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
„ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)
E-mail: sosnin.dmitriy@bk.ru

Поступило в Редакцию 8 января 2015 г.

Проведено сравнение оптических и электрических свойств наноразмерных пленок оксида индия, легированного оловом, и оксида цинка, легированного алюминием, сформированных на кремниевой и стеклянной подложках методом ВЧ-магнетронного распыления в условиях пониженной мощности и при комнатной температуре. Представлены зависимости удельного сопротивления и коэффициента пропускания оксидов от мощности ВЧ-излучения магнетрона. График зависимости удельного сопротивления пленок обоих оксидов от мощности распыления имеет нелинейный вид с минимумом в области 50 W, для оксида цинка, легированного алюминием, данный минимум обнаружен впервые. Минимальные значения удельного сопротивления для оксида цинка, легированного алюминием, составляют $2.9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, для оксида индия, легированного оловом, — $5.4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Оба оксида характеризуются высокими значениями коэффициента пропускания, близкими к 90% в диапазоне длин волн 500–1000 nm.

Оксид цинка, легированный алюминием (AZO, ZnO:Al), и оксид индия–олова (ITO) довольно широко применяются в оптоэлектронике, в частности в фотовольтаике, в качестве прозрачных проводящих слоев

благодаря высокому значению коэффициента пропускания в видимой области электромагнитного спектра и низкой величине электрического сопротивления — порядка 10^{-3} – $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [1,2]. Наиболее распространенным способом формирования данных оксидов является метод ВЧ-магнетронного распыления. Существует много работ по исследованию формирования пленок AZO и ITO. Однако большинство из них описывает рост проводящих оксидов при довольно высокой мощности магнетрона — более 40 W/cm^2 [3–5]. К тому же для снижения количества дефектов в оксидах и соответственно увеличения их электропроводности процесс обычно проводят при повышенных температурах (более 200°C). В то же время в некоторых случаях использование высоких температур и мощностей недопустимо при изготовлении, например, „гибких“ или органических солнечных элементов. Известно несколько работ, посвященных низкотемпературному росту ITO и AZO [6–8], однако представленных в них исходных данных недостаточно для точного воспроизведения полученных результатов, а некоторые параметры процесса являются противоречивыми. Таким образом, в задачи данной работы входило исследование влияния условий роста наноразмерных пленок AZO и ITO методом ВЧ-магнетронного распыления при комнатной температуре и малой мощности распыления (менее 40 W/cm^2) на их электрические и оптические свойства.

Оксид индия–олова и оксид цинка, легированный алюминием, являются полупроводниками *n*-типа с шириной запрещенной зоны порядка 4 eV (для ITO) и 3.3 eV (для AZO) [9,10]. Их электрические и оптические свойства крайне чувствительны к параметрам роста, таким как температура, мощность распыления, давление и даже геометрия ростовой камеры [3–10].

Формирование слоев прозрачных проводящих оксидов проводилось на установке ВЧ-магнетронного распыления ВОС EDWARDS Auto 500RF Sputter Coater. Напыление пленок производилось при комнатной температуре на подложки из монокристаллического Si(100) и на стеклянные пластины. В качестве рабочего газа использовался аргон марки „в.ч.“ (99.999%). В качестве мишеней — мишени ITO и AZO размером 3 inch компании LTS Chemicals. Скорость вращения держателя с образцами составляла 60 rpm. Толщины полученных слоев оценивали при помощи профилометра AMBiOS XP-1. Показатель преломления определялся на эллипсометре HORIBA JOBIN YVON. Удельное сопротивление оксидных пленок определяли при помощи прецизионного мультиметра Keithley 6517B четырехзондовым методом. Оптическое

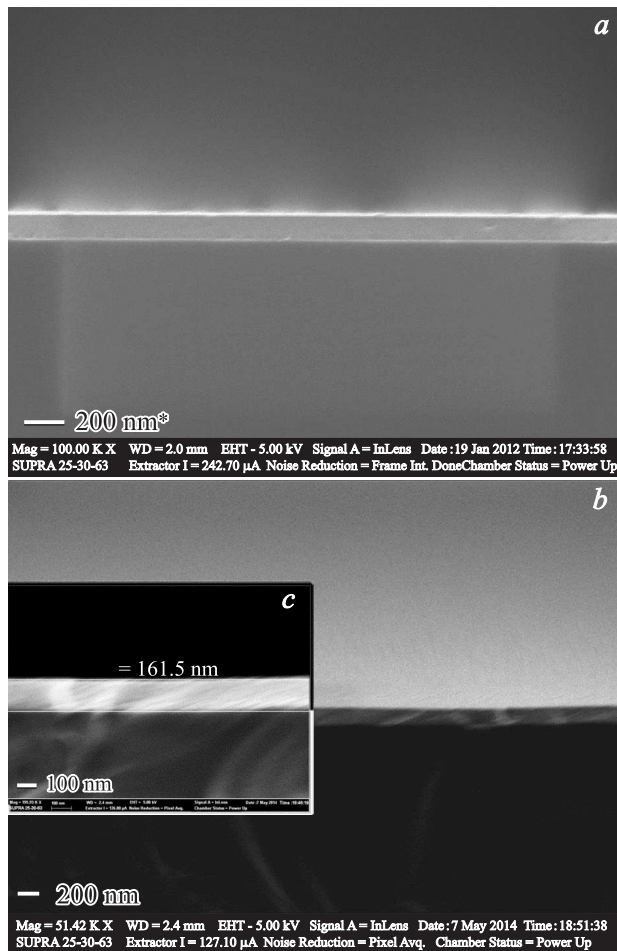


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечного скола оксидной пленки ИТО (*a*) и пленки AZO (*b, c*), выращенных методом ВЧ-магнетронного распыления при мощности 50 Вт и комнатной температуре.

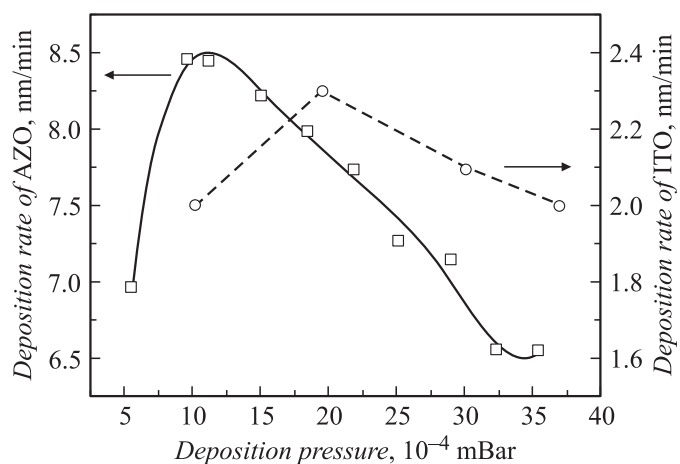


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленок ITO и AZO от давления аргона в ростовой камере, сформированных при мощности 50 W для ITO и 200 W для AZO.

пропускание пленок измерялось спектрометром на базе монохроматора Solar Laser Systems M266. Анализ поверхности пленок проводящих оксидов осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа (SUPRA 25-30-63).

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения пленок ITO и AZO, осажденных при мощности магнетрона 50 W, давлении аргона $1.95 \cdot 10^{-3}$ mBar и комнатной температуре. У обеих оксидных пленок наблюдается гладкая поверхность без видимых дефектов.

Зависимость скорости роста ITO от давления аргона в камере имеет максимум при $2 \cdot 10^{-3}$ mBar (рис. 2). Похожее поведение наблюдается и в случае с AZO при давлении в камере $1 \cdot 10^{-3}$ mBar. Зависимость скорости роста обоих оксидов от мощности магнетрона при фиксированном давлении аргона имеет линейный характер, при этом ITO при прочих равных условиях формируется быстрее, чем AZO. Удельная скорость роста AZO составила $1.86 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$, для ITO — $(2.82) \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$. При осаждении оксидов при мощности магнетрона более 80 W для ITO и более 150 W для AZO над поверхностью мишеней в вакуумной камере наблюдались периодические

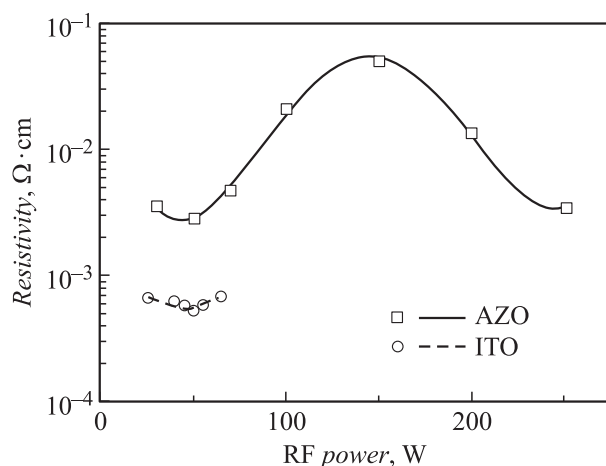


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления 100 nm пленок ITO и AZO от мощности распыления.

короткие дуговые разряды плазмы, вследствие чего практически все эксперименты проводились при мощности магнетрона 20–65 W.

Как видно из рис. 3, удельное сопротивление оксидов ITO и AZO толщиной 100 nm нелинейно зависит от мощности магнетрона в диапазоне 25–250 W. Для обоих оксидов минимумы их удельного сопротивления (ρ) приходятся на значение мощности магнетрона 50 W: для оксида ITO $\rho = 5.4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, для AZO $\rho = 2.9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Следует отметить, что минимум ρ для пленки AZO при мощности магнетрона 50 W был обнаружен впервые. Дальнейшее повышение мощности приводит к формированию оксидов с большей величиной ρ . В случае с оксидом цинка, легированного алюминием, еще большее увеличение мощности магнетрона приводит снова к снижению ρ , что было ранее отмечено в литературе [4,8], однако при данных условиях, как было показано выше, плазма над распыляемой мишенью ведет себя довольно неустойчиво.

Наличие минимума удельного сопротивления проводящих оксидов при мощности распыления 50 W может быть обусловлено балансом между концентрацией носителей заряда в оксидной пленке и их подвижностью. Так, для оксида индия–олова, сформированного при данной

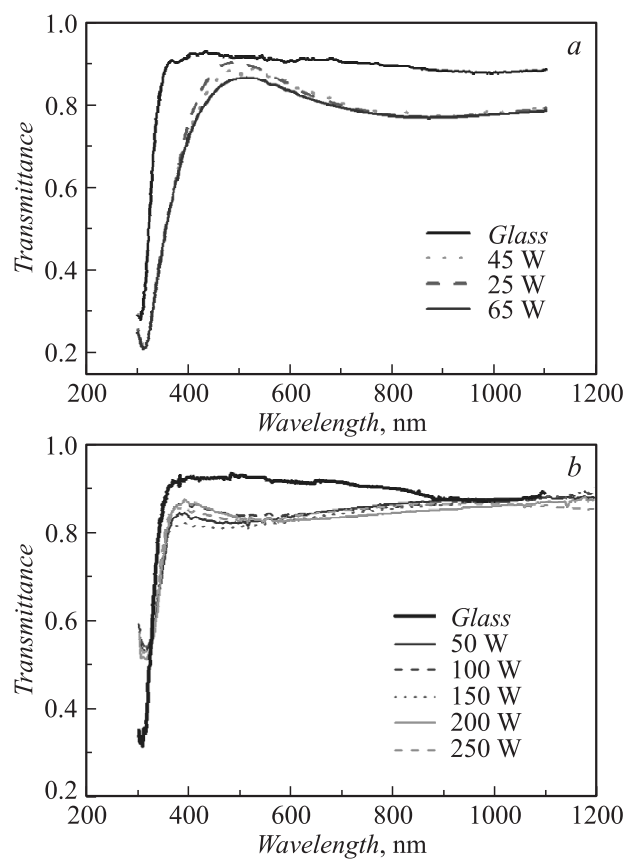


Рис. 4. Спектр пропускания 100 nm пленок ИТО (a) и AZO (b), осажденных на стекло при различной мощности магнетрона.

мощности магнетрона, измеренное с помощью эффекта Холла значение подвижности основных носителей заряда составило $17.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, а их концентрация $6.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [6]. Увеличение мощности распыления приводит к возрастанию количества дефектов в слое и соответственно увеличению концентрации носителей, однако при этом снижается их подвижность, и наоборот. По всей видимости, подобное поведение наблюдается и в случае с оксидом цинка, легированного алюминием.

Спектр пропускания пленок ITO и AZO толщиной 100 nm также чувствителен к мощности магнетрона (рис. 4). Видно, что для слущая оксида индия—олова абсолютная величина пропускания на длине волны 450 nm растет с уменьшением мощности магнетрона. Подобной закономерности не удалось обнаружить в случае с оксидом цинка.

На показатель преломления пленок AZO и ITO ни давление в камере, ни мощность магнетрона не оказали заметного влияния. Измеренный на длине волны 632.8 nm показатель преломления AZO и ITO составил 1.8 и 1.97 соответственно.

Таким образом, были получены наноразмерные пленки ITO и AZO на кремниевых и стеклянных подложках методом ВЧ-магнетронного распыления при комнатной температуре. При мощности магнетрона 50 W формируются оксиды ITO и AZO с наименьшей величиной удельного сопротивления — $5.4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ и $2.9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Коэффициент пропускания обоих оксидов толщиной 100 nm, осажденных на стеклянную подложку, составляет 80–85%. Измеренный на длине волны 632.8 nm показатель преломления AZO и ITO равен 1.8 и 1.97 соответственно.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-33013 и 14-08-00741.

Список литературы

- [1] Khan F., Baek S.H., Singh S.N., Singh P.K., Kim J.H. // Solar Energy. 2013. V. 97. P. 474–483.
- [2] Tseng C.Y., Lee C.T. // Solar Energy. 2013. V. 89. P. 17–22.
- [3] Tuna O., Selamet Y., Aygun G., Ozyuzer L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 055402.
- [4] Chang J.F., Wang H.L., Hon M.H. // J. Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 93–97.
- [5] Gang E., Zhuang D.M., Zhang G., Ming Z., Yang M.F., Liu J.J. // Microelectron. J. 2004. V. 35. P. 383–387.
- [6] Kudryashov D., Gudovskikh A., Zelentsov K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 461. P. 012021.
- [7] Kim D.K., Kim H.B. // J. Alloys and Compounds. 2011. V. 509 P. 421–425.
- [8] Wang Z.A., Chu J.B., Zhu H.B., Sun Z., Chen Y.W., Huang S.M. // Solid-State Electronics. 2009. V. 53. P. 1149–1153.
- [9] Kim H., Gilmore C.M. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 6451.
- [10] Гарифулина М.Р., Власов А.И., Макарьчук В.В., Адамовик Н. // Инженерный вестник. 2012. № 8. Эл. № 77-48211/479044.