

УДК 537.311

ОСАЖДЕНИЕ ВЫСОКООМНЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ZnO ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ DC-МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА СТЕКЛЯННЫХ, Si И PEDOT-PSS, PEDOT-PSS(ПВС) ПОДЛОЖКАХ

Э.Р. АРАКЕЛОВА, А.М. ХАЧАТРЯН, К.Э. АВДЖЯН, Н.С. АРАМЯН,
В.А. ГЕВОРКЯН, С.Г. ГРИГОРЯН, Г.Н. МИРЗОЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

(Поступила в редакцию 4 марта 2011 г.)

Методом DC-магнетронного распыления цинковой мишени в интервале температур $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$ получены высокоомные пленки ZnO (1.1×10^9 , 2×10^{11} , 1.3×10^6 и 10^8 Ом см) на стеклянных, Si и композитных подложках на основе поли(3,4-этилендиокситиофена), допированного полистиролсульфоновой кислотой (PEDOT-PSS), композитных гибких подложках PEDOT-PSS в полимерной матрице поливинилового спирта (ПВС). Изучены структурные, оптические, электрофизические характеристики пленок ZnO, полученных на разных подложках. Пленки ZnO, полученные в определенном технологическом режиме, на всех подложках ориентированы вдоль кристаллографического направления (002), с коэффициентом пропускания порядка 80–90% в области 400–1000 нм. Разработанная технология получения высокоомных, текстурированных пленок ZnO при низких температурах подложки может быть применена при создании функциональных элементов акусто- и биоэлектроники.

1. Введение

Оксид цинка – один из перспективных широкозонных материалов, обладающий прекрасными электрическими и оптическими свойствами, с широким спектром применения в оптических устройствах, в качестве функциональных покрытий, сенсоров, прозрачных электродов, в солнечных ячейках, в устройствах поверхностно акустических волн и т.п. [1-4]. В последние годы большое внимание привлекает использование пленок ZnO в устройствах поверхностно-акустических волн [5-8]. Для применения в этих устройствах пленки оксида цинка должны иметь преимущественную ориентацию вдоль кристаллографического направления (002), экстремально однородную поверхность, высокое удельное сопротивление.

Пленки ZnO получают различными технологиями – молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевое испарение, газовый транспорт, спрей-пиролиз, золь-гель технология, импульсное лазерное испарение, DC и RF магнетронное распыление.

В настоящее время DC и RF магнетронное распыление для формирова-

ния пленок считается наиболее часто используемой технологией ввиду относительной дешевизны, широких возможностей управления процессом получения качественных, ориентированных пленок как на ориентированных, так и на аморфных подложках при относительно низких температурах подложки. Однако, во всех публикациях высокоомные, кристаллические пленки ZnO с преимущественной ориентацией вдоль кристаллографического направления (002) получают при температуре не ниже 200°C с последующим высокотемпературным отжигом.

Получение ориентированных пленок ZnO с высоким удельным сопротивлением при низких температурах подложки без последующей операции отжига является весьма актуальной задачей как при нанесении многослойных покрытий (замедляются процессы взаимной диффузии слоев, что увеличивает эффективность работы устройств), так и для нанесения защитных от ультрафиолетового излучения покрытий на полимерные подложки при температурах, не превышающих температуру их размягчения.

В последнее время появились многочисленные публикации по гибким электронным устройствам, включающим органические электронные устройства, как, например, на основе PEDOT-PSS, имеющим многочисленные применения ввиду механической гибкости и дешевизне [9-11]. PEDOT-PSS стал одним из перспективных проводящих полимеров ввиду его растворимости в водных растворах, высокой прозрачности в видимом диапазоне и прекрасной термической стабильности. PEDOT-PSS широко используется в органических электронных устройствах, особенно в оптоэлектронных устройствах [12-14].

Настоящая работа посвящена получению высокоомных тонких пленок оксида цинка с кристаллографической ориентацией (002), с воспроизводимыми оптическими и электрофизическими характеристиками методом DC-магнетронного распыления цинковой мишени на стеклянных, кремниевых, а также на композитных подложках на основе PEDOT-PSS и композитных гибких подложках PEDOT-PSS в матрице поливинилового спирта (ПВС) в интервале температур $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$.

2. Экспериментальная часть

В исследованиях использовались PEDOT-PSS в виде 1.5% водной дисперсии (Aldrich) и поливиниловый спирт (PVA) с мол. массой 50000 (Japan VAM & Roval Co. Ltd.). Пленки PEDOT-PSS толщиной 60 нм наносились на стеклянные подложки методом спин-нанесения. Пленки PEDOT-PSS сушили при 140°C в течение 10 мин на воздухе. Композиционные полимерные пленки получались тщательным смешением 5% раствора PVA и водной дисперсии PEDOT-PSS, взятых в весовом соотношении 2:1, и дальнейшим спин-нанесением на стеклянные подложки при скорости оборотов центрифуги 1500 об/мин. Композиционные пленки PEDOT-PSS с поливиниловым спиртом толщиной ~200 нм на стеклянных подложках сушили при 100°C в течение 10 мин на воздухе. Композитные пленки PVA+PEDOT-PSS толщиной ~30–50 мкм, благодаря низкой

адгезии к стеклянным подложкам, удалось отделить от подложки и таким образом иметь проводящие гибкие пленочные материалы.

Пленки ZnO осаждались DC магнетронным распылением плоской цинковой мишени (диаметр мишени – 5.5 мм, толщина – 7 мм) в аргон-кислородной среде при рабочем вакууме 5×10^{-2} мм рт.ст. на модернизированной установке УВН-71ПЗ, представляющей из себя магнетронное устройство на постоянном токе, предназначенное для ионно-плазменного распыления металлической мишени. Установка оснащена системой измерения и контроля потока рабочего газа, состоящей из блока питания и индикации PR4000F и двух регуляторов расхода газа MFC1179. Технологические параметры осаждения варьировались в следующих интервалах: температура подложки $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$; расстояние мишень-подложка 70–130 мм; соотношение рабочих газов Ar:O₂ от 3:1 до 1:3; мощность магнетронного источника 60–120 Вт. Для осаждения пленок в вышеуказанном интервале температуры использовалась система на основе элемента Пельтье. В качестве подложек использовались Si, SiO₂, PEDOT-PSS и PEDOT-PSS(ПВС). Подложки с использованием специальных зажимов закреплялись в устройстве, осуществляющем их перемещение внутри вакуумной камеры. Процесс осаждения тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления цинковой мишени проводился при параллельном расположении мишени и подложки. Для обеспечения чистоты процесса осаждения вакуумная система перед нанесением пленок откачивалась до уровня 2×10^{-6} мм рт.ст.

Рентгенографические исследования пленок ZnO проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение Cu K_α). ИК-спектры снимались на спектрометре NEXUS FT-IR. Толщина пленок ZnO измерялась на спектрометре Filmetrics F20. На основе измерений коэффициентов пропускания и отражения на спектрометре HR2000+ES определен край фундаментальной полосы поглощения пленок ZnO.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок ZnO проводились на сканирующем электронном микроскопе VEGA TS 5130MM. Вольтамперные характеристики (ВАХ) пленок ZnO, гетероструктур ZnO-Si, ZnO-PEDOT-PSS, ZnO-PEDOT-PSS(ПВС), а также PEDOT-PSS, PEDOT-PSS(ПВС) измерялись по схеме электрометрического преобразователя на основе прецизионного операционного усилителя LF356 с полевыми транзисторами на входе. Для проведения электрических измерений низкоомные контакты к ZnO, Si, композитным подложкам PEDOT-PSS и гибким подложкам PEDOT-PSS(ПВС) изготавливались вакуумным лазерным осаждением соответствующего металла. Для ZnO-Si, ZnO-PEDOT-PSS, ZnO-PEDOT-PSS(ПВС) в качестве низкоомного контакта была использована сурьма с последующим термическим напылением слоя индия, а для пленок ZnO использовался цинк. Осаждение металлов проводилось на лазерно-напылительной установке, состоящей из установки вакуумного осаждения ВУП-4 (предельный остаточный вакуум 2×10^{-6} мм рт.ст.) и импульсного лазера (длина волны излучения 1.06 мкм, длительность импульса $\sim 3 \times 10^{-8}$ сек, интенсивность в зоне облучения мишени

10^8 – 10^9 Вт/см²). Существенное отличие лазерного формирования низкоомных контактов от других способов заключается в исключении как предварительных (лазерная чистка, химическое травление или отжиг) обработок поверхности пленок и подложек, так и окончательного высокотемпературного отжига [15].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Нами была исследована зависимость кристаллической структуры пленок ZnO, полученных на стеклянных подложках при температуре 30°C и соотношении рабочих газов Ar:O₂ 3:1 от мощности магнетронного источника. Рентгенографические исследования показали, что структура пленок зависит от мощности магнетронного источника. Методом магнетронного распыления цинковой мишени получены аморфные образцы тонких пленок оксида цинка на стеклянных подложках при давлениях порядка 10^{-3} мм рт.ст., мощности магнетронного источника $W = 60$ Вт, времени осаждения $t = 20$ мин., при соотношении смеси газов Ar:O₂ = 3:1 и расстояниях мишень–подложка в интервале 70–130 мм (рис.1а,б,в). Для пленок ZnO, осажденных при мощности магнетронного источника 90 Вт, наблюдалась поликристаллическая структура. Увеличение мощности магнетронного источника от 90 до 120 Вт и расстояния мишень–подложка от 70 до 110 мм приводит к переходу от поликристаллических образцов пленок ZnO к образцам, ориентированным вдоль кристаллографического направления (002) (рис.1г,д,е). Измерение толщины пленок ZnO показало, что пленки, осаж-

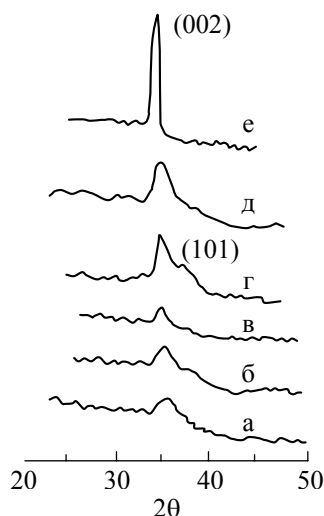


Рис.1. Дифрактограммы образцов ZnO при мощности магнетронного источника $W = 60$ Вт (а,б,в) и при $W = 120$ Вт (г,д,е).

денные на стеклянных подложках при расстоянии мишень–подложка $l = 70$ мм, неравномерны по толщине. Начиная с расстояний $l = 90$ мм, происходит равномерное осаждение пленок на площади 100×100 мм² (отличие толщин от центра до края менее 10%). При расстоянии мишень–подложка 130 мм и более наблю-

дается ухудшение кристаллической структуры пленок. В дальнейшем физические характеристики пленок ZnO в зависимости от технологических режимов их получения исследовались для пленок, полученных при расстоянии мишень–подложка 110 мм.

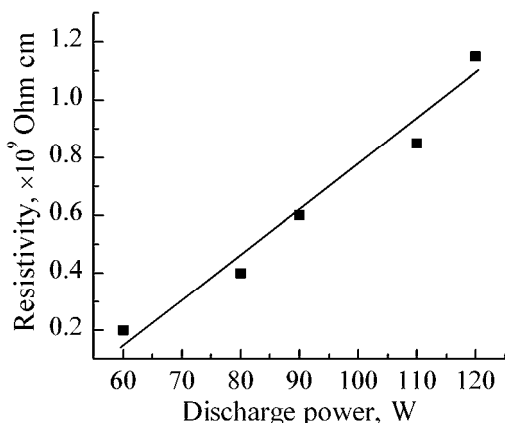


Рис.2. Зависимость удельного сопротивления пленок ZnO от мощности магнетронного источника.

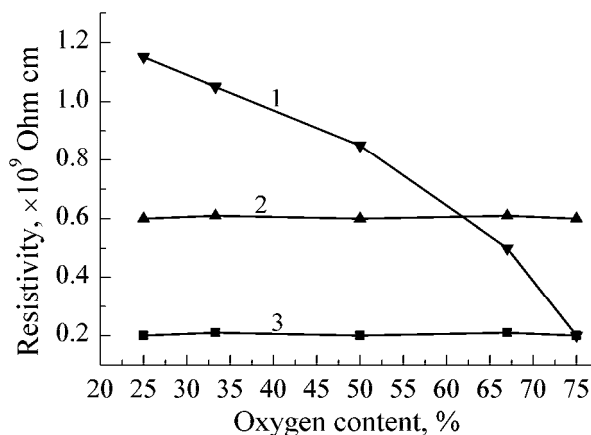


Рис.3. Зависимость удельного сопротивления пленок ZnO, осажденных на стеклянных подложках при температуре +30°C от процентного содержания кислорода в смеси газов аргон–кислород при разных мощностях магнетронного источника: 1) 60 Вт, 2) 90 Вт, 3) 120Вт.

На рис.2 представлена зависимость удельного сопротивления пленок ZnO от мощности магнетронного источника. Установлено, что удельные сопротивления аморфных (мощность магнетронного источника 60 Вт) и поликристаллических (90 Вт) пленок ZnO составляют, соответственно, 2×10^8 Ом см и 6×10^8 Ом см при постоянном соотношении газов Ar:O₂ 3:1. Увеличение степени кристалличности пленок ZnO со-

проводилось увеличением их удельного сопротивления. На рис.3 показана зависимость удельного сопротивления для аморфных (60 Вт), поликристаллических (90 Вт) и текстурированных (120 Вт) пленок ZnO от процентного содержания кислорода в смеси Ar:O₂. Из рис.3 очевидно, что удельные сопротивления аморфных и поликристаллических пленок ZnO составляют, соответственно, 2×10^8 Ом см и 6×10^8 Ом см и не зависят от процентного содержания кислорода в смеси. Однако для пленок ZnO, ориентированных вдоль кристаллографического направления (002), удельные сопротивления пленок растут с уменьшением содержания кислорода в смеси Ar:O₂. Удельное сопротивление пленок ZnO при 25%-ом содержании кислорода в рабочей смеси аргон–кислород составляет порядка 10^9 Ом см.

Табл. 1. Удельные сопротивления подложек PEDOT PSS, PEDOT PSS(ПВС) при температуре $T = 30^\circ\text{C}$ и пленок ZnO на стеклянных, кремниевых, PEDOT PSS, PEDOT PSS(ПВС) подложках.

Пленки ZnO на разных подложках	Удельные сопротивления, Ом см
стеклянные	1.1×10^9
кремниевые	2×10^{11}
PEDOT-PSS	1.3×10^6
PEDOT-PSS(ПВС)	9.4×10^7
Полимерные подложки	
PEDOT-PSS	2.5×10^{-2}
PEDOT-PSS(ПВС)	0.45

Таким образом, установлены оптимальные технологические параметры формирования высокоомных, кристаллических тонких пленок ZnO толщиной порядка 120 нм, ориентированных вдоль кристаллографического направления (002), осажденных на стеклянные подложки при температуре $+30^\circ\text{C}$: расстояние мишень–подложка 110 мм; мощность магнетронного источника 120 Вт; соотношение рабочих газов Ar:O₂ 3:1, т.е. процентное содержание кислорода в рабочей смеси аргон–кислород составляет 25%. При данных оптимальных технологических режимах формирования пленок ZnO на стеклянных подложках при температуре $+30^\circ\text{C}$ были получены также пленки ZnO на кремниевых, композитных подложках PEDOT-PSS и гибких подложках PEDOT-PSS в полимерной матрице ПВС, PEDOT-PSS(ПВС). Рентгенофазовым анализом показано, что пленки ZnO получаются ориентированными вдоль направления (002) вне зависимости от типа подложки, при установленных оптимальных технологических режимах осаждения пленок ZnO. Удельные сопротивления пленок ZnO, осажденных на композитной подложке PEDOT-PSS, гибкой подложке PEDOT-PSS(ПВС) при температуре $+30^\circ\text{C}$ составляли, соответственно, 1.3×10^6 Ом см и 9.4×10^7 Ом см, а удельные сопротивления самих подложек PEDOT-PSS и PEDOT-PSS(ПВС) составляли 2.5×10^{-2} Ом см и 0.45 Ом см (табл.1). Пленки ZnO, осажденные на кремниевых подложках при этой же температуре, обладали более высоким удельным сопротивлением порядка 10^{11} Ом см.

Из оптических измерений было установлено, что пленки ZnO, полученные на стеклянных подложках при вышеуказанных оптимальных технологических режимах, прозрачны (пропускание 80–90%) в диапазоне длин волн 400–1000 нм (рис.4). Пропускание PEDOT-PSS, PEDOT-PSS(ПВС) в диапазоне длин волн 400–1000 нм составляло 80–90%, которое незначительно менялось после осаждения пленок ZnO (рис.5а,б).

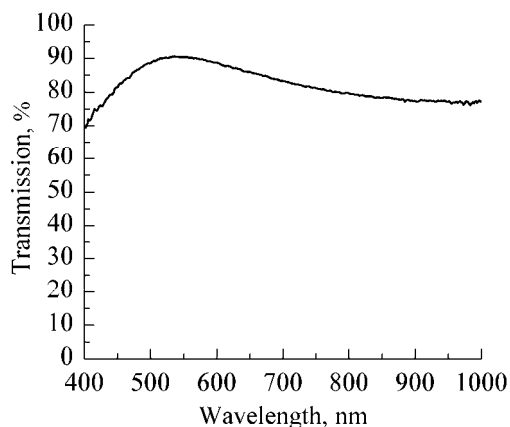


Рис.4. Пропускание пленки ZnO (толщина 120 нм), осажденной на стеклянной подложке ($T = +30^{\circ}\text{C}$) при оптимальных технологических режимах получения пленок.

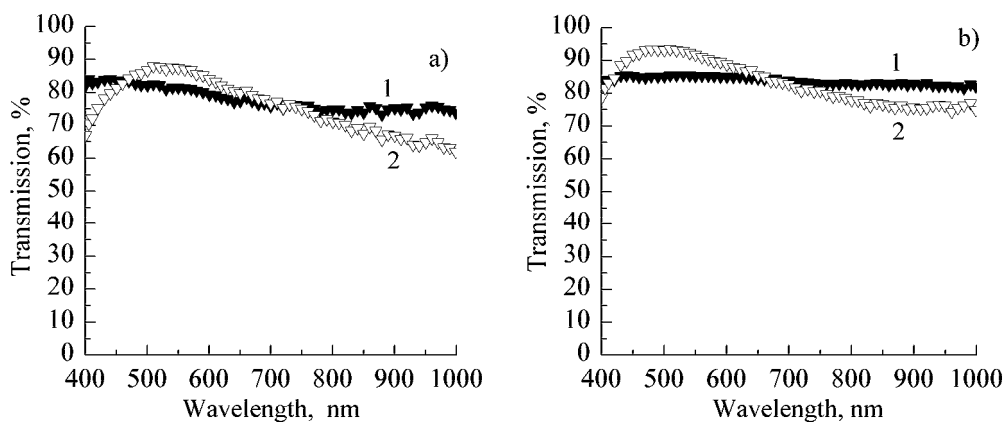


Рис.5. Зависимость коэффициента пропускания (%) от длины волны для а) 1 – PEDOT-PSS и 2 – ZnO-PEDOT-PSS; б) 1 – PEDOT-PSS(ПВС) и 2 – ZnO-PEDOT-PSS(ПВС).

Исследования по осаждению пленок ZnO на стеклянных и кремниевых подложках в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$ при вышеописанных оптимальных технологических параметрах осаждения показали, что как на кремниевой, так и на стеклянной подложке формируются высокоомные, текстурированные пленки вдоль кристаллографического направления (002). На рис.6

приведены зависимости удельных сопротивлений пленок ZnO, осажденных в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$ на кремниевых и стеклянных подложках. Видно, что в интервале температур $-20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$ удельное сопротивление пленок ZnO как на стеклянной, так и на кремниевой подложках меняется незначительно.

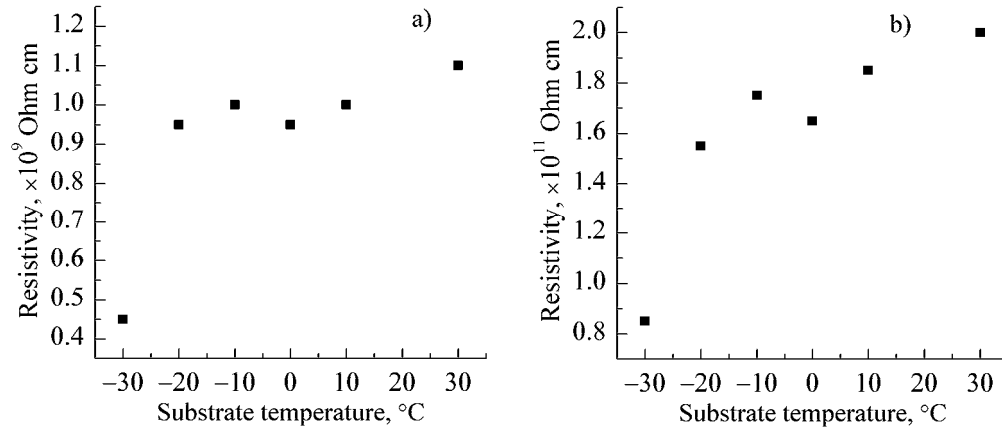


Рис.6. Зависимости удельных сопротивлений пленок ZnO, осажденных на стеклянных (а) и кремниевых (б) подложках в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$.

На основе измеренных коэффициентов пропускания и отражения исследован край фундаментальной полосы поглощения для пленок ZnO, полученных в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$. Определена частотная зависимость коэффициента поглощения α . При допущении параболичности вблизи экстремумов энергетических зон, коэффициент поглощения α связан с оптической щелью соотношением

$$\alpha h\omega = A(h\omega - E_{\text{opt}})^n,$$

где A – не зависящая от частоты постоянная величина, E_{opt} – ширина запрещенной зоны. Из анализа частотных зависимостей установлено, что для пленок ZnO, полученных в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$, наблюдаются прямые вертикальные переходы ($n = 1/2$) (рис.7). Из рис.7 определено значение края фундаментальной полосы поглощения для пленок ZnO, осажденных в исследуемом температурном интервале, который составляет 3.28 эВ и близок к теоретическому значению 3.3 эВ для стехиометрического объемного ZnO, и находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением 3.3 эВ для объемных кристаллов ZnO [16-18].

Для пленок ZnO, осажденных на кремниевых подложках в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$, проведено исследование микроструктуры поверхности и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ состава на СЭМ VEGA TS 5130MM. Количественные результаты микроанализа для всех исследованных пленок указывают на образование близких к стехиометричности

пленок ZnO с соотношением O:Zn 1.05:1. Исследования микроструктуры поверхности пленок ZnO показывают на наличие плотной упаковки наночастиц ZnO со средним размером частиц порядка 40–50 нм (рис.8).

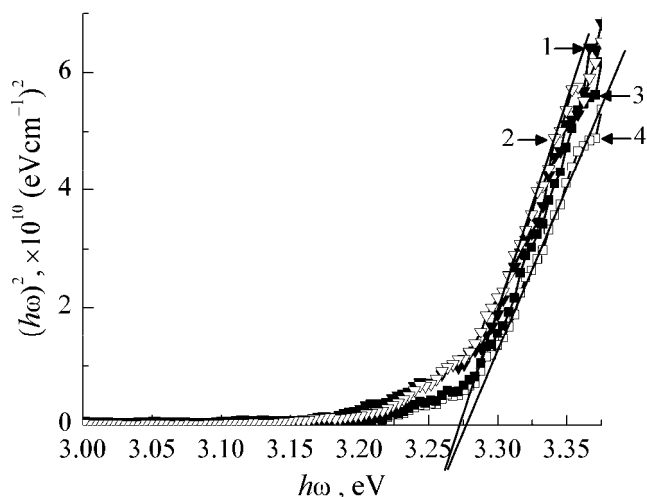


Рис.7. Край фундаментальной полосы поглощения пленок ZnO (толщина 120 нм), осажденных в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$: 1) -30°C , 2) -20°C , 3) 0°C , 4) $+30^{\circ}\text{C}$.

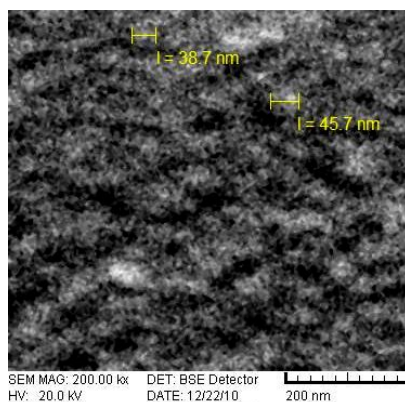


Рис.8. СЭМ микрофотография поверхности пленки ZnO, осажденной на кремниевой подложке.

4. Заключение

Методом DC-магнетронного распыления цинковой мишени, варьированием технологических параметров (мощность магнетронного источника, соотношение рабочих газов Ag:O₂, расстояние мишень–подложка) выбраны оптимальные параметры осаждения тонких пленок оксида цинка при которых формируются ориентированные, кристаллические, стехиометричные пленки оксида цинка на разных подложках.

Показана возможность получения стехиометричных, высокоомных пленок оксида цинка, ориентированных вдоль кристаллографического направления (002) на твердых (стеклянных, Si) и гибких подложках (PEDOT-PSS, PEDOT-PSS(ПВС)) без высокотемпературного отжига в температурном интервале $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта МНТЦ А-1563.

ЛИТЕРАТУРА

1. **W.X.Cheng, A.L.Ding, X.S.Zheng, P.S.Qiu, X.Y.He.** International Materials Research Conference, IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series, **152**, 012036 (2009) doi:10.1088/1742-6596/152/1/012036.
2. **E.Chitanu, I.Gheorghe.** Int. J. Comput., **4**, 243, (2010).
3. **B.Lucas, A.El Armani, A.Moliton, M.Dilhan.** Superlattice Microst., **42**, 357 (2007).
4. **J.Daugėla, S.Joneliūnas, A.Jotautis, R.Naujokaitis, E.Klovaite.** Electronics and Electrical Engineering. Kaunas: Technologija, **63**, 70 (2005).
5. **Z.L.Wang, J.H.Song.** Science, **312**, 242 (2006).
6. **Q.J.Wang, Ch.Pflügl, W.F.Andress, et al.** J. Vac. Sci. Technol. B, **26**, 1848 (2008).
7. **Y.Q.Fu, J.K.Luo, X.Y.Du, A.J.Flewitt, et al.** Sensor Actuator B, **143**, 606 (2010).
8. **L.Groenendaal, F.Jonas, D.Freitag, et al.** Adv. Mater., **12**, 481(2000).
9. **M.Nishii, R.Sakurai, K.Sugie, Y.Masuda.** SID Symposium Digest, 768 (2009).
10. **F.X.Xie, C.J.Liang, Z.Q.He, Y.L.Tao.** Int. J. Photoenergy, **6**, ID 415861 (2008).
11. **J.Ouyang, Y.Yang.** Adv. Mater., **18**, 2141 (2006).
12. **Yi-M.Chang, L.Wang, Wei-F.Su.** Org. Electronics, **9**, 968 (2008).
13. **Sh.Badhwar, K.S.Narayan.** J. Sensor, ID 702161 (2008).
14. **A.Moujoud, S.Hoon Oh, H.S.Shin, H.J.Kim.** Phys. Stat. Sol. (a), **207**, 1704 (2010).
15. **A.G.Alexanian, H.N.Avetisyan, K.E.Avjyan, A.M.Khachatryan, G.V.Pluzyan, A.S.Yeremyan.** Proc. 1st Int. Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO 2005, p. 309.
16. **I.Ivanov, J.Pollmann.** Phys. Rev. B, **24**, 7273 (1981).
17. **W.Göpel, J.Pollmann, I.Ivanov, B.Reihl.** Phys. Rev. B, **26**, 3144 (1982).
18. **V.Srikant, D.R.Clarke.** J. Appl. Phys., **83**, 5447 (1998).

FORMATION OF HIGH-OHMIC ORIENTED ZnO FILMS ON GLASS, Si AND PEDOT-PSS, PEDOT-PSS(PVA) SUBSTRATES AT LOW TEMPERATURES BY DC-MAGNETRON DEPOSITION

E.R. ARAKELOVA, A.M. KHACHATRYAN, K.E. AVJYAN, N.S. ARAMYAN,
V.A.GEVORKYAN, S.G. GRIGORYAN, G.N. MIRZOYAN

By DC magnetron sputtering of a Zn target at $-30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 30^{\circ}\text{C}$, high-ohmic ZnO films (1.1×10^9 , 2×10^{11} , 1.3×10^6 and 10^8 Ohm·cm) have been obtained on glass, Si and composite substrates on the basis of (PEDOT-PSS), flexible composite substrates PEDOT-PSS in the polyvinyl alcohol (PVA) polymeric matrix. Structural, optical and electro-physical characteristics of ZnO films formed on various substrates were studied. On all substrates, ZnO films obtained in a certain technological mode are oriented along the crystallographic direction (002) and characterized by transmission coefficient of approximately 80–90% within the frequency region from 400 to 1000 nm. The developed technique of obtaining high-ohmic textured ZnO films at low substrate temperatures can be used to form functional components of acousto- and bioelectronics.