

Opracowanie efektywnych metod domieszkowania warstw ZnO glinem w procesie ALD i optymalizacja tych warstw

Streszczenie. Warstwy tlenku cynku domieszkowanego atomami glinu ZnO:Al były wzrastane metodą osadzania warstw atomowych (ALD, z ang. A-atomic, L-layer, D-deposition). Na szklanych podłożach osadzono warstwy ZnO:Al (tzw. warstwa AZO) o grubości 200 nm. Temperatura osadzania warstwy AZO była równa 160 °C. Najlepsze parametry elektryczne oraz krystalograficzne otrzymano używając dwóch wysoko reaktywnych prekursorów cynku i glinu. Użyto dietylczynku jako prekursora cynkowego oraz trimetylaluminium jako prekursora glinowego. Otrzymane struktury wykazały wysoką transmisję oraz niskie rezystywności rzędu 10^{-3} Ωcm. Po optymalizacji procesu wzrostu warstw ZnO:Al testowano je jako przezroczyste elektrody do zastosowań fotowoltaicznych.

Abstract. We achieved high conductivity of zinc oxide layers doped with aluminum atoms using atomic layer deposition (ALD) method. Their growth mode, electrical and optical properties have been investigated. We discuss how the growth temperature and doping affect resistivity and optical properties of the films. The obtained resistivities of ZnO:Al thin films (1.2×10^{-3} Ωcm) and high transparency make them suitable for the TCO applications in photovoltaics. **Developing of effective methods of aluminum doping of ZnO layers in ALD process and optimization of these layers**

Słowa kluczowe: tlenek cynku, domieszkowanie, warstwy TCO, osadzanie warstw atomowych. (AR).

Keywords: : Zinc Oxide, Doping, TCO layers, Atomic Layer Deposition

doi:10.12915/pe.2014.10.49

Wstęp

W minionej dekadzie zaobserwowano znaczące postępy w rozwoju technologii szeroko-przerwowych materiałów półprzewodnikowych oraz zademonstrowano wiele ich zastosowań. Badano między innymi zastosowania ta-kich półprzewodników w emiterach światła niebieskiego (azotki), czy też w ogniwach fotowoltaicznych (ZnO) [1,2,3,4].

Tlenek Cynku (ZnO) jest przedmiotem badań wielu grup naukowych na całym świecie. Posiada on prostą przerwę energetyczną równą 3.37 eV w temperaturze pokojowej, oraz wysoką energię wiązania ekscytynu równą 60 meV w temperaturze 300 K [5]. W porównaniu do GaN, duże monokryształy tlenku cynku są produkowane w łatwiejszy i szybszy sposób. Jest również materiałem przyjaznym środowisku i nietoksycznym w porównaniu do innych materiałów półprzewodnikowych dlatego też znalazł komercyjne zastosowania np. w kremach do opalania.

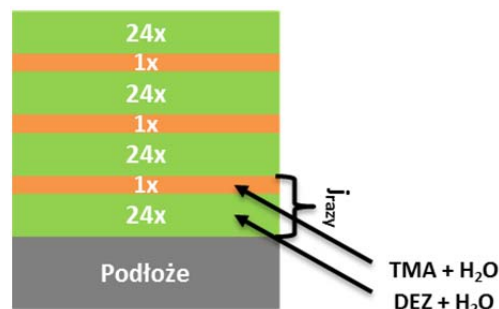
Niska cena otrzymywania, wysoka transparentność oraz niska rezystywność cienkich warstw tlenku cynku domieszkowanego atomami glinu umożliwia te zastosowania. ZnO uważany jest między innymi za obiecujący materiał w zastosowaniach optoelektronicznych jako emiter światła ultrafioletowego (UV), jak również w przezroczystej elektronice (przezroczyste tranzystory) czy też w spintronice. Najważniejsze zastosowania ZnO są jednak w fotowoltaice. Obecnie ZnO domieszkowany atomami grupy III (np. glinem) jest używany jako transparentna przewodząca elektroda w ogniwach fotowoltaicznych [6,7,8]. Jeśli chodzi o to ostatnie zastosowanie, ze względu na wysoką transmisję światła i niską wartość rezystywności ZnO:Al stał się konkurencyjnym materiałem dla drogich warstw ITO (ang. Indium Tin Oxide) [9,10]. Głównym wymogiem jest wtedy niska rezystywność badanej warstwy, która powinna być rzędu 10^{-3} Ωcm lub niższa. Taka rezystywność warstwy tlenku cynku jest osiągnięta dzięki wprowadzaniu domieszki donorowej [11], która zwiększa koncentrację nośników i obniża rezystywność warstwy. Dzięki możliwości jednorodnego wprowadzenia atomów glinu do warstw ZnO istnieje możliwość obniżenia rezystywności do zakresu pomiędzy 10^{-3} Ωcm do 10^{-4} Ωcm.

Eksperyment

W pierwszym etapie prac optymalizowano proces

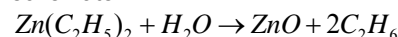
otrzymywania warstw ZnO w procesie ALD. Następnie opracowano metodę domieszkowania warstw glinem. Tlenek cynku niedomieszkowany i domieszkowany atomami glinu był osadzany na szklanych podłożach (także na krzemie) metodą ALD w reaktorze Savannah-100 (Cambridge Nano Tech). Warstwy AZO były wzrastane w temperaturze 160 °C w otoczeniu gazu obojętnego (N₂) pod ciśnieniem $\sim 10^{-1}$ mBara. Użyto wysoko reaktywnych prekursorów chemicznych. Wybrano dietylczynku "DEZ" jako prekursor cynkowy (w oparciu o prace nad warstwami niedomieszkowanymi), wodę dejonizowaną jako prekursor tlenu oraz trimetylaluminium "TMA" jako prekursor glinowy.

Otrzymywanie warstw AZO na szklanych podłożach przebiegało zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1. Nasze rozwiązanie polega na zastąpieniu podczas wzrostu co któregoś pulsu DEZ pulsem TMA. Wybrano stosunek pulsów 24:1 (rysunek 1).



Rys. 1. Schemat otrzymywania warstw ZnO:Al metodą osadzania warstw atomowych ALD.

Na podłożu szklanym najpierw rośnie warstwa tlenku cynku na którą składają się 24 naprzemienne cykle DEZ i H₂O. Proces osadzania warstwy ZnO przebiega zgodnie ze schematem



Następnie zamieniany jest puls prekursora cynkowego na puls prekursora glinowego. Na jeden pełny cykl "j" składają się 24 pulsy DEZ i H₂O oraz 1 puls TMA i H₂O. Odpowiednia liczba powtórzeń jednego cyklu "j" prowadzi do wzrostu warstw AZO z jednorodnym rozkładem glinu. Tak zoptymalizowane warstwy ZnO:Al zostały następnie osadzone na szklanych podłożach zawierających cienką warstwę materiału polimerowego.

Kontakty omowe do warstw ZnO:Al osadzone były metodą rozpylania katodowego przy użyciu systemu PVD 75 firmy Kurt J. Lesker. Wybrano Al jako nisko rezystywny omowy kontakt dla n-typu warstw ZnO:Al wzrastających w procesie ALD. Elektryczne parametry warstw (koncentracja nośników, ruchliwość nośników oraz rezystywność) były mierzone przy użyciu systemu RH2035 Phys_tech GmbH o wartości pola magnetycznego $B=0.4\text{ T}$. Grubość warstw była mierzona przy użyciu reflektometru Mikropack Nanocalc 2000. Otrzymane warstwy ZnO charakteryzowane były przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego XRD MRD firmy Panalytical.

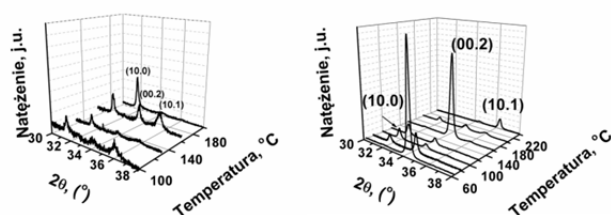
Wyniki

Testowe cienkie warstwy tlenku cynku oraz tlenku cynku domieszkowanego atomami glinu były osadzane na dwóch różnych podłożach – na szkle i krzemie. Warstwy tlenkowe powstawały w procesie podwójnej wymiany dwóch reagentów na powierzchni podłoża znajdującego się w komorze wzrostu. Użyto wysoko reaktywnych prekursorów cynku o wysokiej prężności par - dimetylocynku "DMZ" lub dietylocynku "DEZ". Te prekursory wybrano ze względu na możliwość obniżenia temperatury wzrostu nawet poniżej $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nasze badania wykazały jednak, że dla tak niskich temperatur procesu ALD tempo wzrostu warstwy tlenku cynku z DMZ jest małe. Wiąże się to z małą reaktywnością prekursora DMZ z wodą. Dla warstw ZnO wzrastających w temperaturze powyżej $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ z prekursora DMZ zaobserwowano gwałtowny spadek tempa wzrostu, co w konsekwencji prowadziło do nieuporządkowanego modu wzrostu. Stwierdzono, że prekursor DMZ charakteryzuje się bardzo wąskim „oknem wzrostu”. Pomiar XRD wykazały znaczną poprawę parametrów krystalograficznych warstwy jeżeli użyjemy DEZ jako prekursora cynkowego rys. 2. Dobrze uporządkowana struktura z dominującą orientacją (00.2) jest obserwowana nawet dla niskich temperatur wzrostu. Stałe sieci a i c określone z pomiarów XRD wykazały tylko nieznaczne odchylenia w porównaniu z kryształem objętościowym ZnO. Tym samym po wstępnej optymalizacji procesów wzrostu wybrano DEZ jako najlepszy prekursor cynkowy. Ten prekursor cynkowy został wykorzystany w dalszej części pracy nad przezroczystymi warstwami TCO (ang. Transparent Conductive Oxides).

DMZ + H₂O (seria A)

DEZ + H₂O (seria B)



Rys. 2. Obrazy dyfrakcyjne warstw ZnO otrzymanych z prekursorów DMZ i DEZ.

W kolejnym etapie naszej pracy badano wpływ temperatury wzrostu warstwy ZnO na jej parametry elektryczne. Zmienialiśmy temperaturę wzrostu w zakresie od $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Parametry elektryczne tak wykonanych warstw ZnO osadzonych na szklanych podłożach (koncentracja nośników, ruchliwość oraz rezystywność) są podsumowane w tabeli 1.

Zauważono znaczący wpływ temperatury wzrostu na parametry elektryczne warstwy ZnO. Dla niskich temperatur w zakresie $80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zaobserwowano wysoką wartość rezystywności warstwy oraz niskie wartości koncentracji

nośników oraz ich ruchliwości. Najprawdopodobniej rozpraszanie na granicy ziaren oraz niska jakość krystalograficzna warstwy ma znaczący wpływ na zmierzoną wartość rezystywności. Wraz z podnoszeniem temperatury zauważono tendencję wzrostową ruchliwości oraz koncentracji nośników w warstwie ZnO. Optymalne parametry elektryczne otrzymano dla warstwy wzrastającej w temperaturze $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zmierzona rezystywność warstwy wyniosła $8.3 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$.

Tabela 1. Parametry elektryczne warstw ZnO osadzanych metodą ALD o grubości 200 nm.

T, [°C]	μ , [cm ² /Vs]	n , [cm ⁻³]	ρ , [Ωcm]	Typ
80	0.5	1.19×10^{17}	102	elektron
100	1.8	1.28×10^{17}	26	elektron
120	6.2	5.12×10^{18}	1.2×10^{-1}	elektron
140	15.3	1.26×10^{19}	3.1×10^{-2}	elektron
160	19	4.00×10^{19}	8.3×10^{-3}	elektron

T - Temp. wzrostu; μ - Ruchliwość; n - Koncentracja; ρ - Rezystywność.

Dla niskich temperatury wzrostu poniżej $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ zauważono typowe zachowanie półprzewodnikowe przewodnictwa. Gdy temperatura wzrostu wzrasta z $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ warstwa ZnO zaczyna wykazywać zachowanie metaliczne. Koncentracje elektronów wzrasta do kilka razy 10^{19} cm^{-3} . Taka maksymalna koncentracja nośników jest ciągle za niska aby uzyskać parametry warstw TCO porównywalne z tymi dla ITO. W konsekwencji zaczęto wzrastać warstwy tlenku cynku domieszkowane atomami glinu. Dla takich warstw osadzanych na szklanym podłożu została przeprowadzona charakteryzacja parametrów elektrycznych oraz optycznych, natomiast dla warstw na krzemie – wykonywano pomiar grubości osadzonego tlenku. Porównanie parametrów elektrycznych warstwy ZnO i warstwy ZnO domieszkowanej atomami glinu są pokazane w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry elektryczne warstw ZnO i ZnO:Al o grubości 200 nm wzrastających w temperaturze $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ na szklanych podłożach metodą ALD.

Warstwa	μ , [cm ² /Vs]	n , [cm ⁻³]	ρ , [Ωcm]	Typ
ZnO	19	4.00×10^{19}	8.3×10^{-3}	elektron
ZnO:Al	13	3.9×10^{20}	1.2×10^{-3}	elektron

Zoptymalizowana pod względem parametrów elektrycznych warstwa AZO została poddana procesowi wygrzewania w zakresie temperatur od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ w atmosferze gazu obojętnego (wybrano argon). Wpływ temperatury wygrzewania na parametry elektryczne warstwy zostały podsumowane w tabeli 3.

Tabela 3. Wpływ wygrzewania na parametry elektryczne warstwy ZnO:Al osadzonej na szklanym podłożu.

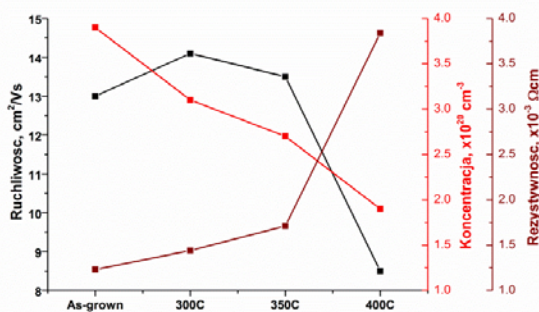
T _w , [°C]	μ , [cm ² /Vs]	n , [cm ⁻³]	ρ , [Ωcm]	Typ
	13	3.9×10^{20}	1.2×10^{-3}	elektron
300	14.1	3.1×10^{20}	1.4×10^{-3}	elektron
350	13.5	2.7×10^{20}	1.7×10^{-3}	elektron
400	8.54	1.9×10^{20}	1.8×10^{-3}	elektron

T_w - Temp. wygrzewania;

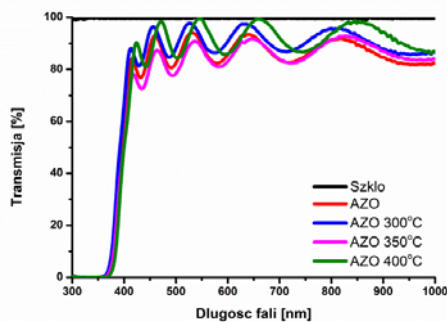
Warstwy ZnO:Al poddane procesowi wygrzewania wykazały stopniowe zwiększenie się rezystywności wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Warstwa AZO niewygrzana wykazała najniższą wartość rezystywności równą $1.2 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$. Zauważono również zmniejszanie się koncentracji nośników w warstwie ZnO:Al wraz ze wzrostem temperatury (rys 3a). Ten fakt sugeruje wydyfundowanie domieszek donorowych z warstw z powodu wygrzewania.

Otrzymane warstwy tlenku cynku domieszkowane atomami glinu były następnie badane na układzie firmy T - Solar. Pomiaru transmisji światła dokonano w zakresie długości fal od 300 nm do 1000 nm (rys. 3b). Zaobserwowano wysoką transmisję na poziomie 90 % zarówno dla warstw wygrzanych jak i dla warstwy niewygrzanej (tzw. warstwy as-grown). Niska temperatura wzrostu, mała wartość rezystywności dla warstw "as-grown", oraz bardzo wysoka transmisja w zakresie widzialnym czyni warstwę AZO wzrastaną metodą ALD konkurencyjną dla powszechnie używanego ITO.

a)



b)



Rys. 3. (a) Parametry elektryczne, oraz (b) transmisja światła dla warstw ZnO:Al.

Zoptymalizowana warstwa ZnO:Al została następnie osadzona na szklanych podłożach z osadzoną antyrefleksyjną warstwą polimerową. Pierwsze próby osadzenia warstwy AZO zakończyły się niepowodzeniem, zaobserwowano bardzo niejednorodne pokrycie szkła. Efekt niejednorodności warstwy ZnO:Al związany jest najprawdopodobniej z parowaniem materiału znajdującego się na powierzchni szkła. Problem ten został rozwiązany stosując 2-etapowy wzrost warstwy TCO. Pierwsza warstwa buforowa została osadzona w temperaturze 60°C o grubości 30 nm. Warstwa ta blokuje parowanie polimeru podczas wzrostu AZO w wyższej temperaturze. Tym samym zademonstrowano możliwość wykonywania bardzo tanich pokryć TCO na szkłe z warstwami antyrefleksyjnymi, co jest istotnym osiągnięciem w pracach mających na celu znaczące obniżenie kosztów komórek fotowoltaicznych.

Podsumowanie

W tej pracy skupiono się na otrzymaniu wysoko przewodzących warstw tlenku cynku dla zastosowań w fotowoltaice. Warstwy były osadzane metodą osadzania warstw atomowych (ALD) na szklanych podłożach. W pierwszej części optymalizacji określono optymalne parametry wzrostu warstw ZnO oraz wykonano pomiary parametrów elektrycznych otrzymanych struktur. W kolejnej części pracy skupiono się na otrzymaniu struktur ZnO o podwyższonej wartości koncentracji nośników oraz na

obniżeniu rezystywności tych warstw. Zoptymalizowana warstwa ZnO:Al (AZO) wykazała rezystywność rzędu 10⁻³ Ωcm. Niska rezystywność warstw AZO oraz ich wysoka transmisja w zakresie widzialnym czyni ZnO materiałem który w niedalekiej przyszłości zastąpi drogą warstwę ITO.

Praca była częściowo współfinansowana przez Unię Europejską ze Środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Działanie „Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe” projekt POIG.01.03.01-30-056/12 pt. „Badania nad opracowaniem wytycznych, technik i technologii dla systemów kompensacji mocy biernej, inteligentnego monitoringu wewnętrznych sieci elektroenergetycznych oraz ogniw fotowoltaicznych dedykowanych obiektom hybrydowym opartym wyłącznie o źródła odnawialne”.

LITERATURA

- [1] Johnson N.M.; Nurmikko A. V.; DenBaars S. P. Phys. Today, 53(10), 31, 2000
- [2] Powell A. R.; Rowland L. B. Proc IEEE 90, 942, 2002
- [3] Pietruszka R.; Luka G.; Kopalko K.; Zielony E.; Bieganski P.; Placzek-Popko E.; Godlewski M. Materials Science in Semiconductor Processing, 25, 190–196, 2014
- [4] Pietruszka R.; Luka G.; Kopalko K.; Zielony E.; Bieganski P.; Placzek-Popko E.; Godlewski M. Thin Solid Films, 563, 28–31, 2014
- [5] Chen Y.; Bagnall D. M.; Koh H. J.; Park K. T.; Hiraga K.; Zhu Z. Q.; Yao T. J. Appl. Phys. 84, 3912, 1998
- [6] Godlewski M.; Guzewicz E.; Kopalko K.; Luka G.; Łukasiewicz M. I.; Krajewski T.; Witkowski B. S.; Gieraltowska S. Low Temp. Phys. 37, 301, 2011
- [7] Pietruszka R.; Witkowski B. S.; Luka G.; Wachnicki L.; Gieraltowska S.; Kopalko K.; Zielony E.; Bieganski P.; Placzek-Popko E.; Godlewski M. Beilstein Journal of Nanotechnology, 5, 173-179, 2014
- [8] Descoedres, A.; Holman, Z. C.; Barraud, L.; Morel, S.; de Wolf, S.; Ballif, C. IEEE J. Photovoltaics, 3, 83–89, 2013
- [9] Lee, W.; Shin, S.; Jung, D.-R.; Kim, J.; Nahm, C.; Moon, T.; Park, B. Curr. Appl. Phys., 12, 628–631, 2012
- [10] Bowen, A.; Li, J.; Lewis, J.; Sivaramakrishnan, K.; Alford, T. L.; Iyer, S. Thin Solid Films, 519, 1809–1816, 2011
- [11] Luka, G.; Krajewski, T.; Wachnicki, L.; Witkowski, B.; Lusakowska, E.; Paszkowicz, W.; Guzewicz, E.; Godlewski, M. Phys. Status Solidi A, 207, 1568–1571, 2010

Autorzy:

mgr Rafał Pietruszka, IF PAN w Warszawie, Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzewodnych, Zespół Technologii Nanostruktur Tlenkowych, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-Mail: pietruszka@ifpan.edu.pl,

dr Grzegorz Luka, IF PAN w Warszawie, Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzewodnych, Zespół Technologii Nanostruktur Tlenkowych, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-Mail: gluka@ifpan.edu.pl,

dr Bartłomiej S. Witkowski, IF PAN w Warszawie, Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzewodnych, Zespół Technologii Nanostruktur Tlenkowych, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-Mail: bwitkow@ifpan.edu.pl,

mgr Łukasz Wachnicki, IF PAN w Warszawie, Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzewodnych, Zespół Technologii Nanostruktur Tlenkowych, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-Mail: lwachn@ifpan.edu.pl,

mgr Sylwia Gieraltowska, IF PAN w Warszawie, Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzewodnych, Zespół Technologii Nanostruktur Tlenkowych, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-Mail: sgieral@ifpan.edu.pl,

dr inż. Konstanty Marszałek, AGH w Krakowie, Katedra Elektroniki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: marszale@agh.edu.pl,

prof. dr hab. Tomasz Stapiński, AGH w Krakowie, Katedra Elektroniki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: stap@agh.edu.pl,

prof. dr hab. Marek Godlewski, IF PAN w Warszawie, Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzewodnych, Zespół Technologii Nanostruktur Tlenkowych, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-Mail: godlew@ifpan.edu.pl,