

Влияние температуры роста на свойства прозрачных проводящих пленок ZnO, легированных галлием

© А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров[¶], А.А. Абдуллаев, С.Н. Сульянов*

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, 119333 Москва, Россия

(Получена 3 марта 2009 г. Принята к печати 9 апреля 2009 г.)

Прозрачные проводящие пленки ZnO, легированные галлием, получены на стеклянных подложках методом магнетронного распыления проводящих керамических мишеней. Проведены исследования зависимости структурных, электрических, оптических характеристик пленок ZnO:Ga от температуры подложки в ходе осаждения. Рассмотрена стабильность удельного сопротивления пленок при отжиге на воздухе. Обнаружено, что минимальное удельное сопротивление $3.8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см имеют пленки, осажденные при температуре подложки 250°C, а наибольшей термостабильностью обладают пленки, осажденные при 200°C.

1. Введение

Значительная активизация работ в области опто- и нанoeлектроники, систем отображения информации сделала оксид цинка, относящийся к классу широкозонных полупроводников и характеризующийся широким спектром физических свойств, объектом большого числа прикладных исследований [1–3]. Этому предшествовали многолетние академические исследования электрических, пьезоэлектрических, оптических, поверхностных свойств тонких пленок ZnO и процессов их формирования [4,5].

Всплеск интереса к тонким пленкам ZnO связан, в частности, с поиском альтернативы дорогостоящим прозрачным электродам на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ [6]. Высокая электрическая проводимость, оптическая прозрачность в широком диапазоне и устойчивость к воздействию водородной плазмы слоев ZnO, легированных элементами III группы (B, Al, Ga, In), делают их перспективными для использования в качестве прозрачных электродов в оптоэлектронных устройствах.

Прозрачные проводящие пленки ZnO получают методами газового транспорта [7], молекулярно-лучевой эпитаксией [8], электронно-лучевого испарения [9], импульсного лазерного испарения [10], спрей-пиролиза [11], магнетронного распыления [6,12] и др. Среди перечисленных методов технология магнетронного распыления проводящих керамических оксидных мишеней представляет собой относительно простой, высококонтролируемый и широко используемый метод для осаждения прозрачных электродов на стеклянные и органические подложки большой площади. Однако неравновесные условия осаждения, присущие данному методу, приводят к тому, что физические свойства тонких пленок ZnO сильно зависят от технологических особенностей их осаждения.

С целью изучения возможности применения тонких пленок ZnO, легированных галлием, в качестве прозрачных электродов в данной работе проведено исследование

влияния температуры подложки на структурные, электрические и оптические свойства тонких пленок ZnO, легированных галлием, осажденных методом магнетронного распыления на постоянном токе. Представлены результаты исследований структуры и морфологии пленок ZnO:Ga, их электрических и оптических характеристик, позволяющие связать изменение электрических свойств пленок ZnO:Ga с микроструктурой пленок.

2. Методика получения и исследования пленок

Для синтеза слоев использовался метод магнетронного распыления на постоянном токе высокоплотной проводящей керамической мишени ZnO, легированного галлием (концентрация Ga 3 ат%, пористость < 1%, удельное сопротивление $\rho < 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, размер 250×70 мм, производитель — ОАО „Полема“, г. Тула, Россия). Вакуумная напылительная установка „Магнетрон“ (Россия) предварительно откачивалась до предельного давления $5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Тонкие пленки ZnO, легированные галлием (ZnO:Ga), осаждались на стеклянные подложки (Gorning 1737) размером 100×100 мм и толщиной 1 мм при давлении рабочего газа аргона $5 \cdot 10^{-4}$ Торр, напряжении на катоде 400 В и плотности тока разряда 3 мА/см². Однородность пленок достигалась вращением подложкодержателя барабанного типа вокруг протяженного магнетрона. Расстояние от мишени до подложки в момент ее прохождения над магнетроном составляло 10 см. Температура подложки могла изменяться до 300°C с точностью до 5°C за счет косвенного инфракрасного нагрева подложкодержателя.

Для структурных, электрических и оптических исследований был получен набор пленок ZnO:Ga, осажденных при температурах подложки от 50 до 300°C и неизменных остальных параметрах роста.

Морфология поверхности пленок и толщина определялись с использованием сканирующего электронного

[¶] E-mail: cht-if-ran@mail.ru

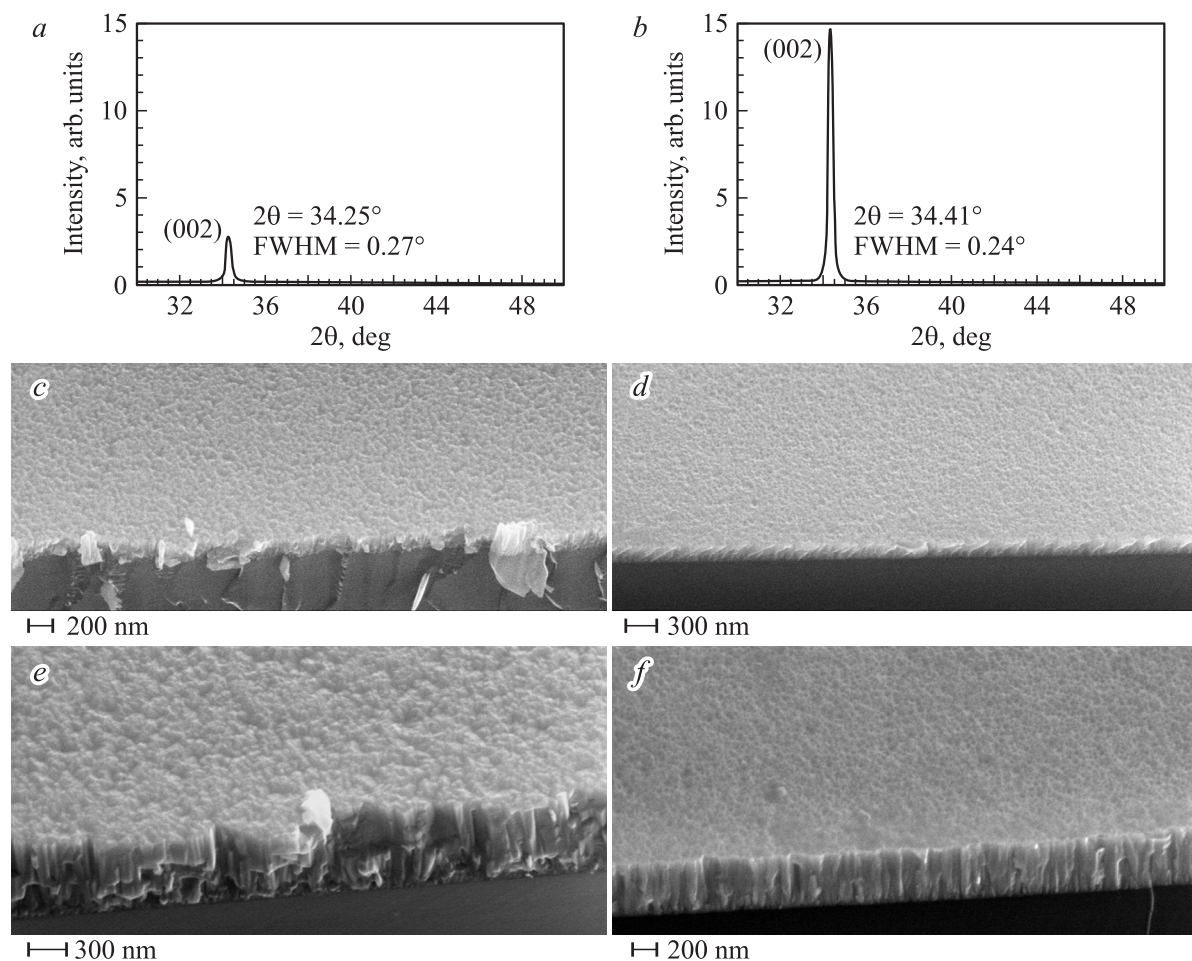


Рис. 1. Дифрактограммы (*a, b*) и микрофотографии (*c, d*) пленок ZnO:Ga толщиной 300 нм, осажденных при температуре подложки 50 (*a, c*) и 300°C (*b, d*). *e, f* — микрофотографии пленок ZnO:Ga толщиной 1000 нм, осажденных при температурах 50 и 300°C соответственно.

микроскопа Leo-1450 (Карл Цейс, Германия), дополнительно оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа на основе дисперсии по энергии EDX Inca Energy (Оксфорд, Великобритания). Рентгеноспектроскопические исследования пленок показали, что соотношение $[Ga]/[Zn]$ в пленках ZnO не зависит от температуры осаждения пленки и содержание галлия в пленках было в 1.5 раза выше, чем в распыляемой керамике.

Рентгеноструктурные исследования пленок ZnO проводились на дифрактометре КАРД-6 (Россия) с источником CuK_{α} -излучения. Сопротивление пленок измерялось стандартным четырехзондовым методом (ИУС-4, Россия), концентрация и подвижность свободных носителей в пленках определялись холловскими исследованиями при комнатной температуре. Спектры пропускания и поглощения в диапазоне от 250 до 1100 нм регистрировались при комнатной температуре с использованием спектрофотометра СФ-201 (Аквилон, Россия).

Для исследования термостабильности удельного сопротивления на образцы наносились индиевые контакт-

ные площадки, к которым прикладывались подпружиненные серебряные контакты, подключенные к мультиметру Щ300 (Россия). Образец помещался в муфельную печь SNOL-67/350 (Латвия), скорость нарастания температуры в которой устанавливалась 10°C/мин. Образцы нагревались до температуры 360°C и выдерживались при данной температуре в течение 10 мин, после чего печь отключали. В ходе нагрева, выдержки при максимальной температуре и охлаждения образца значение сопротивления образца снималось в режиме *in situ*.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что полученные при различных температурах подложки пленки ZnO:Ga являются текстурированными и имеют гексагональную структуру (рис. 1), т. е. наблюдается типичная ситуация для пленок оксида цинка [13]. Для пленок толщиной ~ 300 нм была выявлена монотонная зависимость положения пика (002) и его ширины на полувысо-

те (FWHM) от температуры подложки. С увеличением температуры роста параметр решетки уменьшался от значения $c = 5.232 \text{ \AA}$ для пленки, осажденной при 50°C , до значения $c = 5.208 \text{ \AA}$ для пленки, осажденной на подложку при температуре 300°C . При этом средний размер кристаллитов в направлении нормали к плоскости (002), рассчитанный по формуле Шеррера [14], с ростом температуры от 50 до 300°C увеличивался незначительно (от 32 до 36 нм). Напряженность пленки, рассчитанная по методике [15], с увеличением температуры подложки менялась от -1.915 ГПа (состояние сжатия) для комнатной температуры подложки до 0.174 ГПа (растягивающее состояние) для температуры подложки $T = 300^\circ\text{C}$.

Результаты исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе представлены на рис. 1. Исследования показали, что с увеличением температуры подложки уменьшается шероховатость поверхности. Обнаружено, что поверхностный рельеф с ростом толщины пленки при температуре роста 50°C увеличивается, тогда как для температуры роста $T > 200^\circ\text{C}$ подобного увеличения рельефа с ростом толщины пленки не наблюдалось вплоть до толщин $\sim 1000 \text{ нм}$. Следует также отметить, что с увеличением толщины пленки все более проявлялась характерная для пленок ZnO столбчатая структура.

Исследование электрических характеристик пленок ZnO толщиной $\sim 300 \text{ нм}$ показало, что зависимость удельного сопротивления от температуры роста носит немонотонный характер (рис. 2). Минимальное значение удельного сопротивления ($3.8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) достигается при температуре подложки 250°C , затем оно незначительно возрастает. Аналогичный характер зависимости удельного сопротивления от температуры роста был описан в работах для пленок ZnO:Al [15–17] и ZnO:Ga [12].

Исследования холловских параметров показали, что подвижность носителей заряда с увеличением температуры подложки непрерывно растет, а концентрация свободных носителей имеет максимум ($1.27 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) при температуре подложки 250°C . О наличии максимума на кривой зависимости концентрации свободных электронов от температуры осаждения для легированных пленок ZnO в области температур от 150 до 300°C сообщалось в работах [12,15–17]. Разброс по температуре подложки, при которой наблюдался максимум концентрации, по-видимому, обусловлен как особенностями условий синтеза, так и точностью измерения температуры подложки у разных авторов. Такой характер зависимости концентрации свободных носителей от температуры в легированных пленках ZnO обусловлен тем, что помимо внедряемых в решетку ZnO примесных доноров (примесь замещения) в оксиде цинка всегда присутствуют собственные донорные дефекты в объеме и на поверхности зерен ZnO. Многочисленные экспериментальные и теоретические данные свидетельствуют, что кислородные вакансии играют важную роль в проводимости прозрачных проводящих пленок [15–18].

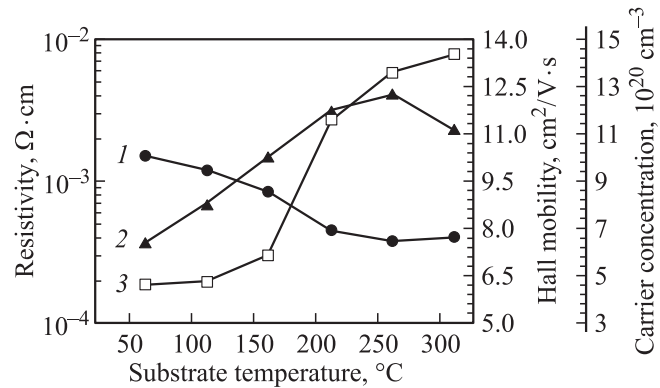


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления (1), концентрации свободных электронов (2) и их подвижности (3) от температуры роста пленок ZnO:Ga.

При низких температурах роста пленок ($T \lesssim 150^\circ\text{C}$) основной вклад в концентрацию носителей заряда вносят собственные дефекты, а эффективность встраивания атомов Ga в решетку ZnO мала, о чем свидетельствуют низкие значения холловской подвижности для этих пленок. С ростом температуры подложки эффективность встраивания примесных атомов в кристаллическую решетку увеличивается, а концентрация собственных дефектов внутри зерен ZnO уменьшается, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и существенным увеличением значений холловской подвижности при температуре осаждения 200°C .

Рост холловской подвижности при $T \geq 200^\circ\text{C}$ обусловлен также снижением потенциальных барьеров для свободных носителей на границах зерен за счет интенсификации процесса термодесорбции кислорода с поверхности зерен в ходе роста пленки в вакууме.

В работе [17] одной из возможных причин уменьшения концентрации свободных электронов в пленках ZnO:Al, осажденных при высоких температурах ($T \geq 150^\circ\text{C}$), называлась частичная миграция примеси на межзеренные границы, которая была обусловлена конечной величиной растворимости Al в решетке ZnO. При этом авторы наблюдали уменьшение подвижности свободных электронов, связанное с окислением вытесненного алюминия и формированием на границах зерен потенциальных барьеров для переноса заряда.

Растворимость галлия в оксиде цинка, по данным работ [19,20], лежит в пределах от 1.0 до $2.5 \text{ ат}\%$, что меньше наблюдаемого нами количества галлия в осажденных пленках ($4.5 \text{ ат}\%$). В связи с этим мы полагаем, что немонотонная зависимость концентрации носителей заряда в пленках ZnO:Ga от температуры осаждения обусловлена также тем, что эффективность встраивания примеси галлия в решетку ZnO при температурах подложки $T \geq 250^\circ\text{C}$ может уменьшаться из-за включения механизма миграции примеси на границы зерен. Отсутствие уменьшения подвижности носителей заряда в пленках, осажденных при высоких температурах, отмеченное в работах [15,17], можно объяснить тем,

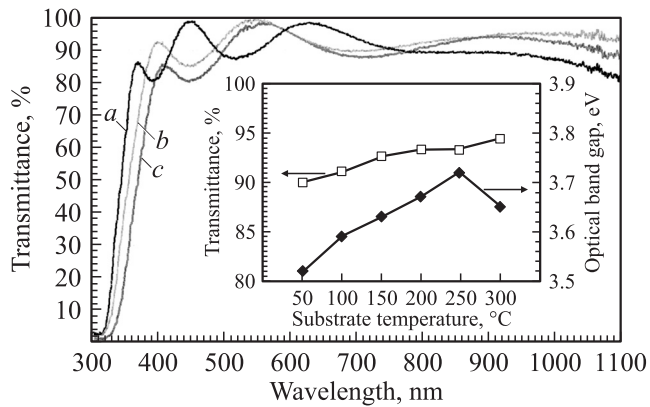


Рис. 3. Спектры оптического пропускания пленок ZnO:Ga, осажденных при температуре подложки 300 (a), 200 (b) и 100°C (c). На вставке — зависимости среднего коэффициента пропускания в видимом диапазоне (400–700 нм) и ширины запрещенной зоны пленок ZnO:Ga от температуры роста.

что галлий, в отличие от более активного алюминия, на межзеренных границах в условиях вакуумного напыления может взаимодействовать с цинком и кислородом с образованием проводящих фаз гемиоксида Ga_2O и шпинели $\text{ZnGa}_2\text{O}_{4-x}$.

На рис. 3 представлены характерные спектры пропускания пленок ZnO:Ga, осажденных при температурах подложки 100, 200 и 300°C. Все пленки характеризовались высокой величиной пропускания в видимой области спектра. С увеличением температуры осаждения в спектрах наблюдается сдвиг края поглощения в коротковолновую область спектра, который коррелирует с увеличением поглощения в ближней инфракрасной области (900–1100 нм).

На вставке рис. 3 представлены рассчитанные по методике, описанной в работах [9,10], значения оптической ширины запрещенной зоны пленок ZnO в зависимости от температуры роста. Можно видеть, что оптическая ширина запрещенной зоны легированных пленок ZnO с увеличением температуры подложки до 250°C монотонно меняется от 3.52 до 3.72 эВ, а при дальнейшем увеличении температуры уменьшается до значения 3.65 эВ, что подтверждает результаты наших исследований электрических характеристик пленок, так как степень отклонения оптической ширины запрещенной зоны легированных пленок от значения в нелегированном ZnO ($E_g \approx 3.3$ эВ) пропорциональна $n^{2/3}$, где n — концентрация свободных носителей заряда [10,17].

На рис. 4 представлены результаты исследования термостабильности удельного сопротивления пленок ZnO:Ga. Обнаружено, что относительное изменение сопротивления сильно зависит от температуры роста пленок ZnO:Ga. При температурах роста пленок $T \leq 150^\circ\text{C}$ сопротивление после термообработки значительно увеличивалось (рис. 4, b), причем оно продолжало расти и на этапе остывания. Это означает, что проводимость в этих пленках обусловлена главным

образом высокой концентрацией собственных донорных дефектов, которые рекомбинируют с кислородом, поступающим по межзеренным границам в глубь пленки даже при низких температурах отжига. Кроме того, отжиг на воздухе пленок ZnO:Ga, осажденных при температурах 50, 100 и 150°C, приводил к уменьшению подвижности носителей заряда до значений 3.99, 4.64 и 5.96 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ соответственно. Уменьшение подвижности происходило, по-видимому, за счет увеличения потенциальных барьеров для электронов проводимости на межзеренных границах.

Как было показано выше, увеличение температуры роста ($T > 150^\circ\text{C}$) приводит: 1) к уменьшению рельефа поверхности, что косвенно свидетельствует об увеличении плотности пленки; 2) к уменьшению числа межзеренных границ в пленке за счет увеличения среднего

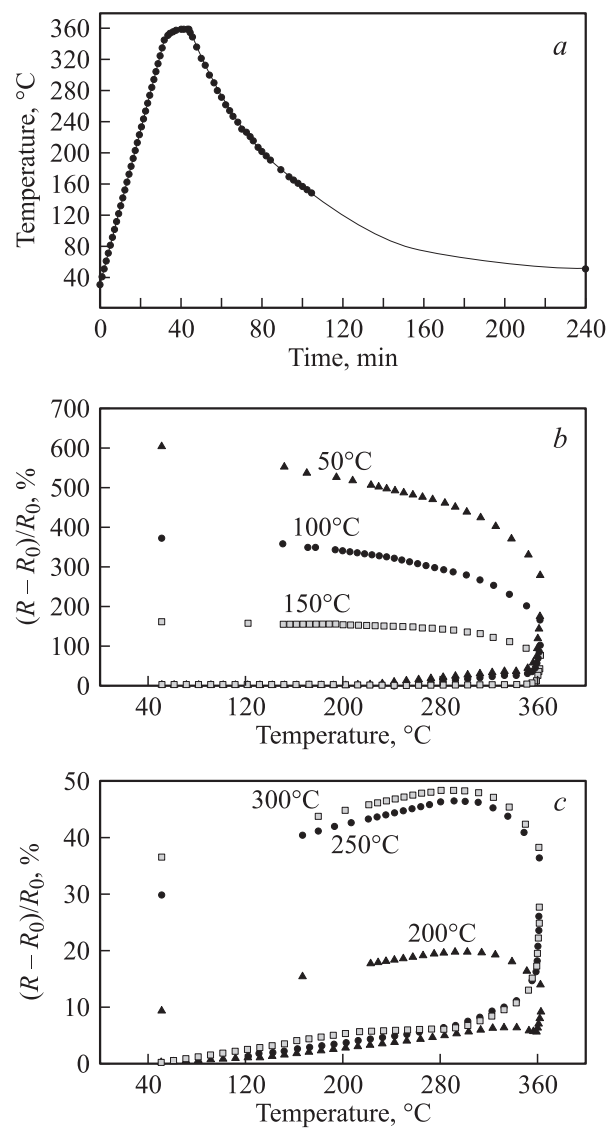


Рис. 4. График термообработки образцов (a) и относительное изменение поверхностного сопротивления $(R - R_0)/R_0$ пленок ZnO:Ga, осажденных при температурах 50, 100, 150°C (b) и при температурах 200, 250, 300°C (c).

размера зерен; 3) к увеличению эффективности встраивания атомов Ga в узлы кристаллической решетки ZnO. Этим можно объяснить тот факт, что пленки, синтезированные при температурах 200°C и выше (рис. 4, с), менее чувствительны к отжигу на воздухе. Обратная зависимость стабильности удельного сопротивления от температуры роста для этой области температур может быть объяснена тем, что в ходе вакуумного роста пленки с увеличением температуры подложки интенсифицируются как процесс десорбции кислорода с межзеренных границ, так и процесс сегрегации на них избыточного содержания примеси Ga. Следовательно, при отжиге на воздухе, когда происходит рекомбинация поверхностных донорных дефектов с диффундирующим в глубь пленки кислородом и окисление галлийсодержащих фаз на межзеренных границах, относительное изменение удельного сопротивления пленок, осажденных при температуре 250–300°C, может быть больше, чем пленок, выращенных при 200°C.

4. Заключение

Показано, что температура подложки в ходе осаждения прозрачных проводящих пленок ZnO методом магнетронного распыления на постоянном токе является одним из ключевых параметров, влияющих на структурные, электрические и оптические свойства синтезируемых пленок. Установлены немонотонные зависимости удельного сопротивления и термостабильности электрических характеристик пленок ZnO:Ga от температуры подложки. Минимальное удельное сопротивление $\rho = 3.8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см достигается в пленках ZnO:Ga при температуре подложки 250°C, а минимальное относительное изменение сопротивления при отжиге на воздухе обнаружено в пленках, осажденных при 200°C. Предложено объяснение наблюдаемых явлений, основанное на результатах исследования взаимосвязи структурных, электрических и оптических свойств слоев ZnO:Ga.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН и при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (Госконтракт № 02.552.11.7071).

Список литературы

- [1] W. Beyer, J. Hupkes, H. Stiebig. *Thin Sol. Films*, **516**, 147 (2007).
- [2] V. Sabayev, D. Aronov, L. Oster, G. Rosenman. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 144 104 (2008).
- [3] А.А. Сердобинцева, А.Г. Веселов, О.А. Кирясова. *ФТП*, **42** (4), 496 (2008).
- [4] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1984).
- [5] А.Н. Георгобиани. *УФН*. **113**, 129 (1974).
- [6] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L781 (1985).
- [7] N.M. Sbrockey, Sh. Ganesan. *III–Vs Review*, **17** (7), 23 (2004).
- [8] T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi. *J. Appl. Phys.*, **95** (4), 1961 (2003).
- [9] N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan, S.I. Petrosyan. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 80 (2005).
- [10] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Чербыло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. *ФТП*, **43** (4), 439 (2009).
- [11] H. Gomez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, D.R. Acosta. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **87**, 107 (2005).
- [12] M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, H. Nishimura. *J. Non-Cryst. Sol.*, **218**, 323 (1997).
- [13] И.М. Гранкин, Г.И. Кальная, В.К. Лопушенко. *ЖТФ*, **53** (9), 1754 (1983).
- [14] А. Гинье. *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (М., Физматгиз, 1961).
- [15] M. Chen, Z.I. Pei, X. Wang, C. Sun, L.S. Wen. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (3), 963 (2001).
- [16] W.W. Wang, X.G. Diao, Z. Wang, M. Yang, T.M. Wang, Z. Wu. *Thin Sol. Films*, **491**, 54 (2005).
- [17] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma. *J. Appl. Phys.*, **81** (12), 7764 (1997).
- [18] K. Ellmer. *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **34**, 3097 (2001).
- [19] M.H. Yoon, S.H. Lee, H.L. Park, H.K. Kim, M.S. Jang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1703 (2002).
- [20] R. Wang, A.W. Sleight, D. Cleary. *Chem. Mater.*, **8** (2), 433 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

The effect of growth temperature on properties of gallium doped ZnO films

A.Kh. Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, A.A. Abdullaev, S.N. Sulyanov*

Institute of Physics,
Dagestan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia
* Institute of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
119333 Moscow, Russia

Abstract Transparent conducting Ga-doped ZnO thin films have been deposited on glass substrates by the method of dc magnetron sputtering of ceramic target. The structural, morphological, electrical, and optical properties, as well as the thermal stability of the deposited films as a function of substrate temperature have been investigated. The films deposited at the substrate temperature 250°C shown a minimum resistivity $\rho = 3.8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, while the maximum thermal stability was obtained for the films deposited at 200°C.