

УДК.621.315.592

СТРУКТУРНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CDO, ОДЕРЖАНИХ РЕАКТИВНИМ МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЮВАННЯМ

В. В. Хомяк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
м. Чернівці, вул.Коцюбинського 2, v.khomyak@chnu.edu.ua

СТРУКТУРНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CDO, ОДЕРЖАНИХ РЕАКТИВНИМ МАГНЕТРОННИМ РОЗПИЛЮВАННЯМ

В. В. Хомяк

Анотація. Досліджені структурні, електричні і оптичні властивості плівок оксиду кадмію, отриманих за допомогою магнетронного розпилювання в суміші аргону і кисню, при різних технологічних умовах осадження. Показано можливість контролювати керувати цими властивостями шляхом зміни умов осадження та проведення ізотермічного відпалу. Встановлено, що даний метод дозволяє отримувати високопровідні прозорі плівки CdO з питомим опором $\rho = 3 \cdot 10^{-4}$ Ом · см і оптичною прозорістю $T \approx 80 - 90$ % .

Ключеві слова: питомий опір, тонкі плівки CdO, магнетронне розпилювання

STRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES CDO FILMS , OBTAINED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

V. V. Khomyak

Abstract. Structural, electrical and optical properties of cadmium oxide films obtained by means of magnetron sputtering in argon and oxygen mixture at various technological depositional conditions have been investigated. There have been shown opportunity for control by changing of depositional conditions and isothermal annealing. This method have allowed to receive high — conductivity transparent CdO films with specific resistivity of $\rho = 3 \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ and optical transparency $T \approx 80 - 90$ %.

Keywords: resistivity, thin film of CdO, magnetron sputtering

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК CDO, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

В. В. Хомяк

Аннотация. Исследованы структурные, электрические и оптические свойства пленок оксида кадмия, полученных с помощью магнетронного распыления в смеси аргона и кислорода, при различных технологических условиях осаждения. Показана возможность контролируемо управлять этими свойствами путем изменения условий осаждения и проведения изотермического отжига. Установлено, что данный метод позволяет получать высокопроводящие прозрачные пленки CdO с удельным сопротивлением $\rho = 3 \cdot 10^{-4}$ Ом · см и оптической прозрачностью $T \approx 80 - 90$ %.

Ключевые слова: удельное сопротивление, тонкие пленки CdO, магнетронное распыление

Вступ

До сьогоднішнього часу велика увага приділяється одержанню і дослідженню прозорих високопровідних тонких плівок оксидів металів (In_2O_3 , SnO_2 , ITO, CdO й ін.) завдяки широкому спектру їх застосування: газові та хімічні сенсори, прозорі електроди в електролюмінесцентних дисплеях на рідких кристалах, захисні та антивідбиваючі покриття, сонячні елементи тощо. Серед вищеназаних оксидів — найменше вивчений CdO, який належить до напівпровідників класу $A^{II}B^{VI}$ з шириною забороненої зони $E_g = 2.2 - 2.7$ eВ. Не дивлячись на велику кількість описаних в літературі методів осадження тонких плівок CdO, на сьогоднішній день ні одному із них не можна віддати переваги, оскільки за своїми структурними, електричними і оптичними параметрами отримані плівки значно відрізняються одна від одної [1—4]. В цьому аспекті технологія отримання прозорих високопровідних плівок оксиду кадмію потребує більш детального додаткового дослідження умов нанесення і фізичних процесів, які проходять при формуванні шарів і впливають на кінцевий результат при створенні різних приладів.

Мета даної роботи — дослідження і встановлення оптимальних умов формування структурно досконалих, високопровідних і високопрозорих нелегованих плівок CdO, отриманих з допомогою методу реактивного магнетронного розпилювання на постійному струмі.

Експеримент

Тонкі плівки CdO наносилися на кремнієві, кварцові та сіталові підкладки при температурах від 300 до 573 К за допомогою магнетронного розпилювання кадмієвої мішені (діаметр 40 мм) у суміші аргону та кисню (реактивний DC метод) на установці ВУП-5М з спеціально сконструйованим зовнішнім блоком живлення магнетрона. З допомогою даного блока можна контролювати задавати на катод значення постійних напруги і струму в межах від 0 до 1000 В і 0 — 500 мА відповідно. Блок має режим стабілізації по струму, що дає можливість підтримувати задане значення струму розряду при розпилюванні і запобігти виникненню неконтрольованих розрядів на катоді. При цьому потужність на катоді і робочий тиск газової суміші під час

осадження плівок підтримувалися сталими впродовж всього процесу напилення. Дослідження кристалічної структури було проведено з допомогою X-променевої дифракції (XRD) на установці Bruker AXS D505 з монохроматичним CuK_α опроміненням. Оптична прозорість вимірювалася на спектрофотометрі СФ-20 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 250 — 1000 нм. Для вивчення впливу відпалу на структурні, електричні і оптичні властивості отриманих плівок проводився їх ізотермічний відпал на повітрі протягом 10 хвилин. Вимірювання питомого опору ρ плівок, одержаних при різних температурах підкладки, а також після проведення відпалу, проводилося з допомогою чотиризондового методу.

Результати та їх обговорення

Технологічні умови нанесення і питомий опір одержаних плівок CdO наведені в таблиці 1. Плівки були без проколів, характеризувалися дзеркально гладкою поверхнею і володіли доброю адгезією до поверхні підкладок. Термозондові дослідження вказали на *n*-тип провідності всіх осаджених плівок. З таблиці видно, що в залежності від технологічних режимів (температури підкладки T_s , струму магнетрона I_m , тиску робочого газу P_g) можна отримувати плівки з різним питомим опором. Вирощування плівок проводилося при співвідношенні $\text{Ar} : \text{O}_2 \approx 4:1$.

На рис. 1 наведені типові рентгенівські дифрактограми плівок CdO, вирощених при різних технологічних режимах. У спектрах спостерігається інтенсивний пік (200), характерний для кубічної структури. Однак плівки, які вирощені при температурах підкладки $T_s \leq 423$ К, збагачені непроореагованим з киснем кадмієм, про що свідчить додатковий пік на кривій X-променевої дифракції (рис. 1, крива 1). Такий же додатковий пік спостерігається для плівок, одержаних при вищих температурах підкладки, коли тиск газу в робочій камері $P_g \leq 0,13$ Па і струм магнетрона $I_m \geq 140$ мА (рис. 1, крива 5). Поява додаткового максимуму пов'язана з присутністю кристалічної фази Cd. Однофазні плівки CdO без слідів неокисленого Cd отримувалися при температурах росту $T_s > 423$ К та відповідному виборі тиску P_g і струму магнетрона I_m . Проведення ізотермічного відпалу протягом 10 хв на повітрі приводило

до того, що всі вирощені плівки ставали однофазними без слідів Cd (див. рис. 1, криві 1, 3 і 5, 6). Максимум інтенсивності основного піка збільшується (зі зникненням додаткового мак-

симуму) як зі збільшенням температури відпалу, так і температури осадження, що вказує на однофазність таких плівок і підвищення їх структурної досконалості.

Технологічні режими та параметри плівок CdO, одержаних реактивним DC методом

Таблиця 1

№ зразка	Температура підкладки T_s , К	Струм магнетрона I_m , мА	Робочий тиск газу P_g , Па	Товщина плівки, нм	Питомий опір $\rho \cdot 10^{-2}$, Ом·см
1	300	50	0.13	550	6.12
2	300	50	0.5	750	8.21
3	300	50	0.8	880	9.40
4	300	50	1.5	950	12.10
5	300	50	2.5	875	13.78
6	300	50	3.5	800	13.48
7	300	50	6.0	1300	14.60
8	300	100	0.13	1175	4.75
9	300	100	1.5	1500	5.80
10	300	100	6.0	1075	5.95
11	300	130	1.5	1800	5.52
12	373	50	0.13	520	0.70
13	373	50	0.8	725	0.75
14	373	50	1.5	850	0.80
15	373	100	1.5	760	0.63
16	373	130	1.5	750	0.59
17	373	100	6.0	925	0.68
18	473	50	0.13	475	0.17
19	473	50	0.5	550	0.18
20	473	50	1.5	575	0.22
21	473	50	6.0	425	0.24
22	473	100	0.8	440	0.19
23	473	100	1.5	500	0.21
24	473	100	2.5	525	0.22
25	473	130	0.8	450	0.20
26	473	130	1.5	550	0.25
27	473	130	3.5	500	0.24
28	473	130	6.0	575	0.27
29	573	50	0.13	625	0.42
30	573	140	0.13	750	0.25

Типові залежності питомого опору плівок CdO, отриманих при різних температурах підкладки (див. табл. 1, зразки 9, 15, 23, 30), від температури ізотермічного відпалу на повітрі T_a наведені на рис. 2.

Видно, що на опір плівок дуже впливає як температура осадження T_s , так і температура відпалу T_a . При зміні температури підкладки від 300 до 573 К, питомий опір змінювався від $5.8 \cdot 10^{-2}$ до $2.5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см відповідно.

Зі збільшенням температури відпалу в інтервалі $T_a = 300 - 573$ К опір зменшується досить різко, досягаючи мінімального значення $\rho = 3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Причому для зразків, отриманих на ненагрітих підкладках (крива 9), ця змі-

на набагато сильніша ніж для зразків, отриманих на нагрітих підкладках (криві 15, 23, 30). При подальшому збільшенні температури відпалу $T_a > 573$ К питомий опір практично не залежить від T_a , або спостерігається тенденція до його збільшення. Аналогічні залежності $\rho = f(T_a)$ спостерігаються для всіх досліджених нами зразків плівок CdO, отриманих при $T_s < 573$ К. Середні температурні коефіцієнти зміни питомого опору $d\rho/dT_a$ для зразків 9, 15, 23, при збільшенні температури відпалу до 573 К, дорівнюють $-2,1 \cdot 10^{-4}$, $-0,22 \cdot 10^{-4}$, $-0,07 \cdot 10^{-4}$ Ом·см/К відповідно. Отже, відпал призводить до покращення електричних і структурних властивостей (див. рис. 1, 2). Приблизно таке ж значення має

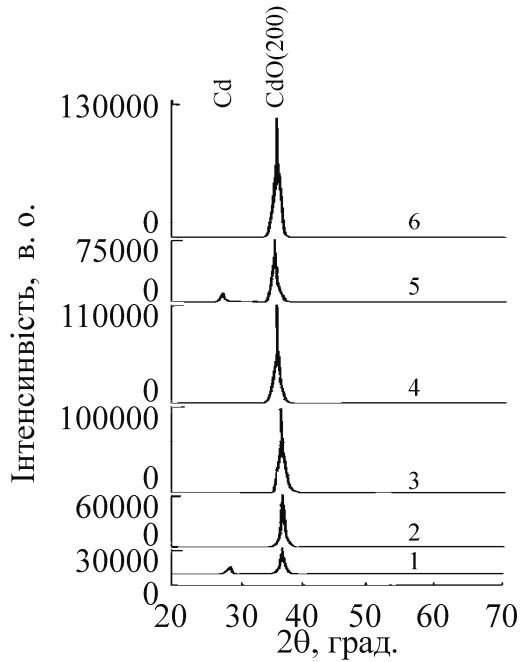


Рис. 1. Рентгенівські дифракційні профілі плівок CdO, вирощених при різних температурах підкладки T_s , К: 1, 3 — 373; 2, 4 — 473; 5, 6 — 573 і відпалених на повітрі при T_a , К: 3 — 473; 4, 6 — 773. Плівки 1 — 4 отримані при $P_g=1,5$ Па і $I_m=100$ мА; 5, 6 — $P_g=0,13$ Па і $I_m=140$ мА

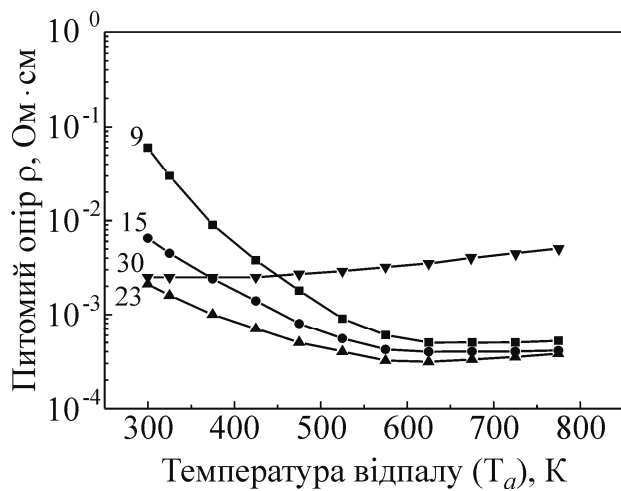


Рис. 2. Залежності питомого опору плівок CdO від температури відпалу T_a для зразків 9, 15, 23, 30 (див. табл. 1)

коефіцієнт для плівок, напилених при збільшенні температури підкладки, без проведення відпалу (див. рис.2, криві 9, 15, 23) при $T_a=300$ К і $T_s=300 — 473$ К. Зменшення опору плівок CdO як зі збільшенням температури напилення, так і відпалу є, очевидно, наслідком покращення мікроструктурності структури плівок через розростання розмірів зерен кристалітів

і відповідно зменшенням площі міжбар'єрних границь кристалічних фаз. Ці фактори призводять до зменшення кількості пасток для носіїв заряду і зменшення міжбар'єрного розсіювання на границях зерен, що, в свою чергу, веде до збільшення рухливості і електропровідності. Плівки, отримані при 573 К (рис. 2, крива 30), мали достатньо низький опір при 300 К, що зумовлено, на наш погляд, окрім перелічених вище причин зменшення опору, появою кисневих вакансій та невеликої кількості неокислених зерен Cd через низький тиск робочого газу P_g і досить великий струм магнетрона. Цей факт підтверджується результатами дослідження XRD—дифракції (рис.1, крива 5) і тим, що відпал таких плівок призводить до незначного збільшення питомого опору на відміну від плівок, вирощених при більш низьких температурах підкладки (рис. 2, крива 30).

Спектральна залежність коефіцієнта пропускання плівок CdO, отриманих при різних температурах підкладки, а також після проведення відпалу наведені на рисунку 3.

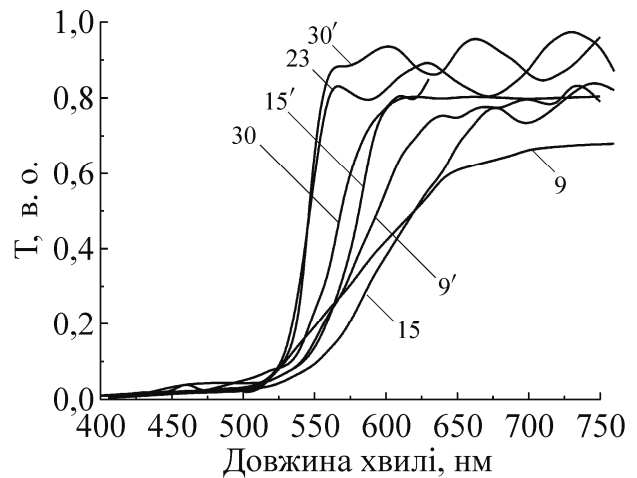


Рис. 3. Спектральна залежність оптичного пропускання плівок CdO (позначення кривих відповідає табл. 1)

Плівки, які були вирощені на ненагрітих підкладках (наприклад, рис. 3, крива 9) при температурах менше 373 К характеризуються порівняно невисоким пропусканням в області прозорості ($T=65 — 75$ %) і більш плавним нахилом краю власного поглинання. Це є наслідком невисокої структурної досконалості і наявності в плівках непрореагованого з киснем Cd, що підтверджується XRD дослідженнями (рис. 1, крива 1). Плівки, вирощені при температурах 473 і 573 К характеризуються більш ви-

соким пропусканням ($T=80-90\%$) з достатньо різким його краєм. Причому з підвищенням температури напilenня величина пропускання і крутизна його краю збільшується (криві 23, 30).

Відпал зразків плівок при температурі $T_a=573\text{ K}$ (коли питомий опір досягає мінімального значення) призводить до росту коефіцієнта пропускання і збільшення його крутизни (див. рис.3, криві 9, 15, 30 і 9', 15', 30'). Для зразків 9', 15', 23', 30' спостерігається також інтерференційна картина, яка на рис. 3 не зображена в повній мірі через його загромодження. Причому для зразків, які були отримані на ненагрітих підкладках, відпал вагомо покращує величину прозорості від 60—65 до 75—80 % (крива 9, 9'), тоді як для зразків, отриманих при $T_s=473\text{ K}$, крутизна краю і величина прозорості, яка становить 84—86 %, майже не змінюються, а тільки різкішими стають інтерференційні максимуми (наприклад, для плівок 23 криві до і після відпалу практично накладаються одна на одну). При подальшому збільшенні температури напilenня (573 K), але малому тиску робочого газу $P_g \leq 0.13\text{ Па}$ і струмі магнетрона $I_m \geq 140\text{ mA}$, оптичне пропускання в області прозорості зменшується (крива 30) у порівнянні, наприклад, з плівкою 23, що зумовлено наявністю в плівках неокислених зерен кадмію. Це підтверджується результатами XRD досліджень (рис. 1, крива 5).

На основі результатів оптичного пропускання були розраховані значення коефіцієнта поглинання α з використанням наступного співвідношення [5]: $\alpha = [2.303 \cdot \log(1/T)/d]$, де T — коефіцієнт пропускання, d — товщина плівки. Використовуючи розраховані значення α , екстраполюванням лінійної ділянки графічної залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ до значення $\alpha h\nu = 0$, де $h\nu$ — енергія фотона, оцінено значення ширини забороненої зони. Ширина забороненої зони для плівок CdO, отриманих при різних технологічних умовах, знаходиться у межах 2.2 — 2.45 eV, що добре узгоджується з літературними даними [2,5].

Висновки

Досліджено вплив температури підкладки та ізотермічного відпалу на повітрі на структурні, електричні і оптичні властивості плівок CdO, вирощених реактивним DC розпилюванням. Показано, що плівки, вирощені при $T_s \leq 373\text{ K}$, збагачені непрореагованим з киснем кадмієм та характеризуються питомим опором $\rho > 6 \cdot 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ і коефіцієнтом пропускання в області прозорості $T \leq 80\%$. При підвищенні температури вирощування, а також при проведенні ізотермічного відпалу, покращується кристалічна структура, зменшується питомий опір до $3 \cdot 10^{-4}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ і збільшується оптичне пропускання до 90 % в області прозорості. Оцінена по спектральній залежності коефіцієнта поглинання ширина забороненої зони плівок CdO знаходиться в межах 2.2 — 2.45 eV.

Отже, нелеговані плівки CdO, отримані в даній роботі, володіють високою прозорістю, низьким питомим опором, що вказує на доцільність їх використання для прозорих електродів в різних пристроях електроніки, особливо в фотоелектричних перетворювачах.

Література

1. Dantus C., Rusu G. G., Dobramir M., Rusu M. Preparation and characterization of CdO thin films obtained by thermal oxidation of evaporated Cd thin films //Applied Surface Science.— 2008.— V. 255, № 5 PART 2.— P. 2665—2670.
2. Ramakishna Reddy K. T., Sravani C., Miles R. W. Characterisation of CdO thin films deposited by activated reactive evaporation //Journal of Crystal Growth.— 1998.— V. 184/185.— P. 1031—1034.
3. Zhou Q., Ji Z., Hu B., Chen C., Zhao L., Wang C. Low resistivity transparent conducting CdO thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature //Materials Letters.— 2007.— V. 61, № 2.— P. 531—534.
4. Ellis D. M., Irvine S. J. C. Atmospheric pressure MOCVD of highly conductive thin films of CdO // Proc. 10th European Workshop on MOVPE.— Lecce, Italy.— PS.II.03. — 2003.
5. Ma D. W., Ye Z. Z., Chen L. L. Dependence of structural and optical properties of $Zn_{1-x}Cd_xO$ films on the Cd composition //Phys. stat. sol. (a).— 2004.— V. 201, № 13.— P. 2929—2933.