

УДК 621.793.1

## СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO И ZnO:Al, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Е.А. ХОХЛОВ<sup>1</sup>, А.Г. ВОЙНИЛОВИЧ<sup>2</sup>, А.Г. СМИРНОВ<sup>3</sup><sup>1</sup> ООО «Изовак», ул. Богдановича 155-907, 220040 Минск, Беларусь<sup>2</sup> Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь<sup>3</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 25 апреля 2008

В работе были получены пленки ZnO, ZnO:Al на кварцевых подложках методом ионно-лучевого распыления. Проведены исследования их оптических свойств. Пленки ZnO и ZnO, легированные Al показали оптическую однородность и прозрачность в видимом диапазоне спектра. Для легированных образцов наблюдается коротковолновый сдвиг края поглощения, который может объясняться эффектом Бурштейна-Мосса. Обсуждается корреляция электропроводности и положения края поглощения.

*Ключевые слова:* прозрачные проводящие покрытия, окись цинка, отжиг, край поглощения

### Введение

Прозрачные проводящие оксидные (transparent conductive oxide - TCO) покрытия широко применяются в дисплейной и фотонной технике. Без них не обходится производство жидкокристаллических и органических светоизлучающих дисплеев (organic light emission display - OLED), сенсорных панелей, солнечных элементов и пр. Окись индия с добавкой олова (indium thin oxide - ITO) является самым распространенным материалом для этих применений. Однако постоянный рост потребления приводит к сокращению мировых запасов индия и существенному повышению стоимости исходного материала. По данным SID (society of information display) за последние десятилетия мировая стоимость индия возросла почти на порядок. Такая ситуация подталкивает к поиску других альтернативных материалов.

К классу материалов TCO относятся полупроводниковые материалы как из ряда простых окислов -  $\text{In}_2\text{O}_3$ , CdO, SnO, ZnO, MgO так и некоторые тройные оксидные соединения элементов Al, In, Cd, Sn, Zn, Zr, Mg [1-3]. Из них наибольшие шансы стать альтернативной заменой ITO наблюдаются у ZnO в силу, как его технических характеристик, дешевизны, так и высокой технологической приемственности используемого оборудования. Для улучшения проводящих свойств в состав окисла обычно вводят легирующие примеси ряда элементов [3]. Соответственно название таких покрытий иногда обозначают как AZO для ZnO:Al, IZO - ZnO: $\text{In}_2\text{O}_3$ , GZO - ZnO:Ga, ZZO - ZnO:Zr.

Покрытия ITO современного уровня имеют следующие параметры: сопротивление покрытия при безнагревной технологии -  $5 \times 10^{-4}$  Ом·см, при горячей технологии -  $2 \times 10^{-4}$  Ом·см, лучшие  $1 \times 10^{-4}$  Ом·см, пропускание в видимом диапазоне 85-90% [4-6]. Магнетронное распыле-

ние, как самый распространенный промышленный способ нанесения покрытий, позволяет получать покрытия AZO с сопротивлением  $7-9 \times 10^{-4}$  Ом·см на холодную подложку и до  $2 \times 10^{-4}$  Ом·см при температуре 300-350С [7-9]. Это немного хуже, чем для лучших ITO пленок, хотя есть работы, в которых утверждается о получении пленок с сопротивлением, как и у ITO [10]. Прозрачность покрытия 80-90% не уступает пленкам ITO. Пленки IZO показывают также высокие параметры проводимости [11]. Пленки GZO показывают хорошие проводящие свойства ( $5 \times 10^{-4}$  Ом·см) даже при нанесении при комнатной температуре, что важно при получении покрытий, в частности, на полимерных подложках [12]. В данной работе представлены результаты исследования некоторых свойств пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления (ИЛР). Особенности свойств пленок, полученных ИЛР, такие как высокая плотность, гладкость может оказаться очень важными для ряда дисплейных применений, и поэтому данная технология представляется перспективной в будущем [13].

### Экспериментальная часть

Пленки ZnO и ZnO:Al наносились ионно-лучевым распылением на вакуумной установке Aspira (разработка фирмы Izovac). Пленки наносились распылением из керамической мишени диаметром 101,6 мм, выполненной по технологии горячего прессования порошка чистотой 99,95%. При производстве мишеней использовались порошки ZnO и смеси 90%ZnO+10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Режимы работы ионного источника распыления: напряжение разряда составляло 3 кВ, ионный ток на мишень 100 мА. Рабочим газом являлся аргон, а рабочее давление в камере составляло  $10^{-1}$ Па. Для некоторых образцов дополнительно в камеру подавался кислород (около 5%). С целью повышения стабильности распыления и снижения микропылевых частиц в процессе напыления использовался накальный электронный компенсатор. В качестве подложек применялись кварцевые пластины. Напыление проводилось без нагрева подложек и при нагреве их до температуры 230°С. Расстояние мишень подложка составляло 150 мм, скорость напыления пленок была 0.2 нм/сек.

Толщина полупроводниковых пленок измерялась при помощи МИИ-4, а также рассчитывалась исходя из спектрального положения интерференционных полос, наблюдаемых в области прозрачности в спектрах пропускания пленок. Сопротивление покрытия измерялось прибором ИУС-2. При измерении спектров пропускания в диапазоне длин волн 200 - 3000 нм использовался спектрофотометр Cary 500 UV. Для измерения величины пропускания исследуемой пленки в абсолютных единицах использовалась двухканальная методика измерения. В измерительный канал спектрофотометра помещалась нанесенная на подложку пленка, а в канал сравнения – подложка. В результате сравнения сигналов получали необходимую величину пропускания. Полупроводниковые свойства полученных образцов оценивались по ширине запрещенной зоны. Для прямозонного полупроводника квадрат коэффициента поглощения как функция энергии кванта описывается линейной зависимостью:  $k^2 \sim (E_g - hv)$ . На основе этой зависимости ширина запрещенной зоны полупроводниковой пленки определяется как точка пересечения линейного участка зависимости  $k^2$  с осью энергий. Спектры поглощения ( $k$ ) пленок рассчитываются из спектров пропускания ( $T$ ) на основе закона поглощения Бугера по формуле  $k = 1/d \cdot \ln(1/T)$ , где  $d$  – толщина пленки.

### Результаты исследований

В таблице приведены технологические условия нанесения покрытий и результаты измерений их параметров – толщины  $d$ , удельного объемного сопротивления  $\rho$  и ширины запрещенной зоны  $E_g$ .

### Параметры покрытий

Образец	Мишень	Рабочий газ	$T_{\text{sub}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{мкм}$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$E_g, \text{эВ}$
1	ZnO	Ar+O <sub>2</sub>	20	0,26	> 10	3.25
2	ZnO	Ar	20	0,27	$\sim 1.3 \cdot 10^{-2}$	3.37
4	ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar	20	0,25	$\sim 1.7 \cdot 10^{-2}$	3.56
8	ZnO	Ar+O <sub>2</sub>	230	1	3.28	
9	ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar	230	0,34	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$	3.66

Эксперименты показали, что сопротивление образцов уменьшается при нанесении на нагретую подложку. При этом следует ожидать, что с увеличением температуры это изменение будет сильнее проявляться, как это наблюдается у многих исследований [7-9]. Это характерно как для легированных, так и для нелегированных пленок. Также стоит отметить, что добавка кислорода при нанесении пленки приводит к увеличению сопротивления, видимо, в связи с тем, что в условиях кислородного насыщения материала пленки и с приближением к полной стехиометрии состава уменьшается концентрация зарядовых носителей.

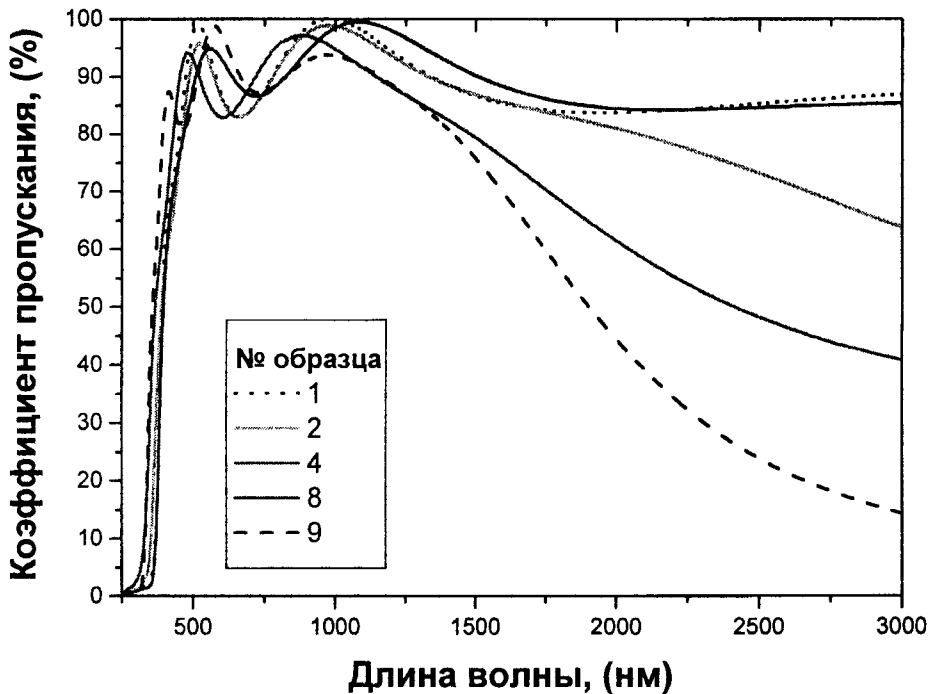


Рис. 1. Спектры оптического пропускания различных пленок ZnO и ZnO:Al в спектральной области 250 – 3000 нм

Оптические спектры пропускания указанных пленок, представленные на рис.1, свидетельствуют о том, что все образцы имеют высокую оптическую прозрачность в видимой области спектра (~80%). По этому параметру пленки ZnO ничем не уступают ITO пленкам. В тоже время, для легированных образцов наблюдается заметное уменьшение прозрачности в диапазоне длин волн более 1400 нм.

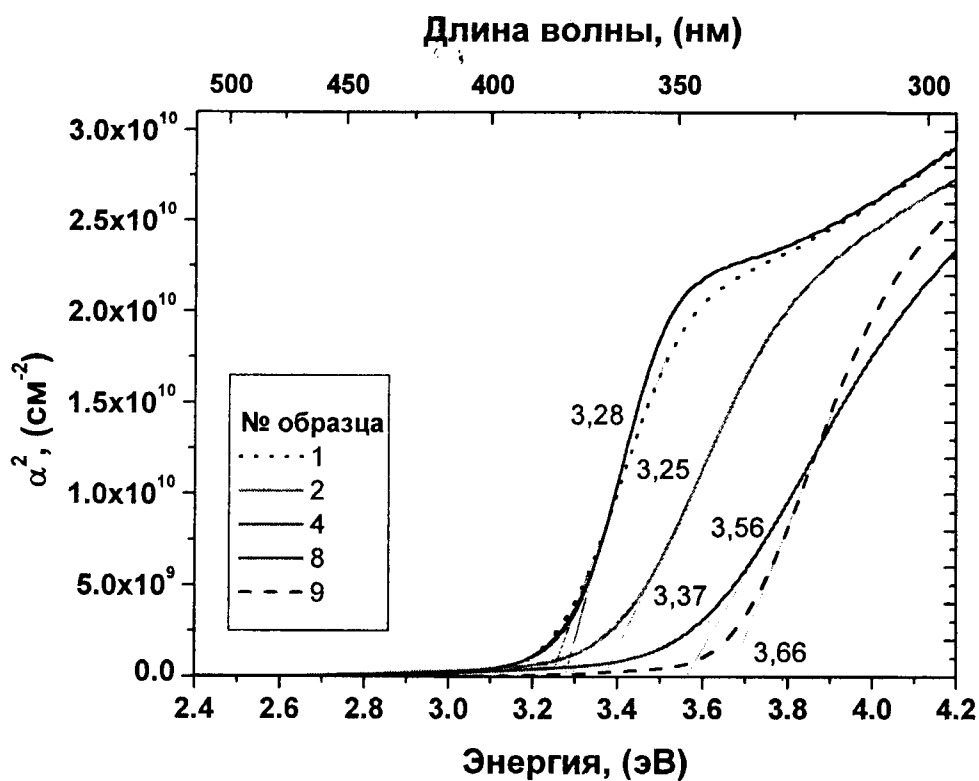


Рис. 2 Квадрат коэффициента поглощения различных пленок ZnO и ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от энергии кванта

На рис. 2 представлены спектры квадрата поглощения для рассматриваемых пленок. Как видно из рисунка для Al-легированных пленок край поглощения заметно сдвинулся в коротковолновую сторону по сравнению со специально нелегированными пленками (образец №1 и образец №8). Увеличение ширины запрещенной зоны для легированных пленок связано с коротковолновым сдвигом края поглощения вследствие эффекта Бурштейна-Мосса, т.е. за счет заполнения свободных состояний в зоне проводимости электронами донорной примеси. Коротковолновый сдвиг края поглощения для легированных пленок сопровождается уменьшением прозрачности этих пленок в ИК области спектра (см. рис. 1). Подобное поведение ширины запрещенной зоны при легировании Al наблюдалось другими авторами [14]. Промежуточное положение края поглощения образца №2 ( $E_g=3.37$  эВ) можно объяснить недостатком кислорода в этой пленке, когда кислородные вакансии образуют “собственное” донорное легирование. Нанесение пленки, как специально легированной (образец №4), так и нелегированной (образец №1) на нагретую подложку ( $T_s = 230^\circ\text{C}$ ), приводит к формированию более резкого края поглощения и его сдвигу в коротковолновую область спектра по сравнению с соответствующей пленкой, нанесенной на холодную подложку ( $T_s=20^\circ\text{C}$ ). Так, для образца №8, нанесенного на нагретую подложку, ширина запрещенной зоны составила  $E_g=3.28$  эВ, что на 30 мэВ больше чем для аналогичного образца №1, нанесенного при комнатной температуре. При этом образец №8 обладает некоторой проводимостью, тогда как образец №1 была изолирующей. Это указывает на то, что уменьшились флуктуации электрического потенциала. Таким образом, оптические и электрические свойства пленок ZnO, нанесенных на нагретую подложку, свидетельствует об улучшении их кристаллического качества по сравнению с пленками, полученными при комнатной температуре.

В легированной пленке напыленной на нагретую подложку, проводимость также возрастает, однако, в этом случае увеличение проводимости может быть вызвано не только уменьшением флуктуаций потенциала, но и обеднением кислорода (на это указывает завал в области

ИК). Полученные значения ширины запрещенной зоны для нелегированных пленок ZnO (3.25 эВ и 3.28 эВ для  $T_s=20^\circ\text{C}$  и  $T_s=230^\circ\text{C}$  соответственно) достаточно хорошо соотносятся с шириной запрещенной зоны кристаллического ZnO ( $E_g \sim 3.37$  эВ), что позволяет говорить об их составе, как близком к стехиометрическому.

### Температурный отжиг пленок ZnO

Был проведен температурный отжиг нелегированных образцов 1 и 8 (см. таблицу) с целью исследования возможности улучшения качества пленок.

Образец №1 был отожжен в атмосфере азота при температурах  $500^\circ\text{C}$  (с ультрафиолетовой подсветкой и без нее) и  $700^\circ\text{C}$ , а также при  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Спектры квадрата поглощения образца №1 при соответствующих условиях отжига представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что отжиг при  $T=500^\circ\text{C}$  заметно улучшает оптические свойства образцов (край поглощения стал более резким, а ширина запрещенной зоны увеличилась). С увеличением температуры отжига происходит дальнейшее увеличение ширины запрещенной зоны и резкости края поглощения. Особого влияния УФ-подсветки для этой серии опытов не наблюдалось. Отжиг в кислород-содержащей атмосфере приводит, к некоторому улучшению края зоны по сравнению с отжигом в атмосфере азота. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что образец имеет избыток цинка. Следовательно, лучше осуществлять нанесение пленок в обогащенных кислородом условиях.

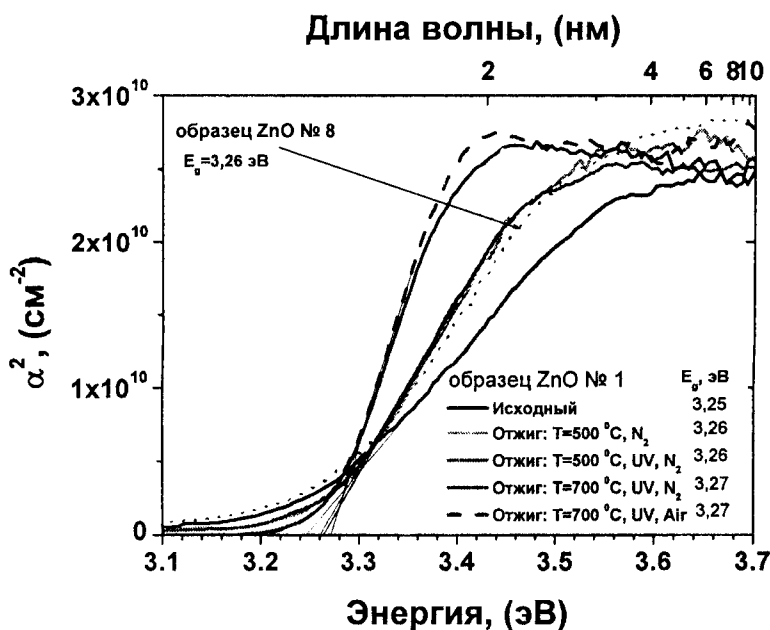


Рис. 3 Квадрат поглощения в зависимости от длины волны для образца №1 при разных условиях отжига. Для сравнения приведен спектр образца №8

На рис. 3 приведен также спектр образца №8 (напыленный при  $T_s=230^\circ\text{C}$ ). Он, как видно, исходно был лучше по кристаллическому качеству, чем образец №1. Отжиг образца №1 при  $500^\circ\text{C}$  приводит к улучшению пленок до уровня образца №8. Дальнейшее повышение температуры отжига позволяет получить образцы еще лучшего качества.

Образец №8 также был отожжен в атмосфере кислорода при  $700^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 1, после отжига качество образца №8 стало значительно выше, чем у образца №1, отожженного при тех же условиях ( $700^\circ\text{C}$ , атмосфера воздуха). Таким образом, отжиг позволяет значительно

улучшить качество пленки, однако исходные условия нанесения пленки также играют большую роль.

### Заключение

Экспериментально исследованы спектры оптического отражения, пропускания и фотопроводимости образцов тонких пленок ZnO, нанесенных на кварцевых подложках. Определены положение ширины запрещенной зоны ZnO в зависимости от условий нанесения и легирующей примеси. Показано, что с ростом концентрации алюминия в ZnO проводимость пленок увеличивается, запрещенная зона смещается в высокоэнергетическую область спектра. Добавление в распылительную газовую смесь избыточного кислорода, уменьшает ширину запрещенной зоны, приближая ее положение к объемным монокристаллам ZnO. Повышение температуры подложек в процессе нанесения, также как отжиг пленок ZnO приводит к более резкому краю поглощения, что свидетельствует о повышении качества пленок.

## PROPERTIES OF ZNO AND ZNO:AL FILMS AS TRANSPARENT CONDUCTIVE ELECTRODES

E.A. KHAKHLOV, A.G. VOINILOVICH, A.G. SMIRNOV

### Abstract

ZnO and ZnO doped by Al were obtained on quartz substrates by ion beam sputtering. The investigations of its optical properties were carried out. Films of ZnO and ZnO doped by Al showed optical homogeneity and transparency in visible range of spectra. The shift of absorption edge to a shorter wavelength range is observed for Al doped samples. It could be explained by effect of Burstein-Moss. The correlation of electrical conductivity and absorption edge position is discussed.

### Литература

1. *J.Perkins* // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. Vol.666. P.F1.6.1-F1.6.12.
2. *C.G.Granqvist, A.Hultaker* // *Thin Solid Films.* 2002. Vol.411. P.1.
3. *P. J. Kelly, Y. Zhou* // *J. Vac. Sci. Technol.* 2006. Vol.24. Is.5. P.1782.
4. *C.May, J.Strumpfel, D.Schulze* // 43 Conf. SVC Proc. 2000. P.137.
5. *S.Ishibash, Y.Higuchi, Y.Ota, K.Nakamura* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1990. Vol.8. Is.3. P.1403.
6. *J.Strumpfel, C. May* // *Vacuum.* 2000. Vol.59. Is. 2-3. P.500.
7. *C.Guillen, J.Herrero* // *Thin Solid Films.* 2006. Vol.515. Is.2. P.640.
8. *B. Szyzka* // *Thin Solid Films.* 1999. Vol.351. Is.1-2. P.164.
9. *H. Sato, T. Minami, S. Takata* // *Thin Solid Films.* 1992. Vol.220. Is.1-2. P.327.
10. *S.-M. Park, T.Ikegami, K.Ebita* // *Jap. J. Appl. Phys.* 2006. Vol.45. N 10B. P.8453.
11. *H.-C. Pan, M.-H. Shiao, C.-Y. Su, C.-N. Hsiao* // *J. Vac. Sci. Technol.* 2005. Vol.23. Is.4. P.1187.
12. *E.Fortunato et.al.* // *Surface and Coating Technology.* 2004. Vol.180-181. P.20.
13. *Y.Han, D.Kim, J.-S. Cho, S.-K. Koh* // *Thin Solid Films.* 2005. Vol.473. Is.2. P.218.
14. *J.-Y. Hwang, C.-R. Cho, S.-A Lee, S.-Y. Jeong* // *Journal of the Korean Physical Society.* 2005. Vol.47. P.288.