

De relatie tussen de elektrische en optische eigenschappen van plasma-gedeponiseerd zinkoxide

Citation for published version (APA):

Loo, van de, B. W. H., Knoops, H. C. M., Ponomarev, M., Kessels, W. M. M., & Creatore, M. (2013). De relatie tussen de elektrische en optische eigenschappen van plasma-gedeponiseerd zinkoxide. *Novac Blad*, 51(2), 14-18.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2013

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

De relatie tussen de elektrische en optische eigenschappen van plasma-gedeponeerd zinkoxide

In dunne-film zonnecellen wordt zinkoxide gebruikt als toplaag, omdat dit materiaal tegelijk transparant en geleidend kan zijn. In dit werk zijn de elektrische eigenschappen van zinkoxide bepaald met een nieuwe optische methode. Op deze manier kregen we verbeterd inzicht in de elektrische geleiding van het zinkoxide en de relatie met de optische eigenschappen van het materiaal. Bovendien is het met dit model mogelijk de invloed van de twee belangrijkste verstrooiingsprocessen van vrije ladingen binnen het zinkoxide van elkaar te scheiden: de verstrooiing aan kristalgrenzen en de verstrooiing aan verontreinigingen.

Bas van de Loo, Harm Knoops, Mikhail Ponomarev, Erwin Kessels, Adriana Creatore

*Faculteit Technische Natuurkunde, Plasma & Materials Processing groep,
Technische Universiteit Eindhoven, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven.*

Zinkoxide (ZnO) is een halfgeleider met een relatief grote bandgap van ongeveer 3,4 eV, wat het materiaal transparant maakt voor het zichtbare licht. Hoewel ZnO intrinsiek al vrije ladingen bevat, kan de elektrische geleiding van ZnO sterk worden vergroot door het doteren met bijvoorbeeld aluminiumatomen. Dit zogenoemde aluminium-gedoteerd zinkoxide combineert dus een hoge transparantie in het zichtbare gebied met een hoge elektrische geleiding.

Een van de toepassingen van gedoteerd ZnO is als toplaag in zonnecellen. Deze toplaag, vaak tussen de 80 en 400 nanometer dik, dient het inkomend licht door te laten naar de absorberende laag van de zonnecel. De functie van de ZnO laag zelf is het geleiden van de in de cel opgewekte stroom. Enkele typen zonnecellen die gebruikmaken van ZnO zijn nieuwe succesvolle concepten zoals de silicium-heterojunctiezonnecel, maar ook dunne-film zonnecellen zoals CIGS, en a-Si:H [1,2].

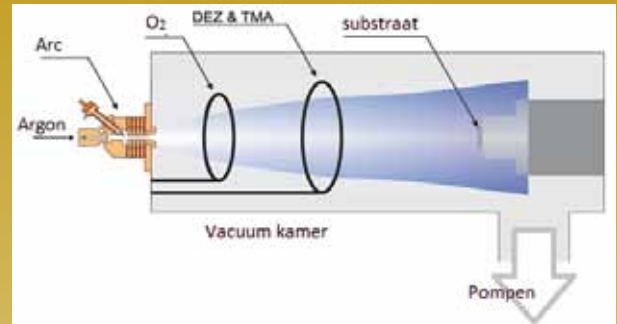
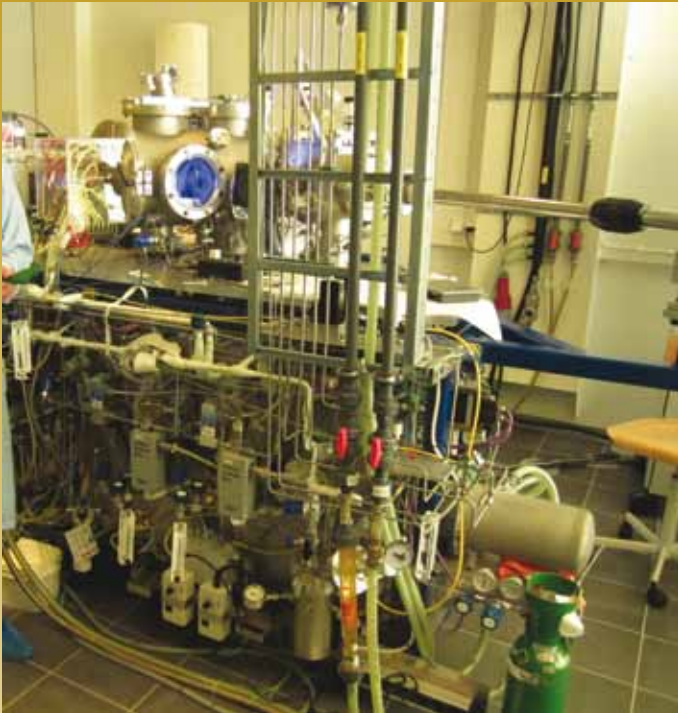
In dit werk zijn zowel aluminium-ge-

doteerde als ongedoteerde (intrinsieke) ZnO films vervaardigd door chemisch opdampen (engels: *chemical vapor deposition*, CVD) (zie kader). In dit proces reageren gassen tot een dunne, polykristallijne film op een substraat. Uniek aan het onderzoek op de Technische Universiteit Eindhoven is dat het opdampen geschiedt met behulp van een expanderend thermisch plasma (ETP), een techniek die inmiddels ook op industriële schaal wordt gebruikt voor de depositie van ZnO. Enkele belangrijke voordelen van het gebruik van het ETP voor de grootschalige productie van zonnecellen zijn dat door de reactiviteit van het plasma de depositietemperatuur laag gehouden kan worden (< 200 °C) en dat de depositiesnelheid relatief hoog is. Bovendien krijgt het zinkoxide dat op deze manier aangroeit van nature een ruw oppervlak, wat gunstig is voor het inkoppelen van licht in zonnecellen [3].

Om het zinkoxide verder te kunnen verbeteren en met zonnecellen een ho-

ger rendement te behalen, is diepgaand inzicht noodzakelijk in de fysische processen die de geleiding en transparantie bepalen. De transparantie van het zinkoxide kan in het infrarode gebied worden beperkt door reflectie en absorptie van licht door vrije ladingen in het zinkoxide. Juist door naar de mate van reflectie en absorptie te kijken, wordt inzicht verkregen in de geleidingseigenschappen van het zinkoxide. Het is bekend dat de geleiding van zinkoxidefilms met name wordt gelimiteerd door verstrooiing van vrije ladingen aan de kristalgrenzen en, binnen de kristallen, door verstrooiing van vrije ladingen aan “verontreinigingen”, zoals aangebracht door dotering [4]. In dit werk wordt daarom een nieuwe optische methode gepresenteerd, die de twee belangrijkste eigenschappen van ZnO verbindt: de geleiding en de transparantie. Bovendien wordt de bijdrage van de twee dominante verstrooiingsprocessen van elkaar gescheiden door deze optische methode te combineren met gelijkstroommetingen.

Experimentele opstelling



Figuur 1 Links: Foto van de plasmareactor zoals in gebruik op de TU/e voor de chemische-dampdepositie van zinkoxide. Rechts: Een schematische weergave van deze reactor, bestaande uit een cascadeboog (Arc), waarin argon wordt geïoniseerd dat vervolgens onder hoge druk expandeert in de vacuümkamer. In het plasma worden via twee ringen de precursoren zuurstof, diëthylzink (DEZ) en trimethylaluminium (TMA) geïnjecteerd.

De depositie van zowel gedoteerd als intrinsiek ZnO vindt plaats in een plasmareactor, zoals geïllustreerd in figuur 1. Het plasma wordt opgewekt door in een cascadeboog (engels: *cascaded arc*) argongas te ioniseren via een gelijkstroomontlading tussen drie kathodepunten en een anodeplaat. Dit argonplasma bevindt zich onder hoge druk (365 mbar) in de cascadeboog en expandeert in een vacuümkamer (2 mbar). In dit geëxpandeerde plasma worden vervolgens via twee injecteringen de precursor-moleculen zuurstof, diëthylzink (DEZ, $(C_2H_5)_2Zn$) en in geval van aluminium-gedoteerd ZnO ook trimethylaluminium (TMA, $(CH_3)_3Al$) toegevoegd. De precursormoleculen worden geïoniseerd via uitwisseling van lading met de argonionen [5], alvorens deze neerslaan op een substraat (kristallijn silicium of glas), wat op een constante temperatuur van 200 °C gehouden wordt. De substraten worden via een afzonderlijke vacuümkamer geladen om het va-

cuüm in de reactor niet tijdelijk te hoeven opheffen.

De gebruikte procescondities, zoals eerder in onze groep gevonden, geven een hoge kwaliteit zinkoxide [6]. De druk in de reactor tijdens depositie blijkt in sterke mate de kwaliteit en de groei van het zinkoxide te beïnvloeden [7]. Om een relatief lage druk van 2,0 mbar tijdens depositie te behouden, zijn drie vacuümpompen in serie geplaatst; twee rootspompen met een capaciteit van respectievelijk 2700 m³/h en 500 m³/h, en een draaischuifpomp (10 m³/h). Door de grootte van de opening van de reactor naar de pompen te controleren met een verstelbare klep, kan de druk in de reactor tijdens depositie worden bijgesteld tussen de 0,20 en 2,50 mbar. Tussen deposities door en in rust wordt de reactor afgepompt door een moleculaire turbopomp tot een druk van $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar. De druk in de reactor wordt gemeten door zowel een Pirani-manometer als een (gas-onafhankelijke) capaciteitsmanometer.

Optisch model van zinkoxide

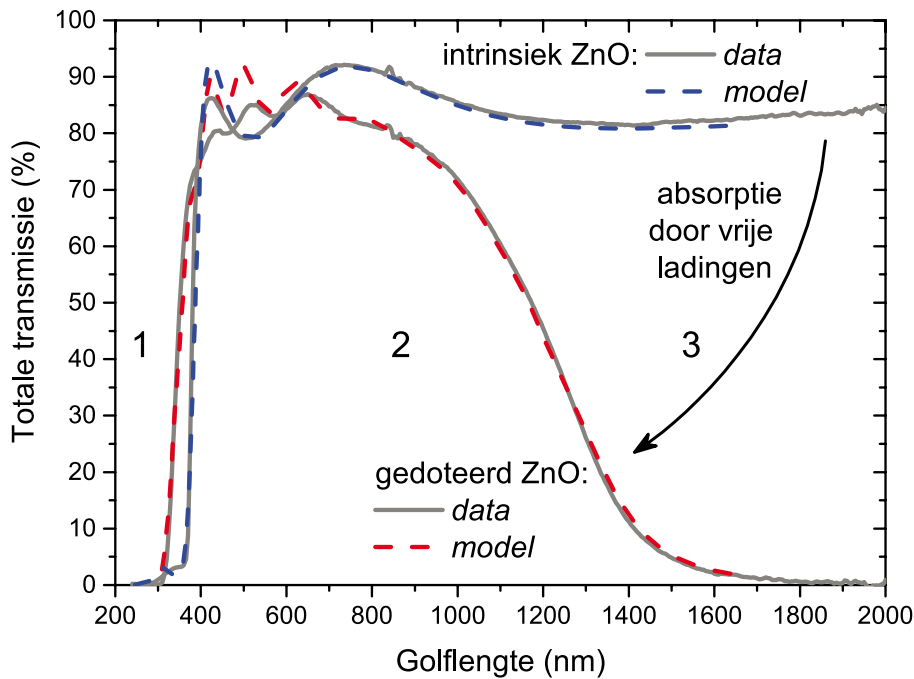
De transmissie van gedoteerde en intrinsieke zinkoxidefilms op glas is gemeten met een zogenaamde integrerende-bol-spectrometer. In het resulterende trans-

missiespectrum (zie figuur 2) van zinkoxide zijn drie regio's te onderscheiden:

1. Een absorberende regio voor fotonen met een energie groter dan de band-gap-energie (de zogenaamde inter-

band-absorptie).

2. Een nagenoeg transparante regio, waarin de maximale transparantie voornamelijk wordt beperkt door reflectie aan het oppervlak en de grens-



Figuur 2 De transmissie van zowel intrinsiek als aluminium-gedoteerd ZnO, zoals gemeten met behulp van een integrerende-bolspectrometer. De transmissie van de ZnO films is ook gesimuleerd met modellen gebaseerd op spectroscopische ellipsometrie en Fourier-getransformeerde reflectie-infraroodspectroscopie.

vlakken (Fresnelreflectie).

3. Een regio in het infrarode gebied, waar de transmissie wordt beperkt door absorptie en reflectie door vrije ladingen in het materiaal. Deze absorptie wordt versterkt door dotering met bijvoorbeeld aluminium (de intraband-absorptie).

De relatie tussen de optische meting en de elektrische eigenschappen

Om de informatie over de vrije ladingen in het ZnO te verkrijgen en tevens de transmissie van zinkoxide te kunnen modelleren, is allereerst gebruikgemaakt van de optische meettechnieken spectroscopische ellipsometrie (SE), (zie kader), en (reflectie) Fourier-getransformeerde infraroodspectroscopie (FTIR). Met behulp van deze gevoelige technieken, die beide de reflectie van licht door het ZnO meten, kan behalve de dikte, de ruwheid en de brekingsindex, ook de diëlektrische functie van het zinkoxide achterhaald worden. Deze diëlektrische functie bevat informatie over zowel de interband-absorptie als over de intraband-absorptie van vrije ladingen. De bijdrage

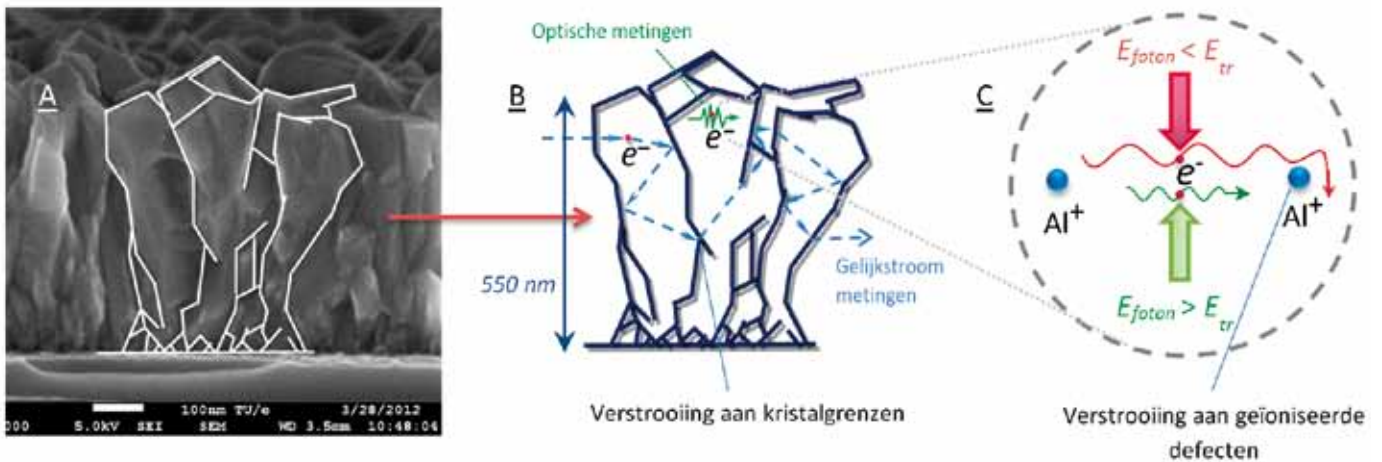
van de vrije ladingen aan de diëlektrische functie van zinkoxide is gemodelleerd met een Drude-model [8,9]. Dit klassieke model geeft het verband tussen de diëlektrische functie en de dichtheid van de vrije ladingen n en de elektrische mobiliteit μ van deze ladingen.

Het is goed te realiseren dat de mobiliteit die verkregen wordt met het optische model, fundamenteel anders is dan de mobiliteit van de ladingen zoals gemeten door elektrische gelijkstroommetingen (bijvoorbeeld Hall-metingen). Het Drude-model gaat uit van vrije, onafhankelijk bewegende elektronen, die een constante kans op verstrooiing onder vinden. Echter, ZnO is een polykristallijn materiaal, zoals ook schematisch te zien is in figuur 3b. Op de grens tussen de verschillende kristallen bevindt zich vaak ingevangen elektrische lading, waaraan de geleidende elektronen kunnen worden verstrooid. Deze verstrooiing verlaagt de elektrische mobiliteit zoals deze wordt gemeten met gelijkstroommetingen en deze verstrooiing vindt ook plaats bij het geleiden van ladingen uit zonnecellen. In optische metingen daarentegen, onder-

vinden veel elektronen géén verstrooiing aan de kristalgrenzen, omdat de afstand die ze afleggen tijdens hun interactie met licht gemiddeld veel korter is dan de grootte van de kristallen. Dit zorgt ervoor dat de elektronmobiliteit, verkregen uit optische metingen, hoger is dan de effectieve (gelijkstroom) mobiliteit, en dat de bijdrage van verstrooiing aan kristalgrenzen aan de optische mobiliteit mag worden verwaarloosd [10]. Uit het verschil tussen de optische en gelijkstroom-mobiliteitswaarden kan de kwaliteit van de kristalgrenzen worden bepaald.

Op analoge wijze als bij verstrooiing aan de kristalgrenzen, kunnen de elektronen tijdens hun interactie met licht verstrooid worden door defecten zoals geïoniseerde ionen (figuur 3c). Wanneer elektronen een interactie hebben met licht, is hun interactielengte voor licht met een lange golflengte langer dan voor licht met een korte golflengte. Uit metingen aan gedoteerd zinkoxide blijkt dat door dit verschil in interactielengte de verstrooiing door defecten tijdens een optische meting afneemt wanneer golflengten korter dan ~ 1250 nm worden gebruikt. Voor intrinsiek ZnO verschuift deze overgang verder naar het infrarood (langere golflengten), omdat dit materiaal een lagere ladingdichtheid heeft en de gemiddelde afstand tussen de ionen dus groter is.

Om het effect van de verstrooiing aan de ionen en andere defecten in ZnO accuraat mee te nemen in de optische mobiliteit is het Drude-model aangepast en de mobiliteit frequentieafhankelijk gemaakt, zoals eerder is gedaan door Ruske et al. [11]. Op deze manier wordt ervoor gezorgd dat de mobiliteit zoals verkregen uit optische metingen, over het gehele spectrum, altijd de verstrooiingen aan defecten meeneemt. Dit aangepaste Drude-model blijkt niet alleen geschikt te zijn voor het verkrijgen van adequate elektrische informatie, zoals straks aan bod komt; het blijkt ook geschikt om de transmissie van (gedoteerd) ZnO in het infrarode gebied te modelleren, zoals te zien is in figuur 2.



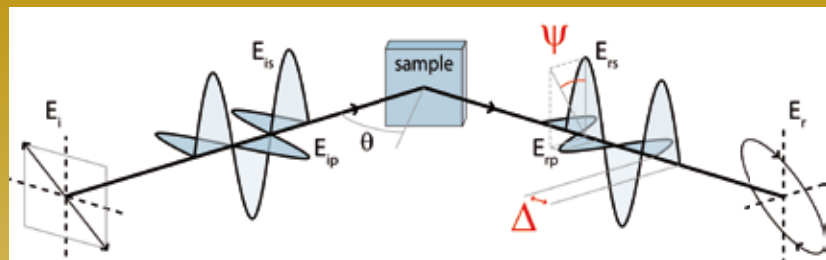
Figuur 3 A: Een dwarsdoorsnede van ZnO, 90.000 maal vergroot door een rasterelektronenmicroscop. B: ZnO bestaat uit verschillende kristallen. Aan de randen van deze kristallen kunnen elektronen worden verstrooid, wat uiteindelijk mede de weerstand van het materiaal bepaalt in het geval van gelijkstroommetingen. C: Bij optische metingen worden elektronen, afhankelijk van de golflengte van het licht, verstrooid aan geïoniseerde aluminiumatomen.

Elektrische eigenschappen van zinkoxide

Met behulp van het optische model, zoals hierboven beschreven, is eerst de (gemiddelde) dichtheid van de vrije elektronen in het zinkoxide bepaald, voor zowel intrinsiek als gedoteerd ZnO. Bovendien is naar verschillende laagdikten gekeken, aangezien de kristallen zich ontwikkelen (zie figuur 3b). Zoals te zien in figuur 4 komen de resultaten van het optische model goed overeen met de resultaten van de gelijkstroommetingen. Het is duidelijk dat door het doteren met aluminium ($1,4 \pm 0,1$ at. %, [6]), de dichtheid van de vrije elektronen met meer dan een orde van grootte kan worden vergroot van $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ naar $8,0 (\pm 0,4) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Bovendien is de dichtheid van actieve dotering constant voor alle laagdikten van aluminium-gedoteerd ZnO.

In de elektronmobiliteit komt het verschil tussen de twee meettechnieken, zoals verwacht, wel tot uiting (zie figuur 4). Met name voor lage filmdikten, ($< 200 \text{ nm}$ voor intrinsiek, $< 450 \text{ nm}$ voor gedoteerd ZnO), geeft de optische meting hogere mobiliteiten. Dit komt overeen met het geschetste beeld in figuur 3b, waarbij verstrooiing van de elektronen aan de kristalgrenzen optisch niet wordt gemeten, terwijl deze wel degelijk plaatsvindt bij gelijkstroommetingen. Voor toenemende filmdikten ontwikkelen de kristallen

Spectroscopische ellipsometrie



Tijdens spectroscopische ellipsometrie wordt het verschil in polarisatie van licht gemeten als een functie van de frequentie ω van het licht, vóór en na reflectie op het sample. Hieruit kan de fasedraaiing (Δ) en amplitudeverhouding ($\tan(\Psi)$) worden gehaald. Dit gebeurt voor verschillende hoeken van reflectie θ , om een hogere nauwkeurigheid te halen. Aangezien de reflectie afhangt van de diëlektrische eigenschappen van het materiaal, kan op deze manier de (complexe) diëlektrische functie ϵ van het materiaal worden achterhaald. Deze diëlektrische functie wordt in het infrarode gebied beschreven met een Drude-model:

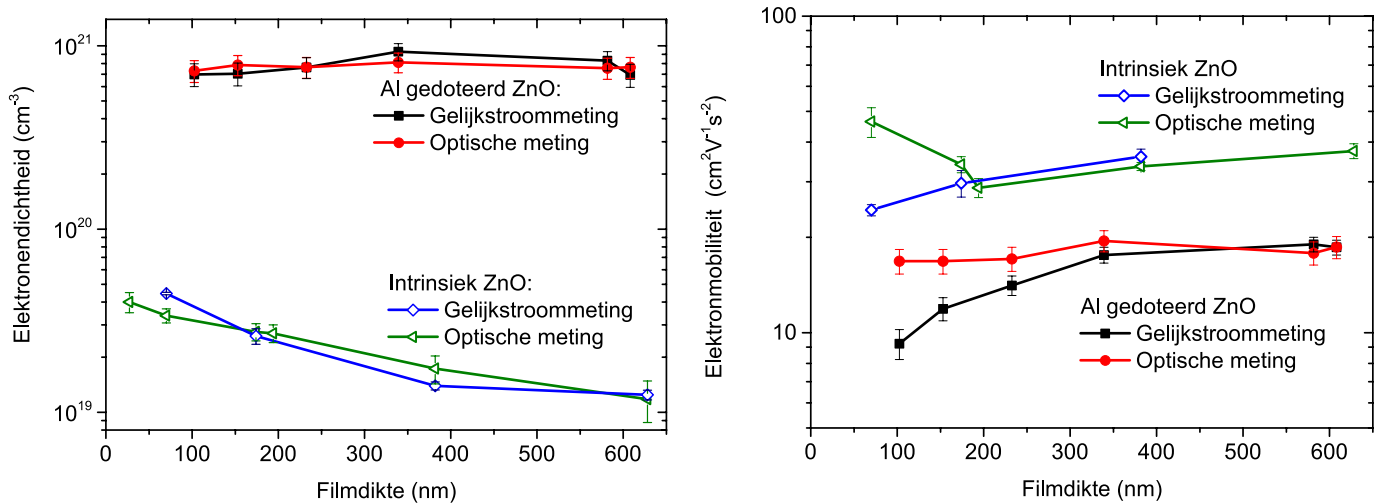
$$\epsilon_{\text{Drude}} = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau(\omega)},$$

waarin ω_p de plasmafrequentie voorstelt, die wordt bepaald door de dichtheid van de vrije ladingen n , de elektronlading e , de permittiviteit van vacuüm ϵ_0 , en de effectieve massa van zinkoxide m^* :

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 n}{\epsilon_0 m^*}.$$

De term ω_τ wordt de demping genoemd en is gerelateerd aan de elektronmobiliteit. De dempingsterm is afhankelijk van de frequentie en voor die term is een semi-empirische relatie van Ruske et al. [11] gebruikt. Uit de frequentieafhankelijke dempingsterm kan vervolgens de (optische) elektronmobiliteit worden gehaald:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0}(\omega_\tau(\omega)) = \frac{e}{m^* \mu_{\text{opt}}}.$$



Figuur 4 Met behulp van optische en gelijkstroommetingen zijn van zowel intrinsiek als aluminium-gedoteerd ZnO de gemiddelde ladingdichtheid (links) en de optische en gelijkstroom-elektronmobiteit (rechts) als functie van de ZnO filmdikte bepaald.

zich, de kristallen worden groter en de kristalgrensverstrooiing neemt af. Daardoor neemt de effectieve mobiliteit toe. Het is interessant dat de optisch gemeten mobiliteit van het gedoteerd ZnO juist gelijk blijft: $\mu = 18 \pm 2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Tot een filmdikte van < 450 nm is de verstrooiing van de kristalgrenzen dus effectief van belang. Het is aannemelijk dat voor dikkere films de kristalgrensverstrooiing nog wel plaatsvindt, maar dat de invloed hiervan verwaarloosbaar is ten opzichte van de invloed van andere verstrooiingsmechanismen, zoals verstrooiing aan geïoniseerde verontreinigingen.

De mobiliteit van elektronen in intrinsiek ZnO is aanzienlijk hoger (28 - 46 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) dan de mobiliteit in gedoteerd ZnO, doordat er geen geïoniseerde aluminiumdefecten in het ZnO rooster aanwezig zijn. De mobiliteit binnen de kristalgrenzen van intrinsiek ZnO is in tegenstelling tot gedoteerd ZnO niet constant, wat veroorzaakt kan worden door de aanwezigheid van defecten. De soortelijke weerstand, ρ , wordt voor ZnO gegeven door $\rho = (en\mu)^{-1}$. Door de enorme toename van de vrije ladingen, n , ten opzichte van ongedoteerd ZnO, is de soortelijke weerstand afgenomen van ongeveer $1 \cdot 10^{-2}$ naar $4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ voor aluminium gedoteerd ZnO van 500 nm dikte. Daardoor zullen bij gelijke laagdikten de Ohmse verliezen in de zonne-

cel afnemen en de ladingen beter worden weggeleid. De prijs die hiervoor betaald wordt, is de afname in transmissie in het infrarode gebied.

Conclusie

In dit werk is een optische meettechniek uiteengezet om op een adequate wijze de optische elektronmobiteit van de ladingen in aluminium-gedoteerd en van ongedoteerd ZnO (dus met lage ladingdichtheid) te verkrijgen. Uit dit optische model kon tevens de ladingdichtheid, de dikte, ruwheid en transmissie van het ZnO worden bepaald. Het optische model is vervolgens toegepast op ZnO films van verschillende dikten, om de mechanismen achter de elektrische geleiding te onderzoeken. Hoewel voor aluminium-gedoteerd ZnO de gemiddelde ladingdichtheid constant blijft voor alle dikten, neemt de effectieve mobiliteit toe. Door toepassing van het optische model in combinatie met gelijkstroommetingen is de bijdrage van de kristalgrensverstrooiing aan de effectieve elektronmobiteit onderzocht. Het kon worden aangetoond dat de elektronmobiteit binnen de kristalgrenzen van het gedoteerd ZnO constant blijft, en dat de verstrooiing van vrije elektronen aan de kristalgrenzen effectief een rol speelt tot een filmdikte van 450 nm.

Vragen? Mail naar b.w.h.v.d.loo@tue.nl

Referenties

- 1 M.V. Ponomarev, K. Sharma, M.A. Verheijen, M.C.M. van de Sanden, and M. Creatore, *Journal of Applied Physics* **111**, 063715 (2012).
- 2 R. Groenen, J. Löffler, J.L. Linden, R.E.I. Schropp, and M.C.M. van de Sanden, *Thin Solid Films* **492**, 298 (2005).
- 3 S. Fay, L. Feitknecht, R. Schluchter, U. Kroll, E. Vallatsauvain, and A. Shah, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 2960 (2006).
- 4 K. Ellmer and R. Mientus, *Thin Solid Films* **516**, 4620 (2008).
- 5 M.F.A.M. Van Hest, J.R. Haartsen, M.H.M. Van Weert, D.C. Schram, and M.C.M. Van De Sanden, *Plasma Sources Science and Technology* **12**, 539 (2003).
- 6 M.V. Ponomarev, M.A. Verheijen, W. Keuning, M.C.M. van de Sanden, and M. Creatore, *Journal of Applied Physics* **112**, 043708 (2012).
- 7 I. Volintiru, M. Creatore, B.J. Kniknie, C.I.M.A. Spee, and M.C.M. Van De Sanden, *Journal of Applied Physics* **102**, 043709 (2007).
- 8 I. Volintiru, M. Creatore, and M.C.M. Van De Sanden, *Journal of Applied Physics* **103**, 33704 (2008).
- 9 J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallatsauvain, and C. Ballif, *Applied Physics Letters* **90**, 142107 (2007).
- 10 T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* **107**, 123534 (2010).
- 11 F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner, and B. Rech, *Thin Solid Films* **518**, 1289 (2009).