

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ

О.Л. Кайдов, Д.А. Котов, С.М. Завадский

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Минск, ул. П. Бровки, 6, т. 293 84 13, e-mail: O_kaid@tut.by

т. 293 80 59 e-mail: dm_a_kotov@mail.ru, т. 293 80 79 e-mail: szavad@mail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования процесса нанесения тонкопленочных слоев оксида цинка методами ионно-лучевого и магнетронного распыления мишеней оксида цинка с различной проводимостью. Показано, что при распылении нелегированных оксидных мишеней методом ионно-лучевого распыления обеспечивается высокая прозрачность осажденных слоев в сочетании с высоким электрическим сопротивлением. Установлено, что термическая обработка нелегированных мишеней оксида цинка в азотсодержащей среде способствует снижению их электрического сопротивления. Изучены возможности распыления проводящей керамической мишени оксида цинка методом магнетронного распыления.

Введение

В настоящее время разработано большое количество конструктивных вариантов солнечных элементов (СЭ). Традиционные солнечные элементы на основе моно- или мультикристаллических кремниевых пластин характеризуются высокой стоимостью вследствие непрерывного повышения цен на исходное сырье и высокого его расхода при изготовлении СЭ [1].

В качестве альтернативы традиционным кремниевым СЭ в настоящее время активно исследуются процессы создания тонкопленочных СЭ. Одним из важных структурных элементов является лицевой электрический контакт, а использование в качестве последнего прозрачного проводящего покрытия позволяет уменьшить до 5% оптические потери, а также упростить технологический маршрут изготовления СЭ за счет исключения операций фотолитографии при создании рисунка лицевой металлизации [1].

Наряду с процессами получения традиционных прозрачных проводящих покрытий (SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$) в настоящее время активно исследуются процессы синтеза оксида цинка, являющегося прямозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 3,37 эВ) и обладающего высокой прозрачностью в видимом диапазоне солнечного спектра [2].

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований процесса нанесения тонкопленочных слоев ZnO использовалась установка ВУ-2Мп, оборудованная комбинированной ионно-плазменной системой, конструктивно состоящей из двух автономных устройств: магнетронной распылительной системы сбалансированного типа и двухлучевого кольцевого ионного источника с коническими пучками, расположенного между магнетроном и подложкой так, что внутренняя ступень источника направлена на мишень-катод, а внешняя на подложку. Подача рабочего газа осуществлялась через газораспределитель ионно-лучевого устройства [2]. Процессы нанесения проводились при парциальном давлении аргона в вакуумной камере в диапазоне от $2 \cdot 10^{-2}$ Па до $8 \cdot 10^{-2}$ Па.

Нанесение осуществлялось на подложки из оптического стекла ВК7. Исследование спектральных зависимостей коэффициентов пропус-

кания, отражения и поглощения полученных пленок проводилось на спектрофотометре Proscan MC121 в диапазоне длин волн 200 ... 900 нм. Оценка коэффициента преломления и толщины полученных пленок проводилась с использованием эллипсометра ЛЭФ – 3М – 1. Удельное поверхностное сопротивление осажденных слоев оценивалось четырехзондовым методом с помощью прибора ИУС – 3.

При ионно-лучевом распылении напряжение разряда U_p составляло 4,8 кВ, ток разряда $I_p=150$ мА, ток мишени составлял 140 мА.

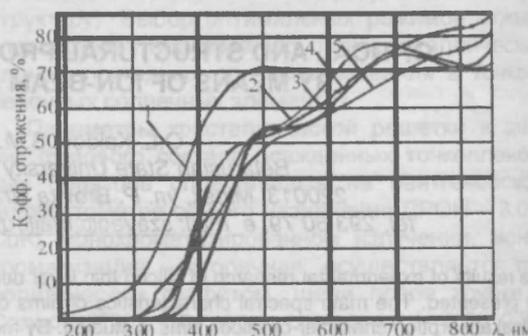


Рис. 1 Спектры пропускания слоев ZnO:
1 – парциальное содержание O_2 – 20 %; 2 – 25 %; 3 – 30%; 4 – 50 %; 5 – 100 %

Характеристики осаждаемых слоев изменялись варьированием соотношения количества атомов (молекул) реактивного газа. При этом содержание O_2 в смеси рабочих газов изменялось от 20 до 100 %. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения полученных образцов представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

Как следует из представленных спектральных зависимостей, полученные слои ZnO характеризуются высокой прозрачностью (до 86 %) в видимой области спектра, что обуславливает перспективность их применения в производстве тонкопленочных СЭ.

При этом полученные значения коэффициента преломления (2,008-2,141) близки к известному из справочной литературы значению коэффициента преломления ZnO ($n=2$) [3], что свиде-

тельствует о составе осажденных пленок, близком к стехиометрическому.

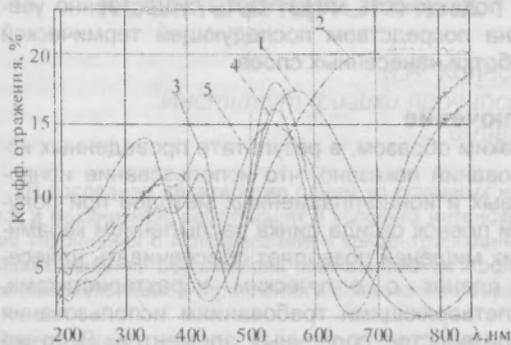


Рис. 2 Спектры отражения полученных образцов

Наблюдаемый характер спектра отражения (различие амплитуд интерференционных максимумов на различных длинах волн) свидетельствует о разной толщине осажденного покрытия на различных образцах. Спад коэффициента пропускания в коротковолновой части видимого диапазона, по всей видимости, определяется дефектной структурой поверхности слоя, способствующей увеличению скорости поверхностной рекомбинации носителей, генерируемых под воздействием ультрафиолетового излучения в приповерхностной области материала.

Удельное поверхностное сопротивление слоев нелегированного ZnO измерялось четырехзондовым методом. Величина измеренного удельного сопротивления находилась за пределами измерения прибора, что объясняется электрическими свойствами оксида цинка (широкая запрещенная зона и малая собственная концентрация носителей заряда). Снижение удельного сопротивления слоев ZnO возможно введением в их состав легирующих примесей, в качестве которых могут выступать атомы Li (+1), Ag (+1), Al(+3), Ga(+3), In (+3), N (-3), P (-3), As (-3), F (-1) [3].

Для синтеза легированных акцепторной примесью азота слоев ZnO использовалась керами-

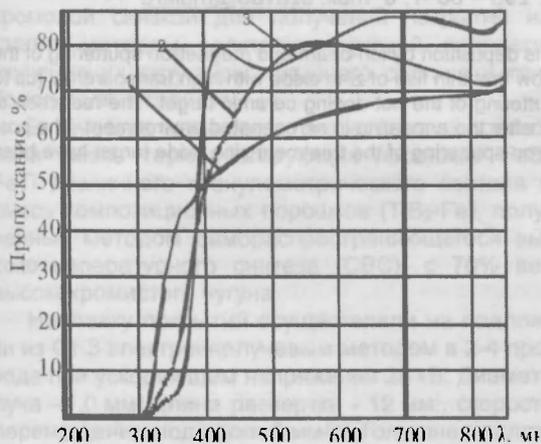


Рис. 3 Спектры пропускания слоев ZnO, полученных методом магнетронного распыления

- 1 - $U_p=1,5$ кВ, $I_p=90$ мА, $t=8$ мин,
- 2 - $U_p=2$ кВ, $I_p=90$ мА, $t=8$ мин;
- 3 - $U_p=2$ кВ В, $I_p=90$ мА, $t=18$ мин

ческая оксидная мишень, предварительно обработанная в среде эндогаза при температуре 1300°C в течение 1,5 ч (состав эндогаза: $\text{H}_2 - 40\%$; $\text{CO} - 20\%$; $\text{H}_2 - 20\%$; $\text{CH}_4 < 1\%$, $\text{N}_2 - 19\%$).

Для нанесения слоев ZnO методом магнетронного распыления рабочая вакуумная камера откачивалась до предварительного давления порядка 10^{-3} Па. Процесс проводился при давлении в объеме камеры $6 - 8 \cdot 10^{-2}$ Па. Для устранения загрязнений мишени осуществлялась ее предварительная очистка путем распыления на заслонку. Перед нанесением слоев ZnO осуществлялись очистка и активация поверхности подложки пучком ионов аргона. Значения тока и напряжения разряда ионного источника составляли 90 мА и 2 кВ соответственно. Подложка располагалась на расстоянии 12 см от мишени.

Оптические характеристики слоев, нанесенных магнетронным распылением, (спектры отражения, пропускания и поглощения) представлены на рис. 3-5.

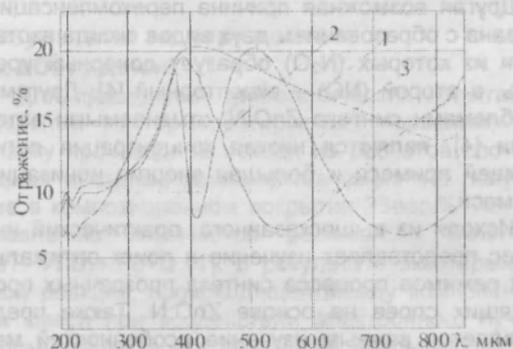


Рис. 4 Спектры отражения осажденных слоев

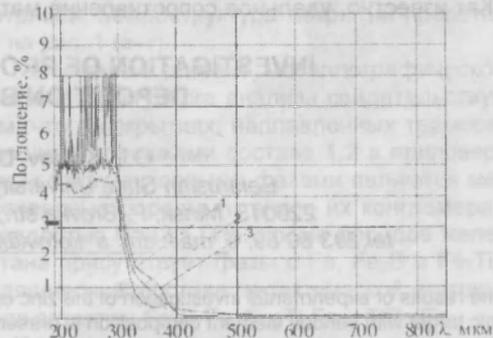


Рис. 5 Спектры поглощения полученных образцов

Спектры пропускания полученных образцов представлены на рис. 3. Как видно из представленных зависимостей, пленки, полученные магнетронным распылением мишени ZnO, отожженной в среде эндогаза, характеризуются высокими значениями оптической прозрачности (до 85 %) при относительно невысоких значениях коэффициентов поглощения (максимум 5-6 % в ультрафиолетовой области спектра, и на границе чувствительности прибора в видимой области спектра) и отражения (до 20 %). При этом в результате измерения омического сопротивления установлено, что осажденные слои ZnO, в отличие от полученных ионно-лучевым распылением нелегиро-

ванной мишени ZnO, имеют конечную величину удельного поверхностного сопротивления ($80 \text{ кОм/}\mu\text{}$), что свидетельствует о положительном влиянии отжига мишени оксида цинка в среде эндогаза на появление электрической проводимости. Очевидно, что появление проводимости обусловлено легированием слоев оксида цинка азотом, который, согласно большинству известных работ, обладает эффективным зарядом -3 относительно оксида цинка [3].

В то же время, высокое абсолютное значение сопротивления осажденных слоев, объясняется, по всей видимости, отличиями в составе и структуре исходной мишени и полученных слоев, а также возможным наличием в составе пленок компонентов, содержащих водород и углерод. В работе [4] показано, что углерод и водород по отношению к нелегированному ZnO являются донорными примесями. Следует предположить наличие механизма перекомпенсации акцепторной примеси азота атомами H_2 и C.

Другая возможная причина перекомпенсации связана с образованием двух видов оксида азота, один из которых (N_2O) образует донорный уровень, а второй (NO) – акцепторный [4]. Другими проблемами синтеза ZnO:N , отмечаемыми авторами [4], являются низкая концентрация легирующей примеси и большая энергия ионизации примеси.

Исходя из вышесказанного, практический интерес представляет изучение и поиск оптимальных режимов процесса синтеза прозрачных проводящих слоев на основе ZnO:N. Также представляется важным изучение особенностей механизма возникновения проводимости таких пленок. Как известно, удельное сопротивление мате-

риала зависит от изменения величины подвижности и/или концентрации носителей заряда. При этом подвижность может быть существенно увеличена посредством последующей термической обработки нанесенных слоев.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что использование ионно-лучевых и ионно-плазменных методов при получении пленок оксида цинка распылением керамических мишеней позволяет обеспечивать нанесение пленок с оптическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям использования в производстве солнечных элементов. В то же время, для улучшения электрических характеристик необходима оптимизация режимов нанесения обеспечивающих воспроизводимое получение слоев с высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда. С точки зрения дешевизны и простоты (стойкости в условиях атмосферы) применения в технологии СЭ перспективным представляется использование в процессах синтеза пленок ZnO азота.

Список литературы

1. Agashe C., Kluth O., Hupkes J., Zastrow U. // Journ. of Appl. Physics. — 2004. — Vol. 95, № 4. — P. 1911 — 1917/
2. Котов Д.А. // Доклады БГУИР. — 2003. — Т. 1, №3. — С.78 — 82.
3. Drese R.J., Wuttig M. // Journ. of Appl. Physics. — 2005. — Vol. 98, №4. — P. 073514-1 — 073514 — 5.
4. Rogozin I.V. // Ukr. J. Phys. Opt. — 2006. — V.7, № 4 — P. 159—162.

INVESTIGATION OF PROCESS OF ZINC OXIDE THIN FILMS DEPOSITION BY SPUTTER IN VACUUM

O.L. Kaidov, D.A. Kotov, S.M. Zavadsky

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
220013, Minsk, P. Brovka str., 6, tel. 293 84 13, e-mail: O_kaid@tut.by
tel.293 80 59, e-mail: dm_a_kotov@mail.ru, tel. 293 – 80 -7, e-mail: szavad@mail.ru

The results of experimental investigation of the zinc oxide thin films deposition by ion-beam and magnetron sputtering of the ceramic target with various element composition is presented. It is show that thin film of zinc oxide with high transparency (up to 86 %) and high resistivity (isolator) is deposited by the ion-beam sputtering of the not doping ceramic target. The reduction of electric resistance of the not doping zinc oxide target was determined after the annealing in nitrogenated environment. The possibilities of the conductivity transparency layers deposition by magnetron sputtering of the treatment zinc oxide target have been studied.