

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ И ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

А.В. Мудрый¹⁾, А.В. Короткий¹⁾, А.В. Иванюкович¹⁾, В.Ф. Гременок¹⁾,
В.Б. Залесский²⁾, Т.Р. Леонова²⁾, А.М. Поликанин²⁾

¹⁾ Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
ул.П.Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь, тел. 284-12-29, mudryi@ifttp.bas-net.by

²⁾ Институт электроники НАН Беларуси,
Логойский тракт, 22, 220090 Минск, Беларусь, тел. 281-32-29, zalesski@inel.bas-net.by

Обнаружено высокоэнергетическое смещение края поглощения и полосы близкраевой люминесценции в пленках оксида цинка в зависимости от уровня легирования атомами алюминия. Изучено влияние электронного и протонного облучения на люминесцентные свойства пленок ZnO.

Введение

Оксид цинка ZnO, как широкозонный полупроводник, используется в качестве проводящего контактного слоя в солнечных элементах на основе халькопиритных полупроводников Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Как правило в стандартной технологии на буферный слой CdS сначала напыляется тонкий слой собственного полупроводника i-ZnO с толщиной 20 – 100 нм (ширина запрещенной зоны i-ZnO составляет 3.37 эВ при комнатной температуре), а затем слой ZnO, легированный Al ~ 1 – 3 ат. % для обеспечения высокого уровня электронной проводимости (n-тип) с сопротивлением ~ 10⁻³ Ом см [1]. Роль слоев i-ZnO до сих пор не выявлена, а слои ZnO n-типа проводимости вообще не изучены на радиационную стойкость. В настоящей работе описаны новые данные, полученные при характеристике исходных и облученных наноразмерных пленок ZnO, включая результаты по определению радиационной стойкости пленок ZnO к электронному и протонному облучению

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры оптического пропускания нелегированных пленок i-ZnO и легированных атомами алюминия, снятые при комнатной температуре. Как видно, пленки ZnO обладают высоким пропусканием в видимой и ближней инфракрасной области спектра ~ 70-80 % при толщине пленок ~ 300 нм. Пленки ZnO были сформированы методом магнетронного распыления мишеней, состоящих из высокочистого Zn и Al в атмосфере кислорода. На рис. 2 приведены зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов в области края фундаментального поглощения для пленок ZnO с разным уровнем легирования, позволившие определить численное значение ширины запрещенной зоны путем экстраполяции линейной части зависимости $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ к оси энергии фотонов [2]. Как видно из рис. 1 и 2 с увеличением концентрации Al в пленках ZnO происходит смещение края фундаментального поглощения в высокоэнергетическую область спектра, что может быть объяснено проявлением эффекта Бурштейна-Мосса из-за увеличения уровня легирования. По данным измерения эффекта Холла на этих пленках при увеличении уровня легирования

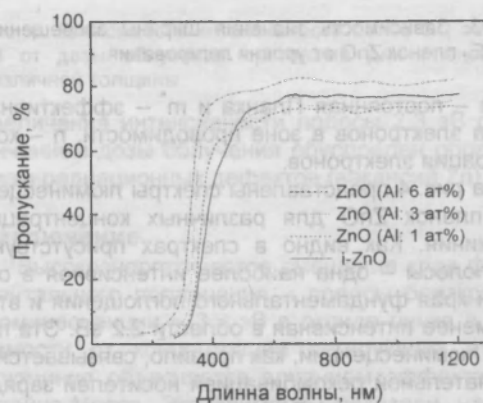


Рис. 1. Спектры оптического пропускания пленок ZnO с различной концентрацией алюминия.

алюминием концентрация электронов увеличивалась с 10¹⁹ до 10²¹ см⁻³, а холловская подвижность носителей заряда μ_n уменьшалась с 30 до 5 см²V⁻¹с⁻¹.

На рис. 3 представлена зависимость изменения ширины запрещенной зоны E_g для пленок ZnO в зависимости от концентрации атомов алюминия, отражающая проявление эффекта Бурштейна-Мосса в соответствии с зависимостью [3]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_e^{2/3}$$

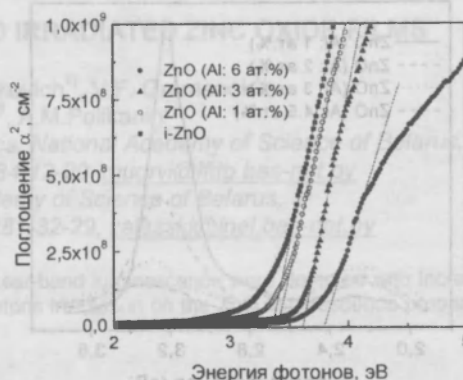


Рис. 2. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов для пленок ZnO с различным уровнем легирования атомами алюминия.

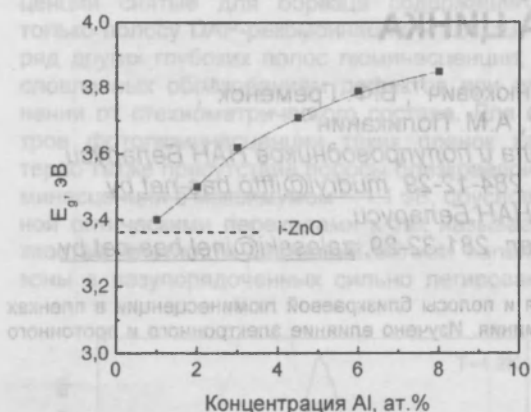


Рис. 3. Зависимость значения ширины запрещенной зоны E_g пленок ZnO от уровня легирования.

где h – постоянная Планка и m^* – эффективная масса электронов в зоне проводимости, p – концентрация электронов.

На рис. 4 представлены спектры люминесценции пленок ZnO для различных концентраций алюминия. Как видно в спектрах присутствуют две полосы – одна наиболее интенсивная в области края фундаментального поглощения и вторая менее интенсивная в области 2,2 эВ. Эта полоса люминесценции, как правило, связывается с излучательной рекомбинацией носителей заряда на вакансиях цинка. Близкраевая люминесценция может быть отнесена к рекомбинации через примесную энергетическую зону, создаваемую атомами алюминия, являющимися донорами и обеспечивающими сильный уровень легирования ZnO. Как видно для нелегированных пленок полоса близкраевой люминесценции имеет полуширину ~200 мэВ, и по мере увеличения концентрации алюминия она уширяется и смещается в область более высоких энергий, следуя за смещением края фундаментального поглощения. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности полосы 3,2 эВ от толщины пленок. Как видно, наиболее интенсивная люминесценция характерна для пленок ZnO с толщиной ~300 нм. Мы

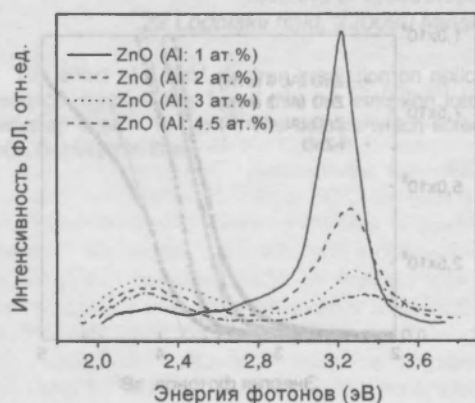


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок ZnO с толщиной 300 нм в зависимости от концентрации алюминия.

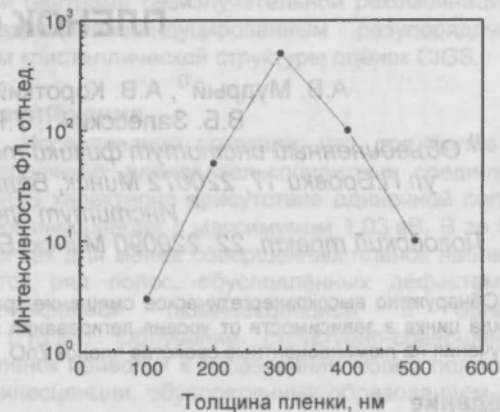


Рис. 5. Зависимость интенсивности полосы люминесценции 3,2 эВ от толщины пленок ZnO.

предполагаем, что для пленок с толщинами < 300 нм характерно введение ростовых дефектов, являющихся безизлучательными центрами рекомбинации. Для пленок ZnO с толщинами > 300 нм также характерно уменьшение интенсивности полосы близкраевой люминесценции, что может быть связано с загрязнением пленок ZnO в процессе длительного магнетронного осаждения. Учитывая это можно полагать, что при формировании пленок ZnO надо выбирать оптимальное время напыления, чтобы, с одной стороны, увеличить толщину пленок, а, с другой стороны, не уменьшить время жизни носителей заряда и исключить дополнительное образование нежелательных центров безизлучательной рекомбинации за счет загрязнения материала кислородом, углеродом и другими примесями при магнетронном напылении. Как показывают эксперименты, регистрация близкраевой люминесценции и достижение ее максимальной интенсивности при определенных толщинах может служить методом отбора качественных пленок ZnO имея ввиду тот факт, что интенсивность краевой люминесценции в прямозонных сильнолегированных полупроводниках отражают структурное совершенство исследуемых материалов.

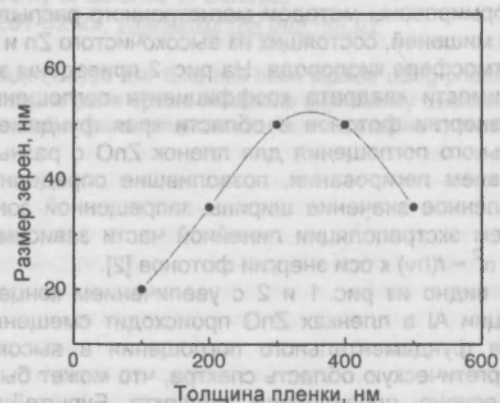


Рис. 6. Зависимость размера зерен ZnO от толщины пленок по данным рентгеновской дифракции.

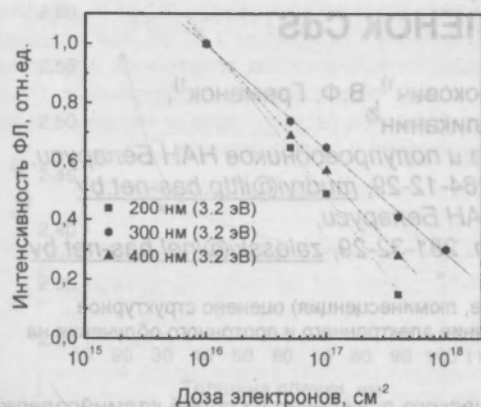


Рис. 7. Зависимость интенсивности полосы 3.2 эВ от дозы облучения электронами для пленок ZnO различной толщины.

Размер зерен, определенный нами из анализа полуширины основного рефлекса (002) в области $2\theta \sim 34.5^\circ$ в спектрах рентгеновской дифракции, а также методом сканирующей электронной микроскопии для ZnO с толщиной ~ 300 нм и 400 нм, составил ~ 50 нм, рис. 6. Это не противоречит данным оптической спектроскопии, согласно которым толщина 300 нм является наиболее приемлемой для создания структурно-совершенных слоев ZnO. Для оценки радиационной стойкости ZnO по отношению к воздействию высокоэнергетических электронов (5 МэВ) и протонов (380 кэВ) нами проведены эксперименты по изучению деградации интенсивности полосы ближкравой люминесценции, рис. 7 и рис. 8 соответственно. Эксперименты показали большую устойчивость ближкравой люминесценции к воздействию радиации для пленок с толщиной ~ 300 нм. В этом случае уменьшение интенсивности полосы 3.2 эВ было минимальным при максимальных дозах облучения протонами или электронами, в то время как для пленок с другими толщинами эффект деградации проявлялся значительно сильнее. Можно считать, что с точки зрения обеспечения радиационной стойкости толщина пленок ZnO на уровне 300 – 400 нм является оптимальной. Эффект

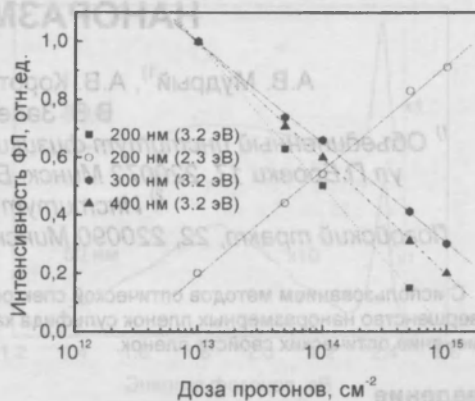


Рис. 8. Зависимость интенсивности полос 3.2 эВ и 2.3 эВ от дозы облучения протонами для пленок ZnO различной толщины.

увеличения интенсивности полосы 2.3 эВ с увеличением дозы облучения обусловлен образованием радиационных дефектов (вакансий Zn).

Заключение

Высокоэнергетическое смещение края фундаментального поглощения и полосы ближкравой люминесценции ~ 3.2 эВ в оксиде цинка в зависимости от концентрации легирующих атомов алюминия объясняется влиянием эффекта Бурштейна-Мосса. Эксперименты показали, что при магнетронном напылении более высокое структурное совершенство пленок ZnO достигается при толщинах ~ 300 нм.

Работа выполнена в рамках задания 6.17 ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии» и проекта В-1029 МНТЦ.

Список литературы

1. Rau U., Schmidt M. // Thin Solid Films. – 2001. – V.387. – P.141.
2. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках – М.: Мир, 1973. – 456 с.
3. Roth A.P., Webb I.B., Williams D.F. // Phys. Rev B. – 1982. – V.25. – P.7826.

OPTICAL PROPERTIES OF AS-GROWN AND IRRADIATED ZINC OXIDE FILMS

A.V.Mudryi¹), A.V.Karotki¹), A.V.Ivaniukovlch¹), V.F. Gremenok¹),
V.B.Zalesski²), T.R.Leonova²), A.M.Polikanin²)

¹ Joint Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Science of Belarus,
19 P.Brovki st., 220072 Minsk, Belarus, tel. 284-12-29, mudryi@iffp.bas-net.by

² Institute of Electronics, National Academy of Science of Belarus,
22 Logoiskii trakt, 220090 Minsk, Belarus, tel. 281-32-29, zalesski@inel.bas-net.by

The high energy shift of the near-band edge absorption and the near-band luminescence were detected with increasing of Al doping level for zinc oxide films. The influence of electrons and protons irradiation on the ZnO luminescence properties has been studied.