

УДК:537.221:537.221

Б.Т. Бойко, Г.С. Хрипунов, Н.А.Ковтун, А.І.Черніков
**Дослідження електричних та оптичних властивостей
полікристалічних шарів ZnO:In, отриманих методом
реактивного магнетронного розпилення**

*Національний технічний університет «ХПІ» Україна, 61002 Харків, вул. Фрунзе 21
boyko @fmeg.kpi.kharkov.ua
root@fmeg.kpi.kharkov.ua*

У роботі досліджувались оптичні та електричні властивості плівок ZnO:In, отриманих при температурах підкладки від 200 °С до 400 °С шляхом реактивного височастотного магнетронного розпилення металеві мішені Zn:In зі складом 98 ат% Zn і 2 ат% In. Встановлено, що плівки ZnO:In отримані при температурі підкладки 400 °С, мають оптимальні оптичні та електричні параметри: розмір питомого електроопору плівок товщиною 1400 нм складає $18 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при прозорості у видимій частині спектра 89%.

Ключові слова: фотоелектричні перетворювачі, широкозонні напівпровідникові “вікна”, тонкі плівки, магнетронний розпил, оптичні та електричні властивості, електроопір, концентрація та рухливість основних носіїв, рентгенодифрактометричні дослідження, структура.

Стаття поступила до редакції 17.11.2000; прийнята до друку 15.03.2001

I. Вступ

Тонкі прозорі оксидні плівки ZnO:Al, одержані реактивним магнетронним розпиленням, представляють інтерес як широкозонні напівпровідникові “вікна” у плівкових фронтально-бар'єрних фотоелектричних перетворювачах (ФЕП) сонячної енергії [1,2]. В даний час ФЕП на основі плівок системи Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) мають К.К.Д. 17% [3]. Однак для широкомасштабного наземного застосування економічно більш привабливими є плівкові тильно-бар'єрні ФЕП, які складаються з меншої кількості шарів. У тильно-бар'єрних перетворювачах перспективно застосовувати гомопереходи які

формується у результаті дифузії легуючої домішки з нижнього плівкового шару ZnO у процесі високотемпературного синтезу базового шару. Стосовно до ФЕП на основі CIGS у якості такої домішки доцільно використовувати In. Можливим дифузійним джерелом індію, що володіє досить високою прозорістю і провідністю є плівки ZnO:In.

Таким чином, дослідження структури, оптичних і електричних властивостей шарів ZnO:In, отриманих методом реактивного магнетронного розпилення є актуальною задачею при створенні високоефективних тильно-бар'єрних плівкових ФЕП наземного застосування.

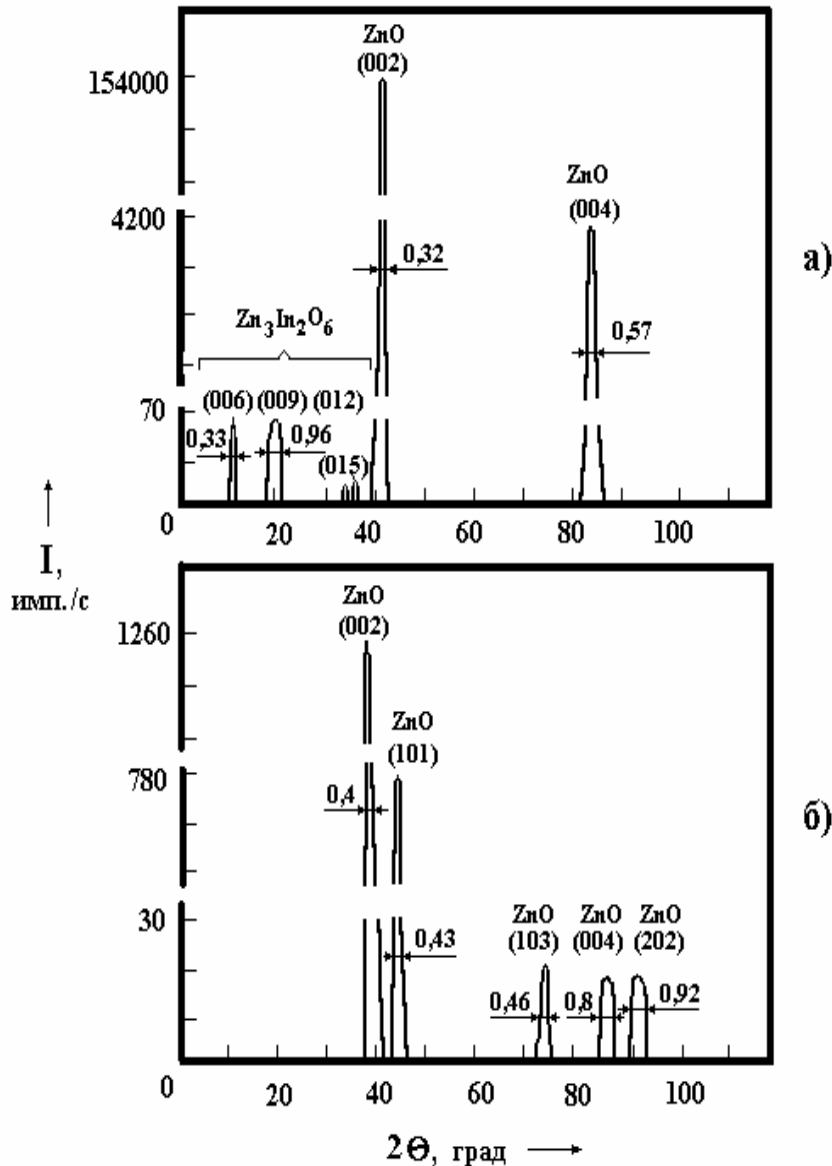


Рис. 1. Рентгенограми плівок ZnO:In:
 а) – рентгенограма плівки ZnO:In, одержаної при температурі підкладки $T_s=400^{\circ}\text{C}$;
 б) – рентгенограма плівки ZnO:In, одержаної при температурі підкладки $T_s = 200^{\circ}\text{C}$.

II. Експеримент

Тонкі полікристалічні плівки ZnO:In одержували шляхом високочастотного реактивного магнетронного розпилення мішені 98 ат.% Zn – 2 ат.% In. Плівки осаджували на підкладки з оптичного скла при потужності розряду магнетрону 400 Вт. Температура підкладки (T_s) змінювалась від 200°C до 400°C . Вихідний тиск у вакуумній камері (P_0) складав $3 \cdot 10^{-7}$ мбар, а робочий тиск (P_1) у процесі розпилення мішені змінювався в діапазоні $(4.0-6.8) \cdot 10^{-3}$ мбар за рахунок зміни швидкості напуску кисню

(VO_2) і аргону (V_{Ar}) у камеру. Час конденсації шарів (t) складав 600 і 900 секунд.

Для ідентифікації фазового складу препаративних плівок були проведені рентгеноструктурні дослідження, що виконувались за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-2,0 у випромінюванні кобальтового аноду з фокусуванням по Бреггу-Брентано ($\theta-2\theta$). При цьому аналізувалась ширина і інтенсивність отриманих відбитків та визначався розмір

Таблиця 1.

Електричні та оптичні властивості плівок ZnO:In, отриманих при різних температурах підкладки.

Матеріал	V_{Ar} , см ³ /с	VO_2 , см ³ /с	P_1 , мбар ·10 ⁻³	P_{mag} , Вт	T , °C	t , с	ρ , Ом·см ·10 ⁻⁴	n , см ⁻³ ·10 ²⁰	μ , см ² /В·с	T , %
ZnO:In	82.2	24	4.9	400	400	600	18	6	6	89
					350		20	5	6	89
					250		80	5	2	88
					200		80	3	1	87

області когерентного розсіювання, величина мікродеформацій [4].

Величина питомого електроопору (ρ) визначалась чотирьохзондовим методом із лінійним розташуванням контактів. Концентрація (n) і рухливість основних носіїв заряду (μ) розраховувалася на підставі вимірів е.д.с Холла з точність $n \sim 10\%$, $\mu \sim 13\%$. [5]. Коефіцієнти пропускання (T) і поглинання (R) плівок вимірювалися в діапазоні довжин хвиль 300-2000 нм спектрофотометричним двоканальним

методом. Товщина шарів вимірювалася профілометром.

III. Результати і обговорення

Рентгенодифрактометричні дослідження кристалічної структури плівок ZnO:In показали, що у всіх зразках формуються текстуровані в напрямку [002] шари оксиду цинку гексагональної модифікації. Для шарів, отриманих при температурах підкладки 400 °C, крім відбитка від системи

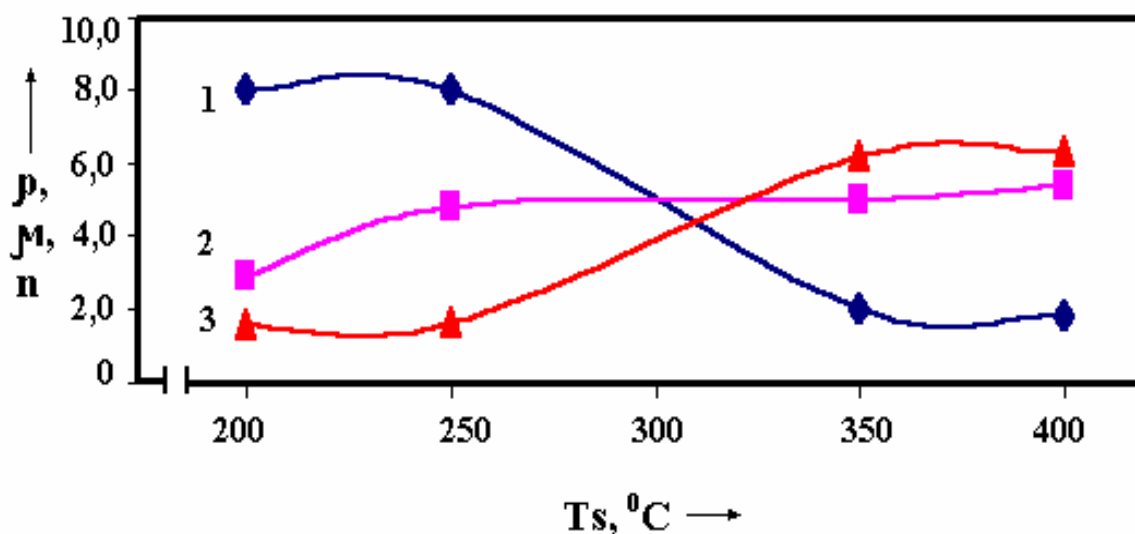


Рис. 2. Графік залежності електричних властивостей плівок ZnO:In від температури підкладки: 1 – графік залежності питомого електроопору ($\rho \cdot 10^{-3}$, Ом·см); 2 – графік залежності концентрації основних носіїв заряду ($n \cdot 10^{20}$, см⁻³); 3 – графік залежності рухливості основних носіїв заряду (μ , см²/В·с).

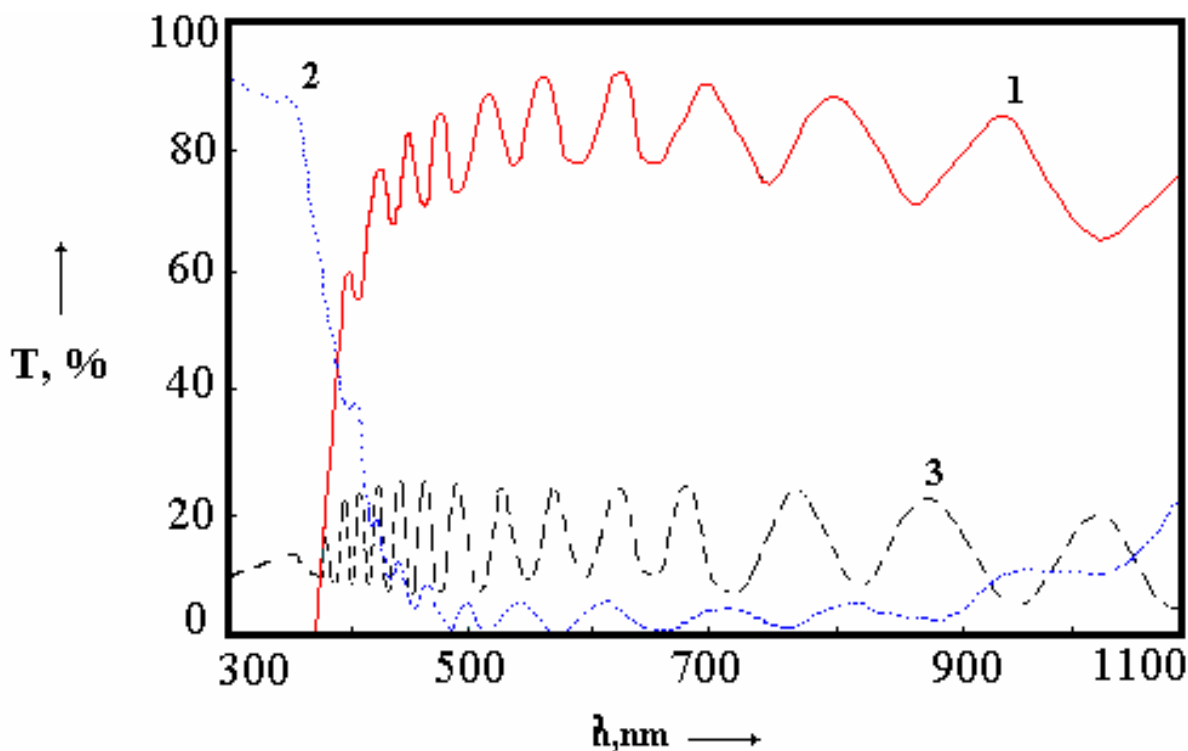


Рис. 3. Спектральні залежності плівки ZnO:In:
 1 - спектральна залежність коефіцієнта пропускання; 2 - спектральна залежність коефіцієнта поглинання; 3 - спектральна залежність коефіцієнта відбивання.

площин (002), виявляється тільки відбиток від кратних площин (004). Таким чином, такі шари мають 100% текстуру. У зразках, отриманих при температурах понад 300 °С, поряд із фазами ZnO, ідентифікується фаза Zn₃In₂O₆ (рис. 1 а). Кристалічна структура фази Zn₃In₂O₆ являє собою надгратку фази ZnO: Zn₃In₂O₆=3ZnO+In₂O₃. Вона утворюється завдяки періодичному повторюванню атомних площин In₂O₃ через кожні три атомні плоскості ZnO. У плівках, що осаджувалися при T_s=200 °С фаза Zn₃In₂O₆ відсутня (рис. 1 б). При зниженні температури підкладки зменшується ступінь текстурованості зразків. На рентгенограмах плівок, окрім відбитків від площин (002) та (004), з'являються відбитки від плоскостей (101), (103), (202). Зниження температури підкладки від 400 °С до 200 °С приводить до зменшення розмірів областей когерентного розсіювання від 1097 Å до 535 Å та збільшення величини мікродеформації від 0,285·10⁻³ до 0,505·10⁻³. Таким чином при зниженні температури підкладки збільшується ступінь розвинутої

зернограничної поверхні.

У табл. 1 і на рис. 2 подані електричні та оптичні властивості плівок ZnO:In, отриманих при різних температурах підкладки. Встановлено, що з ростом температури підкладки відбувається покращення оптичних та електричних властивостей досліджуваних плівок. При потужності магнетрону 400 Вт, швидкості напуску V_{Ar} = 82,2 см³/с, V_{O₂} = 24 см³/с полікристалічні плівки ZnO:In, отримані при температурі підкладки 400 °С, мали оптимальні оптичні та електричні характеристики. Питомий опір плівок товщиною d=1400 нм складає 1.8·10⁻³ Ом·см, концентрація основних носіїв заряду n=6·10²⁰ см⁻³ і їхня рухливість μ = 6 см²/В·с. Середня прозорість шарів у видимій області сонячного спектру складає 89% (рис. 3). Зменшення питомого електроопору від 8·10⁻³ Ом·см до 1.8·10⁻³ Ом·см при збільшенні температури підкладки від 200 °С до 400 °С обумовлено збільшенням рухливості носіїв заряду від μ= 1 см²/В·с до

Таблиця 2.

Електричні та оптичні властивості плівок ZnO:In, отриманих при різних швидкостях напуску потоків аргону та кислю.

Матеріал	V _{Ar} , см ³ /с	VO ₂ , см ³ /с	P ₁ , мбар·10 ⁻³	P _{mag} , Вт	T, °C	t, с	ρ, Ом·см ·10 ⁻⁴	n, см ⁻³ ·10 ²⁰	μ, см ² /В·с	T, %
ZnO:In	82.2	10	4.3	400	400	900	31	3	6	73
		16	4.1				23	3	8	75
		20	4.4				20	3	11	81
		24	4.6				20	3	11	82
	137	20	6.8				11	5	12	70
	109.6	16	5.5				30	2	13	80

μ=6 см²/В·с та зростанням їхньої концентрації від n=3·10²⁰ см⁻³ до n=6·10²⁰ см⁻³. Слід відмітити, що при концентрації індію на рівні 2 ат.% у складі мішені його концентрація в плівках повинна становити 1.7·10²¹ см⁻³. Таким чином навіть в оптимальних умовах значна кількість індію знаходиться в електрично не активному стані. Спостережені закономірності зміни електричних властивостей при зміні температури підкладки знаходяться у відповідності з результатами структурних досліджень. Поліпшення кристалічної структури плівок із зростанням температури обумовлює зменшення розсіювання носіїв на зернограничній поверхні і викликає ріст μ, що спостерігається експериментально. Збільшення концентрації основних носіїв заряду n із зростанням температури підкладки також може бути викликано зменшенням ступеню розвиненості зернограничної поверхні. При зменшенні поверхні зменшується кількість атомів In на ній в електрично неактивному стані. Отже, збільшується їхня концентрація в об'ємі зерна в електрично активному стані на позиціях атомів цинку, що викликає ріст n який також спостерігається експериментально. Окрім цього у низько-

температурних шарах фаза, у котрій індій знаходиться в електрично неактивному стані, відрізняється від такої ж фази у високотемпературних шарах. Для зразків отриманих при температурі підкладки 400 °C, 300 °C, це Zn₃In₂O₆. Для зразків отриманих при температурі підкладки 200 °C, індій знаходиться у виді аморфної фази, яка рентгенівським способом не може бути виявлена.

При одержанні плівок ZnO:In, також змінювалась швидкість напуску Ar і O₂. У табл. 2 приведені оптичні та електричні властивості плівок, отриманих при зміні даних технологічних параметрів. Температура підкладки була оптимальною і складала 400 °C. Аналіз таблиці показує, що збільшення швидкості напуску кисню від 10 см³/с до 24 см³/с приводить до збільшення прозорості плівок від 73% до 82%. З літератури відомо, що наявність вакансій кисню в об'ємі зерна оксиду цинку зменшує прозорість цих плівок [6]. Отже, збільшення кількості кисню в складі аргону дозволяє зменшити нестехіометрію й у такий спосіб збільшити прозорість плівок. При зміні швидкості напуску V_{Ar} і VO₂ у вакуумну камеру особливої залежності зміни електричних властивостей від кількості Ar і O₂ виявлено не було.

IV. Висновки

Методом реактивного височастотного магнетронного розпилення отримані полікристалічні струмопровідні плівки ZnO:In. Досліджено структурні, оптичні та електричні властивості шарів ZnO:In, отриманих при різноманітних технологічних режимах осадження. Було показано, що плівки, отримані при температурі підкладки 400 °С, потужності магнетрону 400 Вт, величини робочого тиску $4.9 \cdot 10^{-3}$ мбар, мають оптимальні оптичні та електричні властивості. Величина питомого електроопору, плівок товщиною 1.4 мкм

складає $18.2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при прозорості у видимій частині спектра 89 %. Ці параметри дозволяють використовувати такі плівки ZnO:In у якості широкозонних “вікон” при створенні фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

ACKNOWLEDGMENTS

The author wish to acknowledge all IPE collaborators, especially to Dr. H. -W. Schock and A. Loffl,. This work has was realised thanks to assistance of INTAS organisation (Project 96-0206).

- [1] Б.Г. Серафимов. *Преобразование солнечной энергии* – М.: Энергоиздат, с. 318 (1982).
- [2] Tadatsugu Minami, Toshikazu Kakumu, Yoshihiro Takeda, Shizo Takata. Highly transparent and conductive ZnO-In₂O₃ thin films prepared by d.c. magnetron sputtering // *Thin Solid Films*, pp. 290-291 (1996).
- [3] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы* – М.: Мир, 450 с (1986).
- [4] М.Я. Фукс. *Рентгеновские методы исследования микродеформации и дисперсности*. Харьков. ХПИ, 50 с (1979).
- [5] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* – М.: Высш. шк., 239 с (1987).
- [6] М.А. Martinez, J. Herero, and M.T. Gutierrez. Properties of RF sputtered zinc oxide based thin films made from different targets // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 489-498 (1994).

B.T. Boyko, G.S. Khrypunov, N. A. Kovtun, A.I. Chernikov

Investigation of the Electrical and Optical Properties ZnO:In Polycrystalline Layers Obtained by Magnetron Sputtering Method

National University «Kharkov Polytechnic Institute», Ukraine, 61002 Kharkov, Frunze Str, 21
boyko @fmeg. kpi. kharkov. ua, root@fmeg.kpi.kharkov.ua

In activity the optical and electrical properties of ZnO:In layers of a substrate, obtained at temperatures, from 200 °C up to 400 °C were investigated by jet high-frequency magnetron sputtering of the metal Zn:In target with the contents 98 at of % Zn and 2 at of % In. Is established, that of a ZnO:In films the obtained at the temperature of substrates 400 °C, have optimum electrical and optical parameters: the size of specific resistance, recordings by a thickness 1400 nm makes $18 \cdot 10^{-4}$ Ом·cm at the transparency in a visible part of a spectrum 89 %.