

PACS numbers: 68.55.Ln, 68.55.Nq, 73.61.Ga, 78.20.Ci, 78.66.Hf, 81.15.Rs, 81.40.Rs

Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок ZnO:Al

С. Л. Хрипко

*Класичний приватний університет,
вул. Жуковського, 70^б,
69002 Запоріжжя, Україна*

Вивчалися структурні, електричні та оптичні властивості плівок ZnO:Al, виготовлених методом пульверизації. Наведено результати впливу температури осадження плівок на поверхневий опір плівок. Встановлено, що плівки, леговані алюмінієм, мають переважно структуру з орієнтацією (002), а також зниження рівня кристалічності плівок із збільшенням концентрації алюмінію від 1,5 ат.% до 4,5 ат.%. Діаметер зерен становить близько 21–28 нм. Ширина забороненої зони за даними розрахунків складає 3,28–3,34 еВ. Оптичне пропускання плівок досить високе; у видимій та інфрачервоній ділянках воно складає 90–96%.

Structural, electrical, and optical properties of ZnO:Al films fabricated by the spraying method are studied. The results of influence of films deposition temperature on their surface resistance are presented. As revealed, the films alloyed with aluminium mainly possess a structure of (002) orientation. Level of films crystallinity decreases with the increase of aluminium concentration from 1.5 at.% to 4.5 at.%. The grains diameter is about 21–28 nm. According to calculation data, forbidden-band width is 3.28–3.34 eV. Optical transmission of films is high enough and makes 90–96% in visible and infra-red ranges.

Изучались структурные, электрические и оптические свойства пленок ZnO:Al, изготовленных методом пульверизации. Приведены результаты влияния температуры осаждения пленок на их поверхностное сопротивление. Установлено, что пленки, легированные алюминием, преимущественно имеют структуру с ориентацией (002), а также снижение уровня кристалличности пленок с увеличением концентрации алюминия от 1,5 ат.% до 4,5 ат.%. Диаметр зерен составил около 21–28 нм. Ширина запрещенной зоны по данным расчетов составляет 3,28–3,34 эВ. Оптическое пропускание пленок достаточно высокое и составляет 90–96% в видимом и инфракрасном участках.

Ключові слова: ZnO:Al, поверхневий опір, оптичні властивості, метода

пульверизації, критерій якості.

(Отримано 21 квітня 2009 р.)

1. ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) — прямозонний напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,37 еВ при кімнатній температурі, має широке використання в електроніці та оптоелектроніці [1, 2]. Тонкі прозорі плівки ZnO застосовуються у сонячних елементах [3–9], акустичних приладах [10], тонкоплівкових транзисторах [11–13], мікрорезонаторах [14], світловипромінних приладах [15], газових сенсорах [16], ультрафіолетових детекторах [17] тощо. Властивості плівок оксиду цинку залежать від метод та умов їх синтези.

Значна частина публікацій свідчить про переваги методи пульверизації для створення якісних плівок через використання нескладного технічного обладнання, простоту у керуванні технологічним процесом, здатність до оброблення підкладок з великою площею, значну швидкість нанесення покриття, застосування безвакуумних технологій [18, 19]. Прозорі провідні плівки ZnO одержані методом пульверизації мають значення поверхневого опору в межах $(2,2-10) \cdot 10^5$ Ом/м [20].

Мета роботи полягає у дослідженні структурних, електричних та оптичних властивостей плівок ZnO:Al, виготовлених методом пульверизації.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Виготовлення плівок ZnO:Al здійснювалось за допомогою лабораторного пристрою пульверизації, блок-схема якого наведена на рис. 1. Пристрій складається з трьох головних елементів: системи пульверизації, система підігріву і системи вентиляції. До системи пульверизації належать: компресор (7), ротаметер (8), руроводи, місткість для подавання розчину (9), розпорошувач (6), система пересування розпорошувача. До системи підігріву належать: пластина (5), реакційна камера з кварцу (4), нагрівник (1), термопара хромель-алюмелева (2), цифровий вольтметр (3). Пристрій розташований у шафі з витяжною вентиляцією.

Головні параметри процесу осадження плівок наступні: точність вимірювання температури становила не гірше $\pm 5\%$; швидкість потоку розчину під час пульверизації підтримувалась на рівні 7–10 мл/хв.; віддаль від сопла розпорошувача до поверхні пластини була встановлена експериментальним шляхом 23 см; діаметр отвору сопла, з якого розпорошується розчин не перевищував 0,5 мм. Повітря використовувалось як газ-носії і подавалося за допомогою компре-

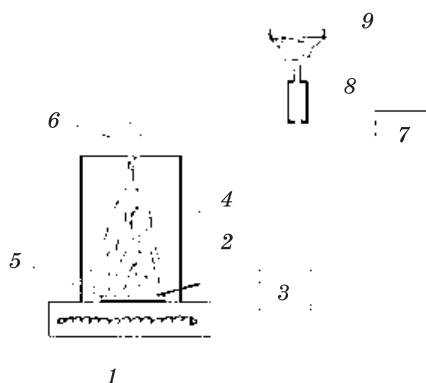


Рис. 1. Блок-схема обладнання для утворення плівок методом пульверизації.

сора переривчасто 3–4 с для запобігання охолодження поверхні пластини. Процес пульверизації тривав протягом 3–4 хв. при разовому розпорошенні протягом 5–7 с. Компресор підтримував тиск повітря близько 5 кПа. Осадження плівок відбувалось на поверхню скляних (4 см×4 см) та кремнієвих (Ш 76 мм) пластин. Для утворення плівок ZnO використовувався розчин 0,15 М ацетату цинку $Zn(CH_3CO_2)_2$ з сумішшю ізопропілового спирту та дистильованої води.

Спектри пропускання плівок реєструвалися за допомогою спектрофотометра Hitachi U-4100 UV-VIS-NIR. Дослідження структури плівок виконувалось з використанням Рентгенового дифрактометра Bruker D8 Advance за кімнатної температури, з монохроматором CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Режим роботи пришвидшувача був 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір (R_s) плівок вимірювали за допомогою чотирозондової методи з використанням приладу ИУС-3. Товщина (d) плівок ZnO вимірювалася за допомогою профілографа-профілометра Tencor P-10.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза дифрактограм зразків легованих алюмінієм плівок ZnO (рис.1) свідчить про зростання інтенсивностей орієнтацій (002) та (101) і зниження інтенсивності орієнтації (100) при концентраціях від 1,5 ат.% до 4,5 ат.%. При досягненні концентрації алюмінію 4,5 ат.%, інтенсивності піків (100), (002) та (101) практично вирівнюються, що свідчить про зниження рівня кристалічності плівок ZnO із збільшенням концентрації алюмінію. Дані, які були одержані в роботах [21–23], свідчать про переважну орієнтацію (002).

Низький електричний опір плівок ZnO:Al пов'язаний з високою концентрацією електронів і нестехіометрією складу [24]. Алюміній належить до третьої групи Періодичної таблиці елементів, його

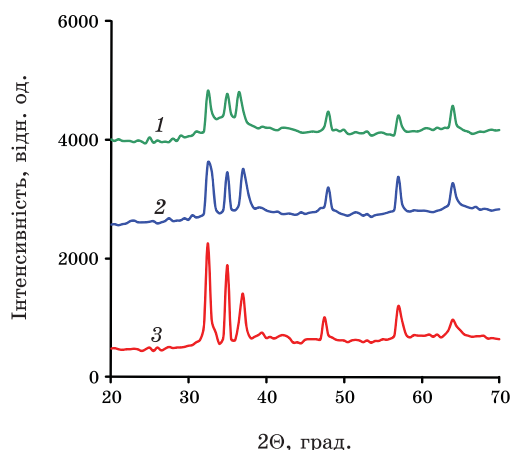


Рис. 1. Рентгенові дифрактограми тонких плівок ZnO:Al, одержаних за температури підкладок 450°C: 1 — [Al]/[Zn] = 4,5 ат.%; 2 — [Al]/[Zn] = 3,0 ат.%; 3 — [Al]/[Zn] = 1,5 ат.%.

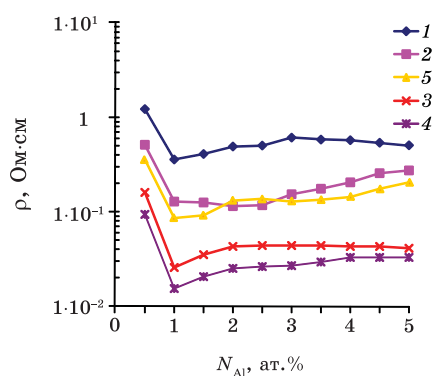


Рис. 2. Залежності питомого опору плівок ZnO:Al від концентрації алюмінію за різних температур: 1 — 400°C; 2 — 450°C; 3 — 500°C, 4 — 550°C; 5 — 600°C.

атоми заміщують атоми Zn^{+2} і діють як донори [25]. Вимірювання підтвердили, що виготовлені плівки мають провідність *n*-типу. Ефективність легування, за даними [26], досягається коли йонні радіуси легувальної домішки дорівнюють або менші ніж йонний радіус Zn^{+2} . В нашому випадку йонні радіуси Zn^{+2} та Al^{+3} складають 0,083 нм та 0,053 нм відповідно [27].

На рисунку 2 зображені залежності питомого опору плівок ZnO:Al завтовшки 400 нм, осаджених при температурах 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C та рівнях легування від 0,5 ат.% до 5 ат.%. Значення питомого опору плівок AZO знаходяться в межах

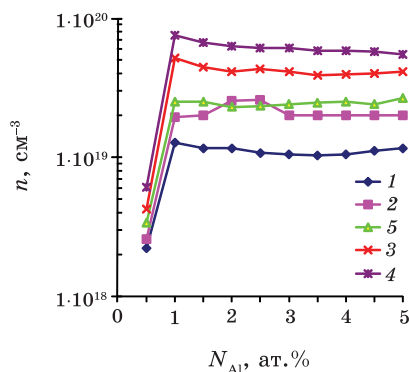


Рис. 3. Залежності концентрації носіїв у плівках ZnO:Al від концентрації алюмінію за різних температур: 1 — 400°C; 2 — 450°C; 3 — 500°C; 4 — 550°C; 5 — 600°C.

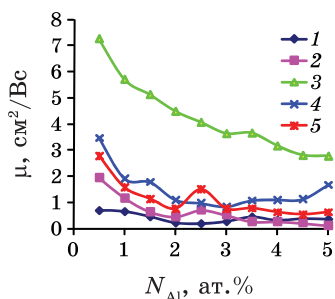


Рис. 4. Залежності Голлової рухливості у плівках ZnO:Al від концентрації алюмінію за різних температур: 1 — 400°C; 2 — 450°C; 3 — 500°C; 4 — 550°C; 5 — 600°C.

1,5 Ом·см–1,7·10⁻² Ом·см. Найменші значення питомого опору мають плівки, які були виготовлені при температурі 550°C та концентрації алюмінію 1%.

На рисунку 3 та рисунку 4 відповідно наведені залежності концентрації електронів та рухливості, з яких можна бачити, що кількість носіїв заряду впливає не тільки на питомий опір, але й на рухливість. Леговані алюмінієм плівки мають менший розмір кристалітів ($\delta = 21\text{--}28$ нм), ніж нелеговані ($\delta = 42$ нм). Це може бути пов'язано з різницею йонних радіусів Zn^{+2} та Al^{+3} , дефектами структури, сегрегацією домішок на межах зерен та локалізацією алюмінію у міжвузловинних станах [28–33].

Спектри оптичного пропускання плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1%, як функція температури підкладки у діапазоні довжин хвиль від 350 нм до 1000 нм зображені на рис. 5. Можна бачити, що пропускання зростає із збільшенням температури.

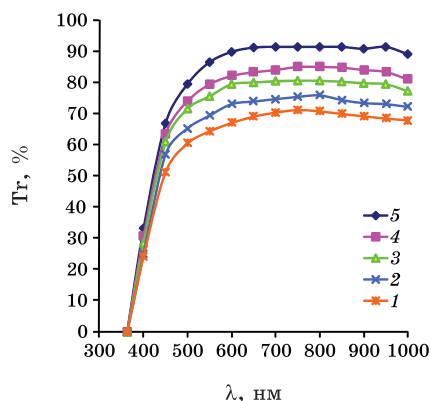


Рис. 5. Залежності оптичного пропускання плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1% за різних температур підкладки: 1 — 400°C; 2 — 450°C; 3 — 500°C; 4 — 550°C; 5 — 600°C.

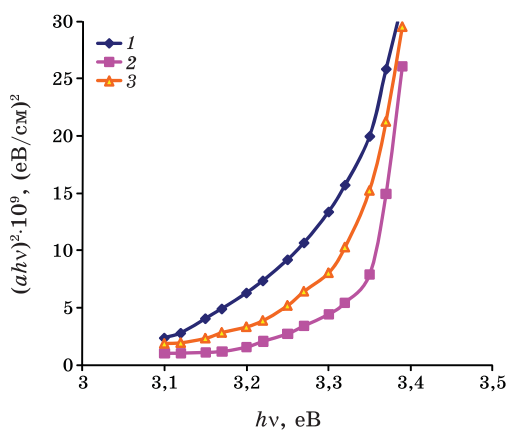


Рис. 6. Залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотону для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1%, виготовлених за температур: 1 — 400°C; 2 — 500°C; 3 — 600°C.

Також нами встановлено, що пропускання зменшується у випадку зростання концентрації алюмінію у плівках. Це пояснюється розсіянням фотонів на дефектах утвореними легувальними домішками, а також вбиранням фотонів вільними носіями [26, 34].

За допомогою виразу $(\alpha h\nu)^{2/n} = C(h\nu - E_g)$, де C — функція, яка залежить від показника заломлення матеріалу, ефективної маси електрону та швидкості променя у вакуумі, можна визначити величину оптичної забороненої зони плівки ZnO:Al. Для плівок ZnO характерні переходи безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності, тому $n = 1$. Величину оптичної ширини забороненої

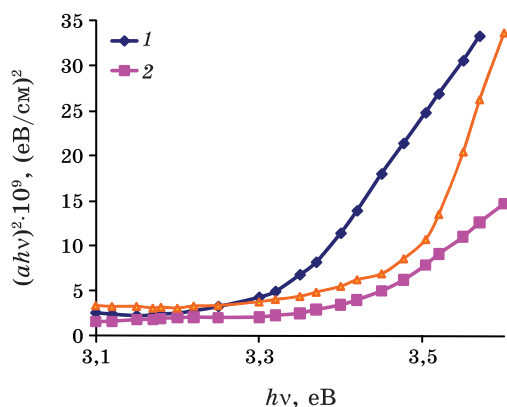


Рис. 7. Залежності $(\alpha hv)^2$ від енергії фотону для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Al, виготовлених за температури підкладки 450°C з концентрацією алюмінію: 1 — 1,5%; 2 — 3,0%; 3 — 4,5%.

ТАБЛИЦЯ 1. Дані про оптичну ширину забороненої зони плівок ZnO:Al.

| $T, ^\circ\text{C}$ | $N_{\text{Al}}, \text{ ат.}\%$ | $E_g, \text{ eV}$ |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| 450 | 1,5 | 3,31 |
| | 3,0 | 3,39 |
| | 4,5 | 3,47 |
| $N_{\text{Al}}, \text{ ат.}\%$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $E_g, \text{ eV}$ |
| 1 | 400 | 3,28 |
| | 500 | 3,32 |
| | 600 | 3,34 |

зони визначають за допомогою екстраполяції прямої до перерізу з віссю енергії фотона. На рисунку 6 та рисунку 7 подані залежності $(\alpha hv)^2$ від hv для плівок ZnO:Al, виготовлених за температур підкладки 400°C , 500°C і 600°C з концентрацією алюмінію 1% та за температури підкладки 450°C з концентрацією алюмінію 1,5%, 3,0% і 4,5% відповідно. Збільшення температури та концентрації алюмінію веде до зростання оптичної ширини забороненої зони (табл. 1). Одержані результати збігаються з даними робіт [35–37].

Для аналізу критерію якості (figure of merit) скористаємося виразом:

$$\Phi_{TC} = T^{10}/R_{\square}.$$

В таблиці 2 зібрано дані про критерій якості для деяких експериментальних зразків.

ТАБЛИЦЯ 2. Значення критерію якості плівок ZnO:Al.

| $T, ^\circ\text{C}$ | $N_{\text{Al}}, \text{ ат.}\%$ | $R_s, \text{ Ом}/\square$ | Tr, % | $\Phi, \text{ Ом}^{-1}$ |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------|-------|-------------------------|
| 400 | 1 | $9,5 \cdot 10^3$ | 71 | $3,25 \cdot 10^{-6}$ |
| 450 | | $3,2 \cdot 10^3$ | 74 | $1,52 \cdot 10^{-5}$ |
| 500 | | $7,50 \cdot 10^2$ | 79 | $1,35 \cdot 10^{-4}$ |
| 550 | | $4,25 \cdot 10^2$ | 82 | $3,23 \cdot 10^{-4}$ |
| 600 | | $2,12 \cdot 10^3$ | 91 | $1,83 \cdot 10^{-4}$ |
| 400 | 1,5 | 10^4 | 74 | $4,92 \cdot 10^{-6}$ |
| 450 | | $3,75 \cdot 10^3$ | 78 | $2,22 \cdot 10^{-5}$ |
| 500 | | $7,50 \cdot 10^2$ | 83 | $2,07 \cdot 10^{-4}$ |
| 550 | | $6,0 \cdot 10^2$ | 88 | $4,64 \cdot 10^{-4}$ |
| 600 | | $3,50 \cdot 10^3$ | 95 | $1,71 \cdot 10^{-4}$ |

4. ВИСНОВКИ

В роботі наведені результати експериментів про електричні, оптичні та структурні властивості легованих плівок оксиду цинку. Встановлено, що плівки леговані алюмінієм мають переважно структуру з (002) орієнтацією, а також зниження рівня кристалічності плівок із збільшенням концентрації алюмінію від 1,5 ат.% до 4,5 ат.%. Діаметер зерен становить близько 21–28 нм. Ширина забороненої зони за даними розрахунків складає 3,31–3,47 еВ. Вимірювання оптичних параметрів виявили, що плівки мають пропускання в межах 85–92% у видимій та інфрачервоній ділянках.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Sucheа, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, and G. Kiriakis, *Review on Advanced Materials Science*, **10**: 335 (2005).
2. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films* (Bristol, UK–Philadelphia: Institute of Physics Publishing: 1995).
3. К. Чопра, С. Дас, *Тонкопленочные солнечные элементы* (Москва: Мир: 1986).
4. O. Zhang, T. P. Chou, S. A. Jenekhe, and G. Cao, *Angewandte Chemie Edition*, **47**: 2402 (2008).
5. A. M. Piero, P. Ravirajan, K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. D. C. Bradley, J. Nelson, and J. R. Durrant, *J. of Materials Chemistry*, **16**: 2088 (2006).
6. U. Manna, J. Yoo, S. K. Dhungel, M. Gowtham, K. Kim, and J. Yi, *J. of the Korean Physical Society*, **46**, No. 6: 1378 (2005).
7. С. Е. Никитин, Ю. А. Николаев, И. К. Полушина, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Е. И. Теруков, *Физика и техника полупроводников*, **37**, № 11: 1329 (2003).
8. В. Б. Залесский, Т. Р. Леонова, О. В. Гончарова, И. А. Викторов, В. Ф. Гремешник, Е. П. Зарецкая, *Физика і хімія твердого тіла*, **6**, № 1: 44 (2005).
9. Ю. А. Николаев, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Е. И. Теруков, W. Fuhs, и A. Froitz-

- heim, *Фізика і техніка напівпровідників*, **36**, № 9: 1128 (2002).
10. W. Walter, S.-Y. Chu, Y.-D. Juang, and S.-J. Wu, *Materials Letters*, **57**, No. 4: 998 (2002).
 11. F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.*, **94**, No. 12: 7768 (2003).
 12. E. M. C. Fortunato, P. M. C. Barquinha, A. C. M. Pimentel, A. M. F. Goncales, A. J. S. Marques, L. M. N. Pereira, and R. F. P. Martins, *Fully Transparent ZnO Thin-Film Transistor Produced at Room Temperature*, **17**, No. 5: 590 (2005).
 13. R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 5: 733 (2003).
 14. А. Н. Грузинцев, В. Т. Волков, С. В. Дубровин, М. А. Князев, Е. Е. Якимов, *ФТП*, **38**, No. 12: 1473 (2004).
 15. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Webber, R. Russo, and P. Yang, *Science*, **292**: 1897 (2001).
 16. C. Liewhirman and S. Phanichphant, *Sensors*, **7**: 185 (2007).
 17. В. А. Кривченко, Д. Б. Лопаев, П. В. Пащенко, В. Г. Пирогов, А. Т. Рахимов, Н. В. Суетин, А. С. Трифонов, *ФТП*, **78**, No. 8: 107 (2008).
 18. J. De Merchant and M. Cocivera, *Chemistry of Materials*, **7**, No. 9: 1742 (1995).
 20. K. Yoshino, S. Oyama, M. Kato, M. Oshima, M. Yoneta, and T. Ikari, *J. of Physics: Conference Series*, **100**: 1 (2008).
 21. С. Л. Хрипко, Г. К. Жолудев, *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Фізика»*, **21 (60)**, № 1: 139 (2008).
 22. H. Czternastek, *Opto-Electronics Review*, **12**, No. 1: 49 (2004).
 23. D. F. Paraguay, J. Morales, L. W. Estrada, and E. Andrade, *Thin Solid Films*, **366**, No. 1: 16 (1999).
 24. M. Jin, J. Feng, D. Zhang, H. I. Ma, and S. Y. Li, *Thin Solid Films*, **357**, No. 2: 98 (1999).
 25. C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, and X. Gao, *Solid State Communications*, **132**, No. 2: 75 (2004).
 26. T. Y. Ma and S. C. Lee, *J. of Material Science: Materials in Electronics*, **11**, No. 4: 305 (2000).
 27. B. Joseph, P. K. Manoy, and V. K. Vaidyan, *Bull. Mater. Sci.*, **28**, No. 5: 487 (2005).
 28. *Краткая химическая энциклопедия* (Ред. И. Л. Кнунянц) (1967), т. 5.
 29. S. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granquist, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 10: 5117 (1988).
 30. M. N. Islam, B. K. Samantaray, K. L. Chopra, and H. N. Acharya, *Solar Energy Materials and Solar cells*, **29**, No. 1: 27 (1993).
 31. S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, and W.-F. Hseih, *J. of the Crystal Growth*, **287**, No. 1: 78 (2006).
 32. J. H. Lee and B. O. Park, *Materials Sci. Eng.*, **B106**, No. 3: 242 (2004).
 33. M. Benosman, F. Dujardin, J. P. Charles, and B. Benyoucef, *J. of Electron Devices*, **2**: 53 (2003).
 34. P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, B. F. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, *Vacuum*, **64**, No. 3-4: 281 (2002).
 35. J. P. Upadhyay, S. R. Vishwakarma, and H. C. Prasad, *Thin Solid Films*, **169**, No. 2: 195 (1989).
 36. M. Shahjahan, *AVS 55th International Symposium & Exhibition* (Boston, Massachusetts: Paper SE-THP11: 2008).
 37. M. A. Kaid and A. Ashour, *Applied Surface Science*, **253**, No. 6: 3029 (2007).
 38. S. Rahmane, M. S. Aida, A. Chala, H. B. Temam, and A. Djouadi, *Plasma Processes and Polymers*, **4**, No. S1: S356 (2007).