# СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ МИШЕНЕЙ

А.П. Достанко<sup>1)</sup>, Д.А. Голосов<sup>1)</sup>, С.Н. Мельников<sup>1)</sup>, Е.Г. Замбург<sup>2)</sup>, Д.Е. Вакулов<sup>2)</sup>, З.Е. Вакулов<sup>2)</sup> <sup>1)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники 220013, Беларусь, Минск, ул. Бровки, 6, тел: +375 17 293 80 79, е-mail: dmgolosov@gmail.com <sup>2)</sup>Южный федеральный университет, Россия, Таганрог, е-mail: ageev@tsure.ru

Проведены исследования влияния параметров процесса нанесения на стехиометрический состав, электрофизические и оптические свойства пленок оксида цинка, полученных методом ионно-лучевого распыления ZnO-мишени. Установлено, что при распылении ZnO-мишени стехиометрического состава в нанесенных пленках наблюдается недостаток кислорода. Даже при распылении мишени в среде чистого O<sub>2</sub> стехиометрический индекс пленок ZnO не превышал 0.98. Уменьшение содержания кислорода в нанесенных пленках сопровождалось резким уменьшением удельного сопротивления до 35 – 40 Ом×м и сдвигом края оптического поглощения с 389 до 404 нм. Все изменения оптических и электрических свойств пленок ZnO можно объяснить изменением концентрации и подвижности свободных носителей в пленке.

#### Введение

Пленки оксида цинка ZnO, обладающие уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств, находят все более широкое применение в газовых сенсорах, детекторах ультрафиолетового и инфракрасного излучения. солнечных элементах, дисплеях, устройствах на поверхностных акустических волнах [1]. Широкое промышленное применение устройств на основе слоев ZnO, сдерживается сложностью получения пленок оксида цинка с заданными функциональными характеристиками. Оксид цинка относится к прямозонным полупроводникам и свойства нанесенных пленок во многом определяются концентрацией свободных носителей, контролируемых кислородными вакансиями. Наиболее широко используемым методом формирования тонкопленочных слоев ZnO являются методы магнетронного распыления. В то же время, недостаточное внимание уделяется использованию метода ионно-лучевого распыления, который вследствие универсальности является перспективным для формирования создания слоев оксида цинка.

Таким образом, целью работы исследование электрофизических характеристик пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной ZnO мишени.

#### Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения пленок оксида цинка методом ионнолучевого распыления представлена на рис. 1. Камера установки ВУ-2 была оборудована двухлучевым ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем DBIS-001, который использовался для предварительной ионной очистки поверхности подложек и распыления материала мишени. Для нанесения тонких пленок оксида цинка использовалась мишень Ø 79.6 мм и толщиной 3.2 мм, изготовленная порошка оксида цинка методом статического прессования. В качестве подложек использовались пластины Si(100), оптическое стекло ВК7. Перед нанесением слоев камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10-3 Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался в ассистирующую ступень ионного источника до рабочего давления 2.0×10<sup>-2</sup> Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида цинка методами ионно-лучевого распыления: БП компенс. – блок питания накального компенсатора; БПИИ – блок питания ионного источника; БКТ – блок контроля температуры; РРГ – автоматический регулятор расхода газа

Следующим этапом производилось нанесение слоев оксида цинка. В газораспределительную систему распыляющей ступени ионного источника подавались рабочие газы. Содержание кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов изменялось от 0 до 100 % при общем расходе газов 25 мл/мин (давлении в камере примерно 0.02 Па). Расход рабочих газов Ar/O<sub>2</sub> контролировался регуляторами расхода газа PPГ-1. При нанесении слоев оксида цинка проведено две серии экспериментов при различных режимах распыления: 1. Напряжение разряда  $U_d = 4.5$  кВ, ток разряда  $I_d = 130$  мА; ток соленоида  $I_c = 8.0$  А; расстояние мишень – подложка 27 см, время нанесения 30 мин; 2. Напряжение разряда  $U_d = 5$  кВ, ток разряда  $I_d = 200$  мА; ток

10-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24-27 сентября 2013 г., Минск, Беларусь 10th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 24-27, 2013, Minsk, Belarus

соленоида  $I_c = 8.0$  А; расстояние мишень – подложка 27 см, время нанесения 20 мин. Пленки наносились до толщины 200 - 400 нм в зависимости от процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов. Электрическое сопротивление пленок оценивалась на тестовых структурах. Для этого пленки наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния. На слой оксида цинка через маску методом ионно-лучевого распыления наносился верхний Ni электрод. Размер полученных конденсаторов составлял 0.8×0.8 мм. Сопротивление тестовой структуры определялась на частоте 1 кГц с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Распределение толщины нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Оптическая толщина, показатель преломления п пленок анализировались методом оптической эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М. Спектры пропускания в диапазоне 350 – 900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом рентгенофлуоресцентного анализа при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра Oxford ED-2000.

## Результаты и обсуждение

Проведены исследования влияния параметров процесса ионно-лучевого распыления и состава рабочих газов на рост и стехиометрию пленок оксида цинка. Получены зависимости скорости нанесения пленок оксида цинка от содержания кислорода в Ar/O2 смеси газов (рис. 2). Скорость нанесения пленок монотонно уменьшалась при увеличении содержания кислорода. Что связано с уменьшением средней массы бомбардирующих ионов и формированием окисного слоя на поверхности мишени. При изменении параметров разряда ионного источника скорость нанесения изменялась пропорционально мощности разряда. Анализ элементного состава нанесенных пленок показал, что все нанесенные пленки имеют недостаток кислорода (рис. 3). Даже при распылении мишени в среде чистого О2 стехиометрический индекс нанесенных пленок не превышал 0.98. При увеличении скорости распыления недостаток кислорода увеличивался. Получены спектры оптического пропускания пленок оксида цинка, нанесенных при различном содержании кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов (рис. 4). Установлено, что средний коэффициент пропускания в видимой области спектра находился на уровне 0.8 – 0.85. Положение пиков пропускания зависело от оптической толщины наносимых слоев. Для сравнения на рисунке представлена кривая пропускания подложки (рис. 4 кривая г). Установлено, что край оптического поглощения на уровне 50 % пропускания находился на длине волны около 395 нм. При увеличении содержания кислорода в Ar/O2 смеси газов кривые оптического пропускания сдвигались в коротковолновую область спектра (рис. 5). Анализ зависимостей показателя преломления *n* от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов (рис. 6) показывает, что для пленок полученных при более низкой скорости распыления *п* практически не меняется при изменении процентного содержания кислорода в смеси рабочих газов и колеблется около значения 1.95 – 2.0.



Рис. 2. Зависимость скорости нанесения пленок оксида цинка от содержания кислорода в  $Ar/O_2$  смеси газов при различных режимах нанесения:  $a - U_d = 4.5$  кВ,  $I_d = 130$  мА;,  $6 - U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА



Рис. 3. Зависимость стехиометрического индекса нанесенных пленок оксида цинка, от содержания кислорода в смеси Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов при различных режимах нанесения:  $a - U_d = 4.5$  кВ,  $I_d = 130$  мА;  $6 - U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА



Рис. 4 Спектры пропускания пленок оксида цинка нанесенных методом ионно-лучевого распыления при различном соотношении кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов: *a* – 0 %, *б* – 50 %, *e* – 100 %, *e* – спектр пропускания исходной подложки

При распылении мишени оксида цинка с высокими скоростями распыления (рис. 6 кривая б) показатель преломления изменяется в более широких пределах. Данное поведение, повидимому, связано с более резким изменением стехиометрического индекса нанесенных пленок при высоких скоростях распыления. Следует от-

10-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24-27 сентября 2013 г., Минск, Беларусь 10th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 24-27, 2013, Minsk, Belarus метить, что пленки с составом близким к стехиометрическому, имели более низкий показатель преломления.



поглощения на уровне 50 % пропускания пленок оксида цинка от содержания кислорода в Аг/О<sub>2</sub> смеси газов



Рис. 6. Зависимость показателя преломления нанесенных пленок оксида цинка, от содержания кислорода в смеси  $Ar/O_2$  рабочих газов при различных режимах нанесения:  $a - U_d = 4.5$  кВ,  $I_d = 130$  мА;  $\delta - U_d = 5.0$  кВ,  $I_d = 200$  мА

Установлены зависимости удельного сопротивления пленок оксида цинка от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов (рис. 7). При увеличении содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов удельное сопротивление сначала уменьшается и достигает минимума 35 – 40 Ом×м при содержании кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов 10 – 30 %, а потом резко увеличивается до 10<sup>6</sup> Ом×м при содержании кислорода 40 – 50 %. При дальнейшем увеличении содержания кислорода сопротивление увеличивается незначительно до 6×10<sup>6</sup> Ом×м. Изменение проводимости пленок оксида цинка связано с изменением концентрацией кислородных вакансий в пленке. При распылении мишени оксида цинка в атмосфере Ar с низким содержанием кислорода происходит частичное восстановление оксида цинка и в пленках наблюдается недостаток кислорода. Это способствует увеличению электрической проводимости нанесенных пленок.



Рис. 7. Зависимость удельного электрического сопротивления пленок оксида цинка от содержания кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов

#### Заключение

Проведены исследования влияния параметров процесса ионно-лучевого распыления на стехиометрический состав, электрофизические и оптические свойства пленок оксида цинка, полученных методом ионно-лучевого распыления ZnO-мишени. Установлено, что при распылении ZnO-мишени стехиометрического состава в нанесенных пленках наблюдается недостаток кислорода. При распылении ZnO в среде чистого O<sub>2</sub> стехиометрический индекс полученного ZnO не превышал 0.98. Уменьшение содержания кислорода в нанесенных пленках оксида цинка сопровождается уменьшением на пять порядков удельного сопротивления пленок и сдвигом края поглощения в длинноволновую область спектра. Все изменения оптических и электрических свойств пленок ZnO можно объяснить изменением концентрации и подвижности свободных носителей в пленке.

## Список литературы

1. Семикина Т.В., В.Н. Комащенко, Л.Н. Шмырева // Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии». – 2010. – №3. – С.20 - 28.

## PROPERTIES OF ZINC OXIDE FILMS DEPOSITED BY ION-BEAM SPUTTERING OF OXIDE TARGETS

A.P. Dostanko<sup>1)</sup>, D.A. Golosov<sup>1)</sup>, S.N. Melnikov<sup>1)</sup>, E.G. Zamburg<sup>2)</sup>, D.E. Vakulov<sup>2)</sup>, Z.E. Vakulov<sup>2)</sup> <sup>1)</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P.Brovka str., 220013 Minsk, Belarus, tel.: +375 17 293 80 79, e-mail: dmgolosov@gmail.com <sup>2)</sup>Southern Federal University, Taganrog, Russia, email: ageev@tsure.ru

Effect of the synthesis parameters on the composition, electrophysical and optical properties of zinc oxide films deposited by the ion-beam sputtering method was studied. It was established that during ZnO sputtering of stoichiometric composition lack of oxygen was observed in the films. During ZnO sputtering in pure oxygen the stoichiometric index did not exceed 0.98 in the film obtained. In the deposited films the decrease in oxygen content was accompanied by the decrease in the oxide resistivity up to the 35–40 Ohm×m and shift of the optical edge from 389 to 404 nm. All the changes in the optical and electrical properties of the ZnO films can be explained by the variation in the concentration and mobility of free carriers in the film.

10-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 24-27 сентября 2013 г., Минск, Беларусь 10th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 24-27, 2013, Minsk, Belarus