

УДК 535.37

ISSN 1729-4428

В.Б. Залесский<sup>1</sup>, Т.Р. Леонова<sup>1</sup>, О.В. Гончарова<sup>2</sup>, И.А. Викторов<sup>3</sup>,  
В.Ф. Гременок<sup>3</sup>, Е.П. Зарецкая<sup>3</sup>

## Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик

<sup>1</sup>Институт электроники НАН Беларуси, 220090, Минск, Логойский тракт, 22; E-mail: [Zaleski@inel.bas-net.by](mailto:Zaleski@inel.bas-net.by)

<sup>2</sup>Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072, Минск, просп. Ф. Скорины, 70;

E-mail: [Olga.Goncharova@imaph.bas-net.by](mailto:Olga.Goncharova@imaph.bas-net.by)

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. П. Бровки, 17;

E-mail: [gremenok@ifftp.bas-net.by](mailto:gremenok@ifftp.bas-net.by)

Разработана технология получения нелегированных кристаллических пленок оксида цинка, обеспечивающая возможность целенаправленного изменения их электрического сопротивления в пределах  $\rho = 3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^7$  Ом·см. Изучена взаимосвязь электрических характеристик ZnO-слоев с параметрами процесса их нанесения и определены условия формирования высокоомных i-ZnO- и низкоомных n-ZnO-пленок с заданными значениями электрического сопротивления. Установлено, что доминирующим фактором, определяющим величину проводимости пленок ZnO является изменение концентрации свободных носителей, контролируемое кислородными вакансиями. С целью выбора оптимальных режимов формирования высокопрозрачных покрытий с заданной величиной проводимости изучены особенности микроструктуры и спектральных свойств (спектров краевого поглощения и пропускания в области прозрачности) n-ZnO-пленок, осажденных специальными методами реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргона с кислородом (10% Ar, 90% O<sub>2</sub>) при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст. Показано, что разработанный метод дискретного формирования ZnO-пленок на аморфных подложках обеспечивает изготовление кристаллических структур стехиометрического состава с высокой плотностью упаковки и пространственной ориентацией кристаллитов в направлении [002]. Установлено, что даже в случае n-ZnO-пленок с  $\rho = 3 \times 10^{-3}$  Ом·см особенности микроструктуры обуславливают высокую величину пропускания покрытий. Показана возможность формирования двухслойных структур n-ZnO/i-ZnO, перспективных для снижения себестоимости солнечных элементов при их серийном производстве.

**Ключевые слова:** оксид цинка, реактивное магнетронное распыление, цинковая мишень, среда аргона с кислородом, электрическое сопротивление, кристаллические ориентированные пленки, высокопрозрачные электрические контакты и буферные слои, тонкопленочные солнечные элементы.

*Статья поступила до редакції 19.09.2004; прийнята до друку 24.11.2004.*

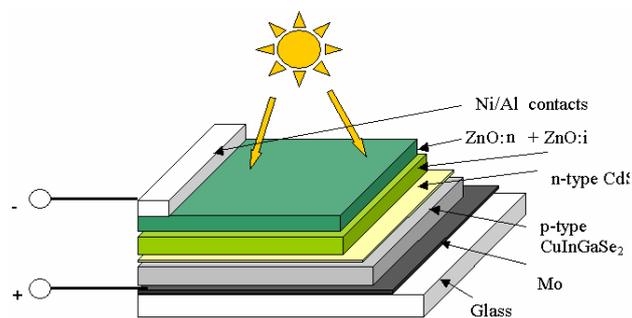
## Введение

В связи с разработкой миниатюрных источников (лазерных и люминесцентных), детекторов и преобразователей излучения видимого диапазона длин волн возрос интерес к широкозонным кристаллическим средам с высокой концентрацией термо-, фото- и радиационно стабильных оптически активных дефектов (собственных и примесных), обеспечивающих возможность прогнозируемого изменения физических (оптических, электрических) параметров среды, а также её интенсивное свечение при малых объемах и низкоомных источниках

накачки.

В последнее время отмечено возобновление интереса к исследованию свойств структур на основе ZnO-пленочных покрытий, обусловленное их возможным применением в том числе в качестве высокопрозрачных электрических контактов и буферных слоев в тонкопленочных солнечных элементах на основе халькогенитных поглотителей (см., например [1-4] и рис. 1), а также — коротковолновых полупроводниковых диодных излучателей [5]. Интересно также применение p/n-ZnO-структур для разработки тонкопленочных излучателей и поглотителей, при формировании между p/n-ZnO-слоями, или в их объеме

полупроводниковых нанокристаллов соединений  $A_2B_6$  [6].



**Рис. 1.** Конструкция солнечного элемента, разрабатываемого в рамках проекта МНТЦ В-542 с поглощающим фотовольтаическим слоем на основе халькоперитных соединений (например,  $CuInSe_2$  и  $Cu(In,Ga)Se_2$ )

Оксид цинка – один из перспективных широкозонных материалов, характеризующийся возможностью достижения высоких концентраций собственных дефектов: кислородных вакансий и междуузельных атомов цинка, сверхстехиометрического кислорода (вакансий цинка,  $V_{Zn}$ ), обеспечивающих возможность изменения оптических свойств, проводимости среды и интенсивное свечение в “зеленой”, а также люминесценцию в “красной” области спектра [7-10]. Таким образом, развитие технологии получения кристаллических пленочных p/n-ZnO-структур с варьируемой концентрацией собственных дефектов является актуальной задачей при разработке ряда интегрируемых твердотельных оптоэлектронных устройств с прогнозируемыми оптическими и проводящими свойствами. Повышенный интерес к неэпитаксиальным ZnO-пленочным структурам связан также с возможностью их использования в тонкопленочных солнечных элементах на основе соединений  $CuInSe_2$  и  $Cu(In,Ga)Se_2$  в качестве прозрачных проводящих и буферных слоев [1-4].

В противоположность разработанным методам эпитаксиального наращивания ZnO-слоев на ориентирующих кристаллических подложках, технология реактивного магнетронного распыления представляет собой относительно простой, дешевый и высоко-контролируемый метод для осаждения на прозрачных в широком спектральном диапазоне стеклянных подложках кристаллических ZnO-пленочных покрытий высокого оптического качества. Авторами данной работы предпринято исследование ключевых параметров, оказывающих влияние на формирование высокоориентированных n-ZnO-пленок с заданными значениями электрического сопротивления.

С целью изучения условий формирования методами реактивного магнетронного распыления высоко прозрачных специально нелегированных высоко- и низкоомных пленок ZnO для солнечных элементов и разработки щадящих режимов нанесения буферных ZnO-слоев, не оказывающих

деструктирующего воздействия на поверхность поглощающего слоя на основе соединений  $CuInSe_2$  и  $Cu(In,Ga)Se_2$ , в данной работе проведено исследование микроструктурных и оптических свойств партии n-ZnO-пленок с существенно различными значениями электрического сопротивления, осажденных в идентичных технологических условиях на аморфные подложки.

## I. Экспериментальная часть

Исследована партия нелегированных пленок оксида цинка (геометрической толщиной  $h \sim 0,2-0,6$  мкм) с технологически заданной величиной удельного сопротивления  $\rho$  и высокой плотностью упаковки ориентированных кристаллов. Неэпитаксиальные ZnO-пленки формировались методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргона с кислородом (10 % Ar, 90 %  $O_2$ ) при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст. и различных технологических параметрах. Разработанные тонкопленочные ZnO-покрытия отличаются относительной простотой и высокой воспроизводимостью изготовления в условиях технологического контроля параметров удельного сопротивления в пределах  $\rho = 3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^7$  Ом·см.

Изучение взаимосвязи электрических характеристик слоев ZnO с параметрами процесса их нанесения проводилось методами непосредственного измерения величины удельного сопротивления  $\rho$  при комнатной температуре (300 К), путем формирования низкоомных “точечных” контактов в плоскости покрытий.

Контроль воспроизведения стехиометрического состава в ZnO-пленках осуществлялся по измерениям интенсивности поглощения (оптической плотности) пленочных образцов в спектральной области краевого поглощения, а также в области прозрачности номинально чистых ZnO-кристаллов. Анализ элементного состава распределения кислорода и цинка по толщине ZnO-пленок проводился методами сканирующей Оже-спектроскопии.

Структурные и морфологические свойства серии ZnO-покрытий с существенно различными значениями удельной проводимости  $\rho$ , включая распределение кристаллов по поверхности и объему образцов, определялись методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Исследования фазового состава и структурных характеристик ZnO-пленок проводились на установке ДРОН-3М ( $CuK\alpha$  излучение,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором в диапазоне  $2\theta = 10 - 90^\circ$ . Идентификация фазового состава пленок проводилась методом сравнения экспериментально установленных межплоскостных расстояний с данными (Joint Committee on Powder Diffraction Standard – JCPDS, ZnO Card No. 067848). Морфология поверхности изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (SEM S-800,

Nitachi, Япония).

Спектры пропускания ZnO-пленок исследовались в диапазоне длин волн 0,19-3,00 мкм на спектрофотометре Cary-500 Scan (UV-Vis-NiR Spectrometer, Varian, США).

## II. Результаты и их обсуждение

Разработаны “мягкие” щадящие режимы нанесения тонких *i*-ZnO покрытий — буферных слоев, не оказывающие деструктирующего воздействия на поверхность поглощающего слоя. Путем оптимизации параметров технологического процесса наряду с высокоомными пленками *i*-ZnO получены пленки преднамеренно легированного *n*-ZnO с величиной пропускания более 90% в видимой и ближней ИК области спектра и удельным сопротивлением вплоть до  $3 \times 10^{-4}$  Ом·см, перспективные для применения в качестве прозрачных проводящих электродов.

Таблица

Номер образца	Геометрическая толщина, <i>h</i> (мкм)	ТЭДС, $\alpha_{cp}$ (мкВ/К)	Удельное сопротивление, $\rho$ (Ом·см)
№ 55	~0,3	~ 95	6,5
№ 54	~0,45	144	1,9
№ 64	0,63	107	0,13
№ 53	0,46	68	$3,4 \times 10^{-3}$
№ 63*	0,64	67	$2,5 \times 10^{-3}$

(\*) Для образца № 63:  $\mu = 18 \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ ;  $n = 1,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Изучение взаимосвязи электрических характеристик слоев ZnO с параметрами процесса их нанесения позволило определить условия формирования пленок с воспроизводимыми значениями удельного электрического сопротивления в пределах  $\rho = 3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^7$  Ом·см. Установлено, что доминирующим фактором, определяющим величину проводимости пленок ZnO является изменение концентрации свободных носителей, контролируемое кислородными вакансиями.

Исходя из результатов измерений величины удельного сопротивления партии ZnO-пленок (см. таблицу), *n*-ZnO-покрытия разной заданной величины проводимости были выбраны как образцы для аттестации структурно-фазового состава и оптических свойств. Влияние микроструктурного фактора (фазового состава, плотности упаковки и пространственной ориентации ZnO-кристаллов) на величину оптического пропускания покрытий в области прозрачности устанавливалось методом сравнения спектральных характеристик номинально чистых ZnO-покрытий с существенно различными характеристиками удельного сопротивления.

Установлена изотропная морфология

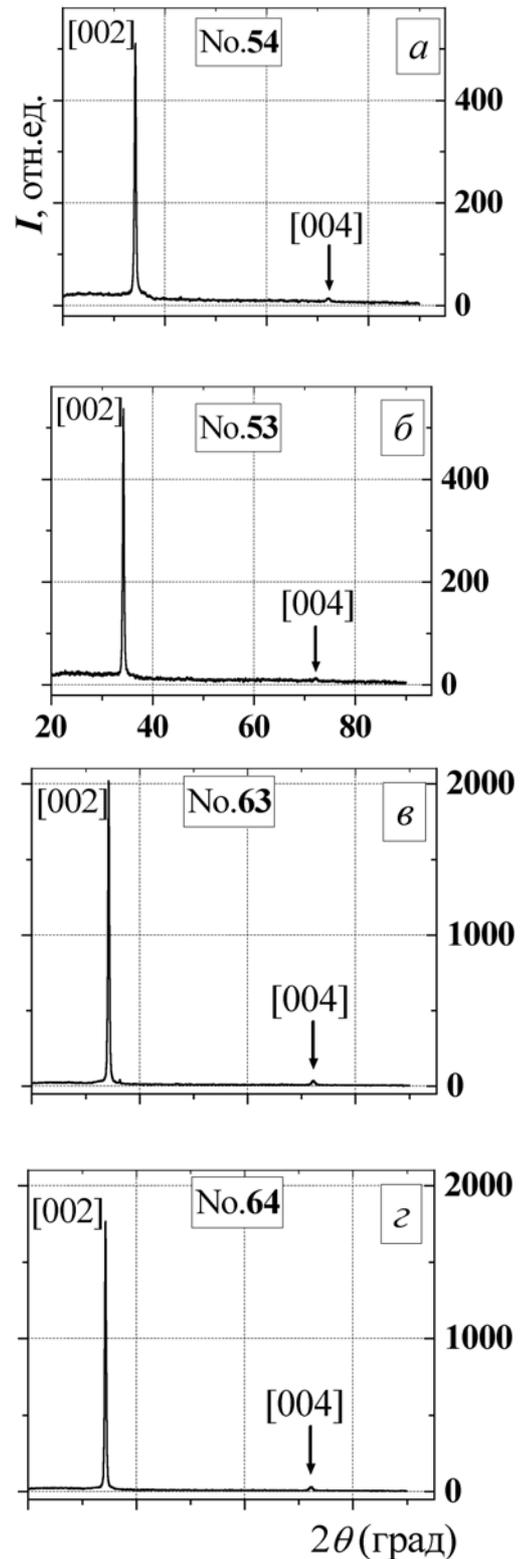


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ZnO-пленок № 54 (а), 53 (б), 63 (в) и 64 (г), соответственно (см. таблицу образцов)

микроструктуры и односторонняя преимущественная ориентация пленкообразующих ZnO-кристаллов по отношению к плоскости подложки. Оцененный для ZnO-пленок средний размер кристаллов *d* составляет ~60–70 нм не зависимо от величины проводимости

покрытий. Когерентная упорядоченность направления роста кристаллитов (рис. 2–3) для n-ZnO-покрытий разной величины проводимости указывают на высокую кристалличность неэпитаксиальных пленочных структур. Согласно данным рентгеновского фазового анализа, приведенным на рис. 2, установлено, что i-ZnO- и n-ZnO-пленки являются поликристаллическими и кристаллизуются в гексагональной структуре с преимущественной ориентацией в направлении [002]. На дифрактограммах n-ZnO-пленок наблюдаются рефлексы от плоскости (002) первого и второго порядка отражений (004) при  $2\theta = 34,34^\circ$  и  $2\theta = 72,41^\circ$  соответственно. Угловое положение обоих пиков хорошо согласуется с табличными JCPDS-ZnO-данными для номинально чистого оксида цинка. Аналогичная ситуация характерна и для неактивированных i-ZnO-пленок.

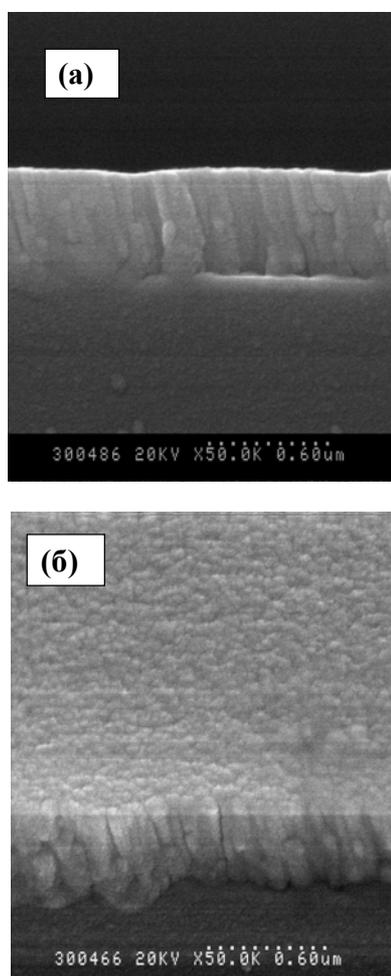


Рис. 3. Фотографии микрорельефа ( $\times 50000$ ) вертикальных сечений (а) и поверхности (б) ZnO-пленки № 64 (см. таблицу образцов)

Данные рентгенофазового анализа коррелируют с результатами электронной микроскопии рельефа поверхности и поперечного скола (рис. 3) ZnO-образца № 64 (см. таблицу образцов). Как видно из рис. 3, плотноупакованные кристаллические ZnO-

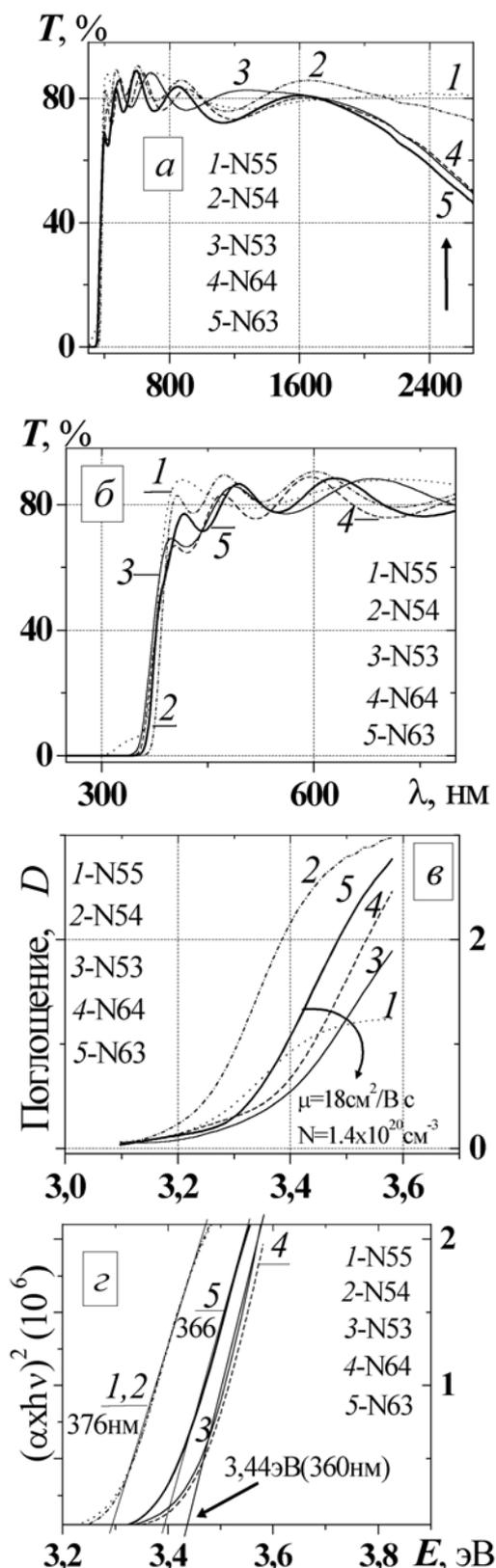


Рис. 4. Спектры длинноволнового (а) и краевого УФ-пропускания (б), а также спектры краевого поглощения  $\alpha \times h$  (в), зависимости  $(\alpha \times h\nu)^2$  (г) и оцененные величины края поглощения  $E_g$  партии ZnO-пленок (см. таблицу образцов)

структуры характеризуются самоорганизацией

кристаллов в слое, параллельные плоскости подложки (рис. 3, а), а также относительно невысокой величиной шероховатости поверхности (рис. 3, б). Фотографии микрорельефа поверхности и поперечного скола исследованных образцов, а также данные их рентгенофазового анализа подтверждают факт высокого оптического качества кристаллических ZnO-пленок и воспроизводимости их структуры не зависимо от величины проводимости.

Типичные спектры пропускания, измеренные при 300 К для ZnO-пленок толщиной  $h \sim 4,5\text{--}6,4$  мкм, характеризуются наличием широкой полосы поглощения в спектральной области  $\sim 2400$  нм (рис. 4, а), высокой величиной пропускания ( $\sim 90\%$ ) в области 400-1600 нм (рис. 4, а,б), а также сдвигом края поглощения в коротковолновую область спектра (рис. 4, в,г), коррелирующим с увеличением поглощения в ИК-области.

## Заключение

Из результатов эксперимента по изучению электрических, микроструктурных и спектральных свойств экспериментальных образцов следует, что разработанная технология последовательного осаждения на аморфных подложках ZnO-пленок методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргона с кислородом (10% Ar, 90% O<sub>2</sub>) при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст. и различных технологических параметрах допускает изготовление высокоупорядоченных кристаллических структур с прогнозируемыми воспроизводимыми значениями величины удельного сопротивления в диапазоне пределах  $\rho = 3 \times 10^4\text{--}1 \times 10^7$  Ом·см. Используя тот факт, что при изменении параметров разработанного процесса нанесения пленок ZnO их электрическое сопротивление изменяется в столь широком диапазоне, определены условия формирования в едином технологическом цикле двухслойных структур *n-ZnO/i-ZnO*, что имеет значение для снижения себестоимости солнечных элементов при их серийном производстве. Предложенные *n-ZnO*-структуры перспективны также для разработки нового класса миниатюрных оптоэлектронных устройств – высокоэффективных транзисторов и излучателей. В связи с чем, целесообразно также отметить следующие характеристики изученных пленочных структур.

Изолирующие буферные слои на основе *i-ZnO*-пленок с плотной упаковкой кристаллитов являются высокоомными ( $\rho = 1 \times 10^7$  Ом·см), а проводящие *n-ZnO*-слои характеризуются подвижностью носителей  $\sim 18$  см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>, характерной для кристаллических

пленочных покрытий высокого оптического качества [11]. Однородность тэдс по площади хорошая. Концентрация носителей составила  $n = 1,4 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

ZnO-пленки являются поликристаллическими и кристаллизуются в гексагональной структуре с преимущественной ориентацией в направлении [002]. ZnO-покрытия с существенно различными значениями удельного сопротивления  $\rho$  характеризуются самоорганизацией кристаллов диаметром  $d \sim 60\text{--}70$  нм в слое, параллельные плоскости подложки, и высокой прозрачностью ( $\sim 90\%$ ) в широком спектральном диапазоне длин волн. С уменьшением удельного сопротивления  $\rho$ , в спектрах краевого поглощения покрытий наблюдается коротковолновый сдвиг края поглощения, коррелирующий с увеличением интенсивности полосы поглощения в области  $\sim 2000\text{--}2600$  нм. Установленная закономерность изменения спектральных свойств ZnO-покрытий в зависимости от величины удельного сопротивления  $\rho$ , может быть объяснена повышением концентрации кислородных вакансий. Таким образом, концентрация кислородных вакансий является доминирующим фактором, определяющим концентрации свободных носителей и величину проводимости разработанных ZnO-покрытий.

Отметим также, что исследованные в данной работе кристаллические *n-ZnO*-пленки и сформированные на их основе двухслойные структуры *n-ZnO/p-ZnO* могут найти применение при разработке интегрируемых транзисторов, а также излучателей перестраиваемых в сине-зелено-красной области спектра (450-700 нм) [12-15]. Причем, в излучателях на основе пленочных структур все компоненты рабочего элемента — излучательный слой и *p/n*-компоненты могут быть выполнены в рамках одного технологического процесса, в том числе с использованием 3–80 нм слоев с полупроводниковыми нанокристаллами [12, 14-16] или наноструктур LiF/CaF<sub>2</sub> [12, 13]. Предложенные неэпитаксиальные *n-ZnO*- и *p-ZnO*-слои, по-видимому, могут использоваться и в качестве высокопрозрачных транзисторов для изготовления нового типа высокоэффективных солнечных элементов с поглощательным слоем на основе наноструктурированного кристаллического LiF-слоя с развитой системой поверхности и внесенных в его объем или сформированных на его поверхности в виде тонкопленочного покрытия CdS или/и CdSe нанокристаллов диаметром 3-20 нм [6].

Работа поддержана проектом МНТЦ В-542.

- [2] V.F. Gremenok, I.V. Bodnar, R.W. Martin, M.V. Yakushev, I. Martil, F.L. Martinez, E.P. Zaretskaya, I.A. Victorov, O.V. Ermakov, C.A. Faunce, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, *Proceed. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow*, pp. 763-766, (2001).
- [3] V.F. Gremenok, R.W. Martin, I.V. Bodnar, M.V. Yakushev, W. Schmitz, K. Bente, I. Martil, F.L. Martinez, E.P. Zaretskaya, I.A. Victorov, O.V. Ermakov, C.A. Faunce, R.D. Pilkington, A.E. Hill and R.D. Tomlinson, *Thin Solid Films*, **394**(1-2), pp. 23-28, (2001).
- [4] E.P. Zaretskaya, V.F. Gremenok, V.B. Zalesski, R.W. Martin, V.A. Ivanov, I.A. Victorov, M.V. Yakushev, O.V. Ermakov and F.V. Kurdesau, // *Solid State Phenomena*, 80-81, pp. 287-292, (2001).
- [5] Y. Segawa, H.D. Sun, T. Makino, M. Kawasaki, H. Koinuma // *Phys. Stat. Sol. (a)* **192**(1), pp. 14-20, (2002).
- [6] O.V. Goncharova, V.S. Kalinov, A.P. Voitovich. In: *Abstr 5th European Conf. on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (Prague, Czech Republic, Sept.1-5, 2003)* 208 p.
- [7] O. Agyeman, C.-N. Xu, W. Shi, X.-G. Zheng and M. Suzuki // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** pp. 666-669, (2002).
- [8] M. Koyano, P. Quoc Bao, Le thi Thanh Binh, Le Hong Ha, N. Ngoc Long, and S. Katayama // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **193**(1), pp. 125-131, (2002).
- [9] D.C. Look, R.L. Jones, J.R. Sizelove, N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **195**(1) pp. 171-177, (2003).
- [10] М.Б. Котляревский, А.Н. Георгобиани, И.В. Рогозин, А.В. Мараховский // *ЖПТС*, **70** сс. 86-89, (2003).
- [11] A. H. Jayatissa // *Semicond. Sci. Technol.* **18** L27—L30, (2003).
- [12] O.V. Goncharova, V.S. Kalinov, A.P. Voitovich. In: *Abstr. Intern. Conf. on Luminescence and Opt. Spectroscopy of Condensed Matter (Budapest, Hungary, August 24-29, 2002)* 68, 69
- [13] А.П. Войтович, О.В. Гончарова, В.С. Калинов, А.П. Ступак // *ЖПТС*, **70**(1) сс. 116-123, (2003).
- [14] О.В. Гончарова. В кн.: *"Новые материалы для тонкопленочных функциональных элементов электронной техники"*, под ред. В.А. Лабунова, Минск сс. 99-172, (1994).
- [15] А.П. Voitovich, O.V. Goncharova. In: *"Physics, chemistry, and application of nanostructures"*, V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, eds. World Scientific, Singapore, NJ, London, Hong Kong pp. 25-33, (1997).
- [16] О.В. Гончарова, А.В. Демин. *Способ получения фоточувствительных, резистивных и оптически нелинейных тонкопленочных гетероструктур на основе полупроводниковых и диэлектрических материалов*, патент России No.2089656 (1997).

V.B. Zalesski<sup>1</sup>, T.R. Leonova<sup>1</sup>, O.V. Goncharova<sup>2</sup>, I.A. Victorov<sup>3</sup>,  
V.F. Gremenok<sup>3</sup>, E.P. Zaretskaya<sup>3</sup>

## Investigation of Electrical and Optical Characteristics of Zinc Oxide Thin Films Formed by Reactive Magnetron Sputtering

<sup>1</sup>*Institute of Electronics, National Academy of Sciences of Belarus, 22 Logoisky tract., 220090 Minsk, Belarus; \*e-mail: [zaleski@inel.bas-net.by](mailto:zaleski@inel.bas-net.by);*

<sup>2</sup>*Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 F. Skorina Ave., 220072 Minsk, Belarus; E-mail: [Olga.Goncharova@imaph.bas-net.by](mailto:Olga.Goncharova@imaph.bas-net.by)*

<sup>3</sup>*Institute of Solid-State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 17 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus; \*e-mail: [gremenok@iftip.bas-net.by](mailto:gremenok@iftip.bas-net.by)*

In this article we present the results of development of non-epitaxially grown i-ZnO- or/and n-ZnO-films for preparation of high-transparent electrical contact and buffer layers of CuInSe<sub>2</sub>- and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. Non-doped zinc oxide films were prepared on glass substrates by the reactive magnetron sputtering of nominally-pure Zn-targets in argon-oxygen atmosphere. Electrical, structural and optical properties of a series of ZnO-films containing various amounts of oxygen vacancies have been studied with reference to the optimal technological parameters put forward for ZnO-films with definite magnitude of electrical resistivity  $\rho$ . UV--visible absorption spectra, X-ray diffraction, and Hall effect measurements were carried out. Results show that ZnO-films prepared by this method are preferentially oriented with the c-axis perpendicular to the substrate surface. The results of Hall effect measurements show that n-type conducting ZnO-films with electron concentrations as high as  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  were obtained by this method. The electrical resistivity parameter of elaborated ZnO-films was found to be technologically controlled in the region  $\rho = 3 \times 10^{-4} \text{—} 1 \times 10^7 \text{ Ohm-cm}$  as well as their high transmission was detected to be the result of the structure. Formation of densely-packed high-oriented crystalline ZnO-films with definite  $\rho$  at appropriate growth conditions is observed. Possible growth mechanism responsible for the formation of i-ZnO- or/and n-ZnO-films with definite  $\rho$  is discussed.