

Wpływ techniki i temperatury osadzania cienkich warstw ZnO na ich własności optyczne i elektryczne

P. Boryło^b, K. Kuc^a, A. Okraska^a, S. Smykała^a, T. Tański^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład
email: paulina.borylo@polsl.pl; tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł opisuje ogólną charakterystykę cienkich warstw ZnO osadzanych metodami ALD oraz rozpylania magnetronowego na podłożach szklanych. Porównane zostały właściwości warstw otrzymanych w różnych temperaturach. Wykorzystanymi metodami badawczymi były obserwacje mikroskopowe, pomiar rezystancji metodą czteropunktową oraz pomiar transmitancji z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis.

Abstract: The paper describes the general characteristics of ZnO thin films deposited by ALD and magnetron sputtering on glass substrates. Attempts were made to compare properties of films deposited under varying temperatures. Employed examination techniques were microscopic observations, transmittance measurement using four-probe method and transmittance measurement using UV-Vis spectrophotometer.

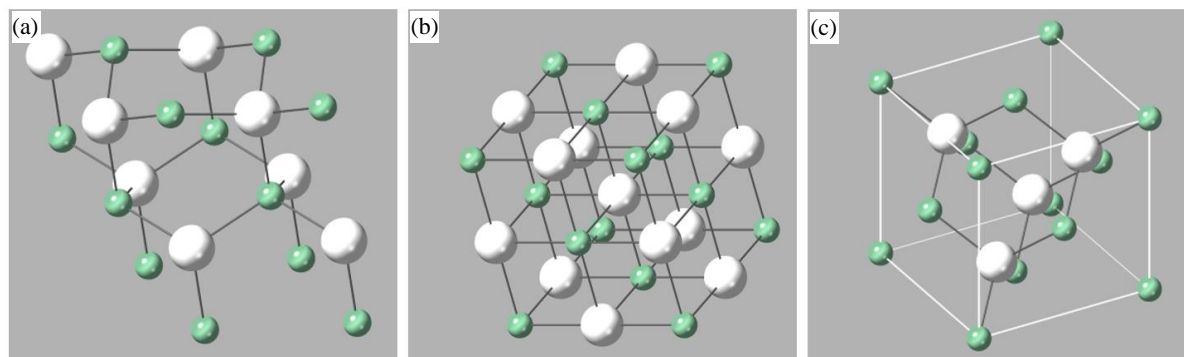
Słowa kluczowe: ZnO, rozpylanie magnetronowe, ALD, własności elektryczne, własności optyczne.

1. WSTĘP

Ze względu na wymagania stawiane materiałom półprzewodnikowym przez branżę elektroniczną oraz optoelektroniczną koniecznym staje się poszukiwanie alternatyw dla najbardziej rozpowszechnionych materiałów, takich jak german, krzem bądź arsenek galu. Wszystkie powyższe posiadają swoje zastosowania, w których są już sprawdzone i przetestowane, jednakże wszystkie mają też pewne ograniczenia, które sprawiają, że szukanie alternatyw jest konieczne [1].

Tlenek cynku (ZnO) jest półprzewodnikiem posiadającym szeroką przerwę energetyczną mieszczącą się w zakresie 3,3 – 3,6 eV w temperaturze pokojowej. Charakteryzuje się również znaczną energią wiązania ekscytynu, wynoszącą 60 meV, co decyduje o jego ponadprzeciętnych własnościach luminescencyjnych. ZnO może krystalizować w trzech układach krystalograficznych: soli kamiennej, blendy cynkowej oraz wurcytu.

Najczęściej spotykanym układem jest wurcyt, który tworzą heksagonalne komórki elementarne o stałych sieciowych $a = 0,3249$ nm i $c = 0,5206$ nm [2,3].



Rysunek 1 Struktury krystaliczne tlenku cynku: (a) – wurcyt; (b) – sól kamienna; (c) – blenda cynkowa; białe sfery – atomy tlenu, niebieskie sfery – atomy cynku
Figure 1 Crystal structures of zinc oxide: (a) – wurtzite; (b) – rock salt; (c) – zincblende; white spheres – oxygen atoms, blue spheres – zinc atoms

Tlenek cynku cechuje się również właściwościami takimi jak: znaczna transparentność, pełny zakres przewodnictwa elektrycznego (od metali do izolatorów) oraz własności piezoelektryczne. Posiada również właściwości ferromagnetyczne i magnetoptyczne oraz dobrą stabilnością termiczną i chemiczną [2,4]. Liczne zastosowania cienkich warstw tlenku cynku, obejmują między innymi sensory gazów [5–7], ogniwa słoneczne, zarówno perowskitowe, barwnikowe jak i konwencjonalne [8–13], spintronikę [14–18], biotechnologię i zastosowania antybakteryjne [19–21], katalizę i fotokatalizę [22–24].

W przypadku cienkich warstw ZnO oraz innych filmów półprzewodnikowych istotnym czynnikiem mającym wpływ na właściwości warstwy jest jej struktura krystaliczna oraz stopień jej zdefektowania, gdyż to od nich będzie zależała mobilność nośników oraz mechaniczna stabilność warstwy. Źródłem defektów struktury krystalicznej mogą być domieszki obcych jonów [25,26], warunki wytwarzania [27], poprocesowa obróbka termiczna [28], rodzaj podłoża [29] bądź wymuszenie porowatej struktury warstwy [30]. Właściwości warstwy ZnO oraz jej przeznaczenie jest również zależne od wykorzystanej techniki osadzania. Do najbardziej rozpowszechnionych technik należą rozpylanie magnetronowe [12], pulsacyjne osadzanie laserowe (PLD) [31], spin-coating [32], osadzanie warstw atomowych (ALD) [33], chemiczne osadzanie z fazy gazowej wykorzystujące prekursory metaloorganiczne (MOCVD) [34].

Cienkie warstwy półprzewodnikowe cechują się pewną opornością materiału. Oporność ta jest określana jako rezystancja mierzona w omach. Istnieje kilka metod mierzenia rezystancji, do głównych z nich należą: metody pośrednie, metody zerowe, metoda bezpośrednia oraz metoda. Podczas badań zastosowano ostatnią wymienioną metodę, która polega na oddzieleniu doprowadzających prąd przewodów do badanego materiału od przewodów służących do mierzenia napięcia. Następnie zmierzona wartość wskazana przez woltomierz jest dzielona przez określone natężenie prądu wytwarzane przez prądowe źródło wewnętrzne (I). Jest to rezystancja, która zostaje wyświetlona za pomocą przyrządu i jest ona równa rezystancji, którą chcemy określić.

W niniejszej pracy skupiamy się na zaobserwowaniu, jak zmieniają się morfologia, rezystancja i transmitancja cienkich warstw ZnO w zależności od techniki osadzania oraz

temperatury procesu. Warstwy osadzone zostały w procesie rozpylania magnetronowego oraz ALD. Technika rozpylania magnetronowego jest obecnie jedną z najbardziej rozpowszechnionych technik osadzania cienkich filmów. W trakcie procesu dochodzi do odparowania materiału z tzw. targetu, które zachodzi z udziałem wzmocnionego magnetycznie wyładowania jarzeniowego. Wykorzystanie pola magnetycznego pozwala na zagęszczenie i ujednorodnienie plazmy w pobliżu katody. Naładowane elektrycznie cząsteczki związku rozpylonego z targetu posiadają wystarczającą energię kinetyczną pozwalającą im na dotarcie do podłoża [35]. Technika ALD pozwala na uzyskiwanie warstw w procesie kontrolowanego wzrostu, gdzie kolejne warstwy atomowe są nakładane w wyniku termicznego rozpadu prekursorów[36]. Przebieg procesu obejmuje naprzemienne cykle wstrzykiwania prekursorów i następnym płukania komory gazem obojętnym. Etapy te są powtarzane, aż do uzyskania zakładanej grubości warstwy. Proces ten jest samoograniczający się, co oznacza że podczas jednego wstrzyknięcia prekursorów otrzymywana jest jedna warstwa atomowa.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Jako podłoże dla analizowanych warstw wykorzystano szkła mikroskopowe. Proces ALD przeprowadzono w reaktorze R-200 Picosun. Za prekursory posłużyły dietylocynk (DEZ, źródło Zn) oraz woda dejonizowana (źródło O₂). Jako gaz do płukania komory pomiędzy dozowaniami prekursorów użyto azotu (przepływ – 200 sccm), który był jednocześnie gazem transportującym prekursory. Czas dozowania DEZ oraz H₂O wynosił 0,1 s. Po każdym wstrzyknięciu prekursorów następował etap płukania komory – 4 s. dla DEZ i 5 s. dla H₂O. W procesie rozpylania magnetronowego jako targetu użyto tarczy tlenku cynku. Ciśnienie w komorze reaktora wynosiło 5,1 mTorr. Proces prowadzono w obojętnej atmosferze argonu (przepływ – 7 sccm) przy mocy na reaktorze równej 75 W. W przypadku obydwu technik warstwy osadzone były w temperaturach 100, 200 i 300 °C. Parametry (ilość cykli w przypadku ALD, długość napyłania w procesie magnetronowym) osadzania warstw zostały dobrane tak, by wszystkie z nich posiadały grubość w przybliżeniu 150 nm.

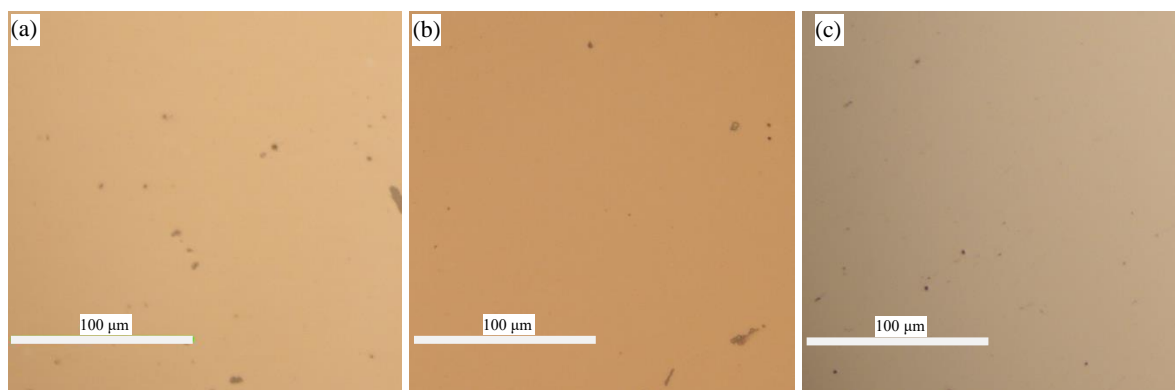
Do wykonania mikrografii próbek został wykorzystany mikroskop optyczny Zeiss. Wykorzystano obiektyw o powiększeniu 20x i okular o powiększeniu 10x. Do charakterystyki optycznej otrzymanych warstw wykorzystano spektrofotometr UV-VIS Lambda 900 firmy Zeiss pracujący w zakresie pomiarowym 250 – 2500 nm. Porównano transmitancję w zakresie fal ultrafioletowych, widzialnych oraz podczerwonych. Wyniki przedstawiono w postaci transmitancji w funkcji długości fali. Dla każdej z warstw, metodą czteropunktową, wykonano 6 pomiarów rezystancji w różnych miejscach.

Tabela 1 Wykaz badanych warstw
Table 1 List of examined films

Nazwa próbki	Technika wytwarzania	Temperatura procesu [°C]
PVD100		100
PVD200	Rozpylanie magnetronowe	200
PVD300		300
ALD100		100
ALD200	ALD	200
ALD300		300

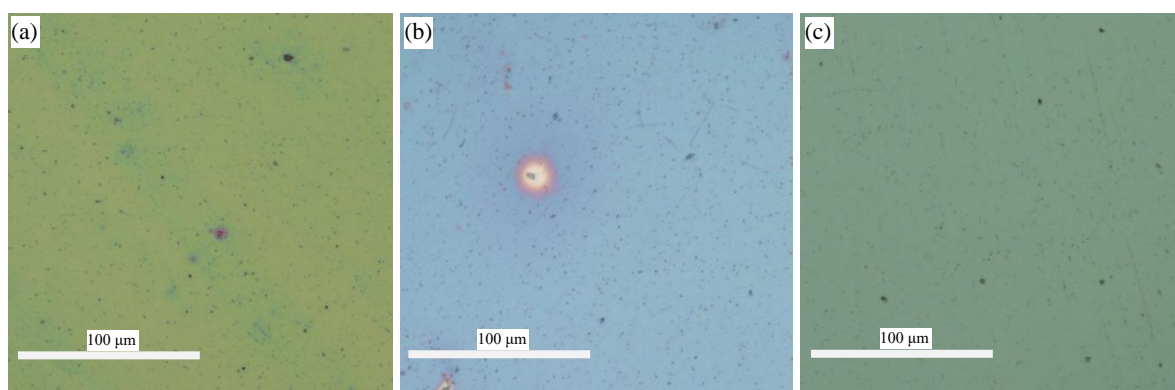
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

3.1 Analiza morfologii



Rysunek 2 Morfologie warstw: (a) – PVD100; (b) – PVD200; (c) – PVD300

Figure 2 Morphologies of the films: (a) – PVD100; (b) – PVD200; (c) – PVD300



Rysunek 3 Morfologie warstw: (a) – ALD100; (b) – ALD200; (c) – ALD300

Figure 3 Morphologies of the films: (a) – ALD100; (b) – ALD200; (c) – ALD300

Morfologia próbek wytworzonych w procesie magnetronowym, charakteryzuje się jednorodną powierzchnią, z występującymi w niewielkiej ilości drobnymi okrągłymi defektami, zwanymi potocznie „mikropinhole”. Próbki otrzymane w temperaturze 100 i 200 °C posiadają podobną barwę dla tych samych warunków oświetlenia, natomiast próbka wytworzona w temperaturze 300 °C widocznie różni się barwą.

Powierzchnie próbek wytworzonych metodą ALD, posiadają dużą ilość równomiernie rozłożonych defektów punktowych, o widocznie zróżnicowanych ich wielkościach. Próbka wytworzona w temperaturze 200 °C posiada dodatkowo na całej powierzchni duże defekty równomiernie rozmieszczone, posiadające wokół nich otoczkę o wyraźnie odmiennych właściwościach optycznych. Barwy próbek są wyraźnie odmiennie od siebie dla tych samych warunków oświetlenia. Może to świadczyć o fakcie, że zmienna temperatura może powodować powstawanie na powierzchni szklanego podłoża nanometrycznej warstwy krzemu o różnych grubościach. Cienkie, transparentne warstwy krzemu, w zależności od swojej grubości, mogą wykazywać zmienną barwę.

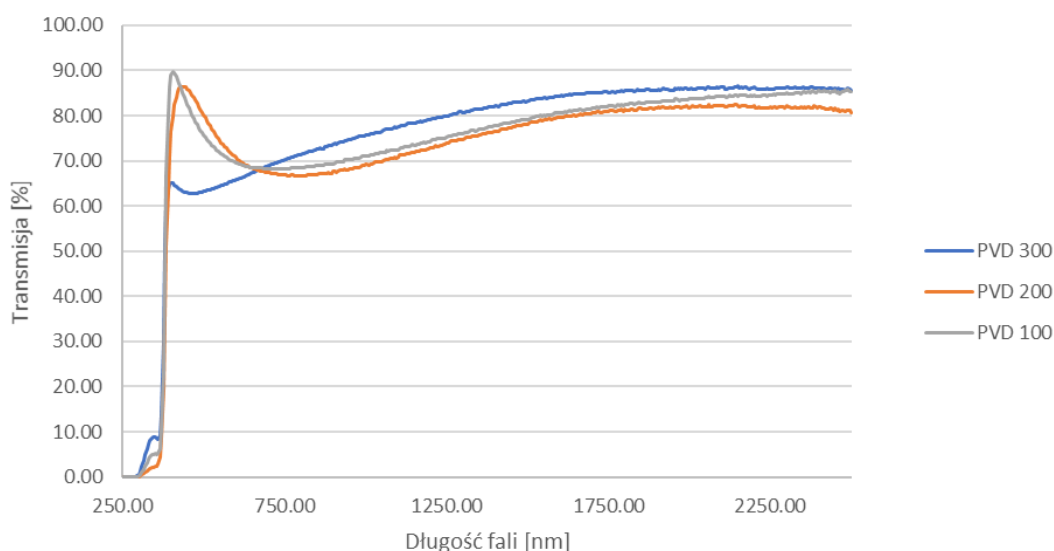
3.2 Pomiar rezystancji metodą czteropunktową

Tabela 2 Wartości rezystancji otrzymanych warstw
Table 2 Values of resistance of obtained films

Nazwa próbki	Rezystancja [Ω]						Średnia [Ω]	Odchylenie standardowe
PVD100	Niemożliwym było uzyskanie wyniku							
PVD200	884,7	887	907,5	892	899	874	890,70	10,66
PVD300	4282	3955	4102	4176	4046	4218	4129,83	109,11
ALD100	3496	3599	3622	3454	3933	3881	3664,17	181,55
ALD200	528,6	504,2	543,3	513,6	506,1	508	517,30	14,15
ALD300	633,4	617	613,8	619,7	628,7	617,3	621,65	7,00

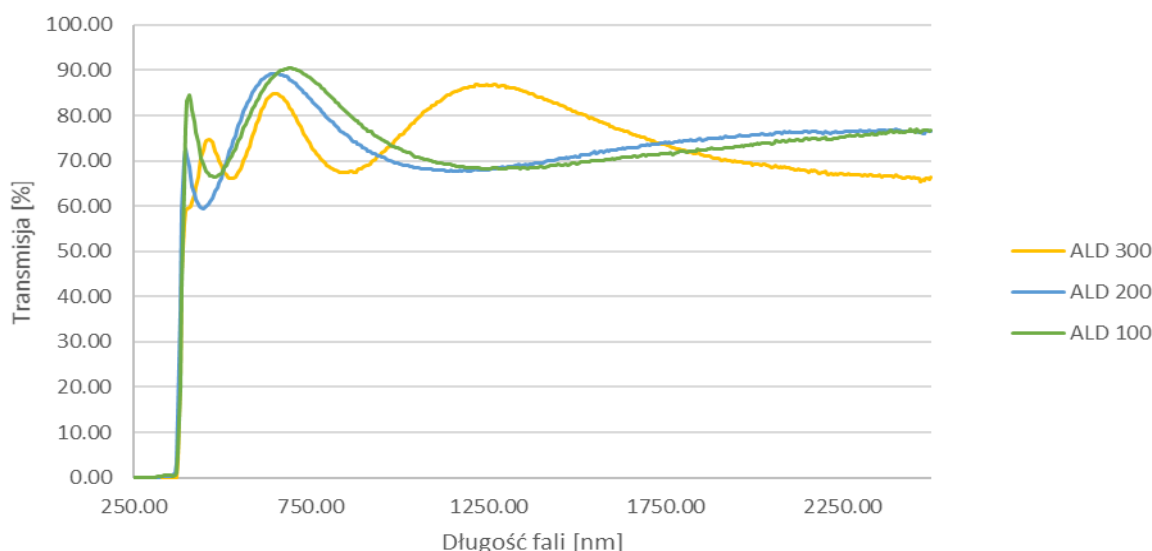
Badanie metodą czteropunktową wykazało, że cienkie warstwy ZnO mogą wykazywać skrajnie różne wartości rezystancji w zależności od wybranej techniki oraz temperatury osadzania. W przypadku próbki PVD100 nie udało się wyznaczyć rezystancji, prawdopodobnie ze względu na wynik znajdujący się poza zakresem wykorzystanej techniki. Powodem występowania takiego zjawiska mogło być anomalnie wysokie ciśnienie parcjale tlenu w procesie magnetronowym przeprowadzonym w 100 °C [37]. Najbardziej optymalną techniką, w kontekście transparentnej elektroniki, wydaje się być proces ALD przeprowadzany w 200 °C. Dla rozpylania magnetronowego najniższe wartości rezystancji również zostały osiągnięte dla warstwy uzyskanej w 200 °C, jednak wciąż są one wyższe o około 370 Ω od wartości uzyskanych przez powłoki nanoszone na drodze ALD.

3.3 Pomiar własności optycznych z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis



Rysunek 4 Wyniki pomiarów transmitancji warstw wytworzonych w procesie rozpylania magnetronowego

Figure 4 Results of transmittance measurements of films obtained by magnetron sputtering



Rysunek 5 Wyniki pomiarów transmitancji warstw wytworzonych w procesie ALD
Figure 5 Results of transmittance measurements of films obtained by ALD

W zakresie długości promieniowania podczerwonego (750 – 2500 nm) największą transmitancją charakteryzuje się próbka PVD300 (75 – 85%), a najmniejszą próbki ALD100 i ALD200 (70 -75 %). Próbki wytworzone w procesie magnetronowego rozpylania posiadają w zakresie bliskiej podczerwieni wyższą transmitancję niż próbki wytworzone w procesie ALD.

Warstwy wytworzone w procesie magnetronowym, w temperaturach 100 i 200 °C posiadają podobną charakterystykę transmisji w całym spektrum pomiarowym, natomiast próbka wytworzona w temperaturze 300 °C posiada odbiegającą charakterystykę szczególnie w zakresie widzialnym. Największa różnica widoczna jest w zakresie długości fal 450 nm w której próbka PVD300 posiada znacznie niższą wartość transmitancji sięgającą 62%, natomiast dla próbek PVD100 i 200 wartość transmitancji wynosi odpowiednio 90 i 85%.

Powłoki wytworzone w procesie ALD, w temperaturach 100 i 200 °C posiadają podobną charakterystykę transmisji w całym spektrum pomiarowym, natomiast próbka wytworzona w temperaturze 300 °C posiada odbiegającą charakterystykę szczególnie w zakresie bliskiej podczerwieni. Największa różnica widoczna jest w zakresie długości fal 1250 nm w której próbka PVD300 posiada znacznie wyższą wartość transmisji sięgającą 87%, natomiast dla próbek PVD100 i PVD200 wartość transmisji wynosi odpowiednio 68%.

4. PODSUMOWANIE

W toku badań wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury procesu rozpylania magnetronowego jak i ALD zmiany rezystancji i transmitancji nie są stopniowe, ale występują raczej skokowo. W przypadku obydwu procesów zmiana temperatury o 100 °C może powodować zmianę rezystancji aż o rząd wielkości, w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwiając pomiar. Podczas badań właściwości optycznych takie skokowe zmiany można zaobserwować dla warstw osadzanych w temperaturze 300 °C. W przypadku procesu rozpylania magnetronowego występuje ona w okolicach długości fali 450 nm, natomiast dla procesu ALD w podczerwieni (około 1250 nm długości fali).

LITERATURA

- [1] J. Chennupati, S.J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications, Elsevier Science, 2006.
- [2] Ł. Wachnicki, Strukturalna, Optyczna i Elektryczna Charakteryzacja Warstw Monokrystalicznych Oraz Nanostruktur Tlenku Cynku Otrzymywanych Metodą Osadzania Warstw Atomowych, Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki PAN, 2014.
- [3] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen, E.J. Mittemeijer, Journal of Applied Crystallography 38 (2005) 1–29.
- [4] Z. Wiliński, L. Lipińska, R. Batijewski, A. Marcjaniuk, Materiały Elektroniczne 37 (2009) 13–20.
- [5] V. Galstyan, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Ceramics International 41 (2015) 14239–14244.
- [6] Q. Wan, L. Quihong, Y. Chen, T. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, Applied Physics Letters (n.d.) 3654–3656.
- [7] M. Kwoka, B. Łysoń-Sypien, A. Kulis, M. Maslyk, M. Borysiewicz, E. Kamińska, J. Szuber, Materials (2018).
- [8] J. Luo, Y. Wang, Q. Zhang, Solar Energy 163 (2018) 289–306.
- [9] M.I. Fathima, K.S.J. Wilson, Vacuum 165 (2019) 58–61.
- [10] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, Advanced Materials 21 (2009) 4087–4108.
- [11] C. Biswas, Z. Ma, X. Zhu, T. Kawaharamura, K.L. Wang, Solar Energy Materials and Solar Cells 157 (2016) 1048–1056.
- [12] H.-K. Kim, K.-B. Chung, J. Kal, Journal of Alloys and Compounds (n.d.) 487–495.
- [13] N.P. Klochko, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, D.O. Zhadan, K.S. Klepikova, G.S. Khrypunov, S.I. Petrushenko, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, S.V. Dukarov, A.L. Khrypunova, Solar Energy 164 (2018) 149–159.
- [14] E. Abdeltwab, F.A. Taher, Thin Solid Films 636 (2017) 200–206.
- [15] J.K. Hyun, S. Zhang, in: Magnetic Nano- and Microwires, Elsevier, 2015, pp. 125–146.
- [16] T. Rezkallah, I. Djabri, M.M. Koç, M. Erkovan, Yu. Chumakov, F. Chemam, Chinese Journal of Physics 55 (2017) 1432–1440.
- [17] O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, in: Functional Materials, Elsevier, 2012, pp. 193–228.
- [18] X. Liang, L. Shen, C. Wang, Nano Energy 59 (2019) 651–666.
- [19] C. Manoharan, G. Pavithra, S. Dhanapandian, P. Dhamodharan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 149 (2015) 793–799.
- [20] S.-H. Moon, W.J. Choi, S.-W. Choi, E.H. Kim, J. Kim, J.-O. Lee, S.H. Kim, Toxicology Reports 3 (2016) 430–438.
- [21] M. Sabzi, S.M. Far, S.M. Dezfuli, Ceramics International 44 (2018) 21395–21405.
- [22] C. Ratnasamy, J.P. Wagner, Catalysis Reviews 51 (2009) 325–440.
- [23] M. Baradaran, F.E. Ghodsi, C. Bittencourt, E. Llobet, Journal of Alloys and Compounds 788 (2019) 289–301.
- [24] A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, Materials Science in Semiconductor Processing 69 (2017) 44–51.
- [25] M. Hjiri, M.S. Aida, O.M. Lemine, L. El Mir, Materials Science in Semiconductor Processing 89 (2019) 149–153.
- [26] M.-H. Hong, H. Choi, D.I. Shim, H.H. Cho, J. Kim, H.-H. Park, Solid State Sciences 82 (2018) 84–91.

- [27] F.K. Shan, Z.F. Liu, G.X. Liu, W.J. Lee, G.H. Lee, I.S. Kim, B.C. Shin, Y.S. Yu, *Journal of Electroceramics* 13 (2004) 189–194.
- [28] Z.Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, X.L. Yuan, T. Sekiguchi, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 4807.
- [29] S.H. Ribut, C.A. Che Abdullah, M.Z. Mohammad Yusoff, *Results in Physics* 13 (2019) 102146.
- [30] M.-H. Hong, D.I. Shim, H.H. Cho, H.-H. Park, *Applied Surface Science* 446 (2018) 160–167.
- [31] V. Kumar, S.K. Singh, H. Sharma, S. Kumar, M.K. Banerjee, A. Vij, *Physica B: Condensed Matter* (n.d.) 221–226.
- [32] N.A. Vorobyeva, M.N. Romyantseva, R.B. Vasiliev, V.F. Kozlovskiy, Yu.M. Soshnikova, D.G. Filatova, V.B. Zaytsev, A.V. Zaytseva, A.M. Gaskov, *Vacuum* 114 (2015) 198–204.
- [33] S. Kim, C. Hwang, S.-H. Park, S. Yun, *Thin Solid Films* (2005) 103–108.
- [34] J. Li, Y. Lai, Y. Xu, Z. Chen, Y. Pei, W. Gang, *Vacuum* (n.d.) 76–82.
- [35] Z. Cao, in: *Thin Film Growth*, Elsevier, 2011, pp. 185–210.
- [36] P. Boryło, K. Matus, K. Lukaszewicz, J. Kubacki, K. Balin, M. Basiaga, M. Szindler, J. Mięka, *Applied Surface Science* 474 (2019) 177–186.
- [37] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, G. Nunes, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 1117–1119.