

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ IN-GA-ZN-SN-O

STRUCTURAL FEATURES OF SIMPLE AND COMPLEX OXIDES IN THE In-Ga-Zn-Sn-O SYSTEM

А.Х.Абдуев¹ / a_abduev@mail.ru, А.К.Ахмедов², Э.К.Мурлиев², А.Ш.Асваров²

A.Kh.Abduev, A.K.Akhmedov, E.K.Murliiev, A.Sh.Asvarov

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва

²Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН

Выполнены исследования процессов формирования функциональных прозрачных слоев на основе оксидных систем Zn-Sn-O и In-Ga-Zn-Sn-O. Изучено влияние легирования оловом на аморфизацию простых и многокомпонентных функциональных оксидов прозрачной электроники.

Ключевые слова: простые и сложные оксиды, прозрачные слои, аморфизация

The processes of formation of functional transparent layers based on oxide systems Zn-Sn-O and In-Ga-Zn-Sn-O have been studied. The performed studies of the effect of Sn addition on the amorphization of ZnO thin films, as well as films based on a more complex In-Ga-Zn-O system, are of interest for the further development of transparent electronics.

Keywords: simple and complex oxides, transparent layers, amorphization

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие запросы индустрии прозрачной электроники делают актуальными поиски новых альтернативных коммерчески привлекательных материалов и технологий для формирования функциональных слоев систем отображения информации, солнечных преобразователей и иных направлений [1, 2]. Повышенный интерес производителей к низкотемпературным технологиям обусловлен перспективами перехода от применения неорганических подложек к полимерным гибким носителям [3]. Широкое распространение получил низкотемпературные многокомпонентные аморфные функциональные слои на основе системы оксидов In, Ga и Zn (IGZO) [4]. Ведутся активные поиски новых перспективных композиционных материалов прозрачной электроники и путей совершенствования их характеристик [5]. Слои на основе системы ZnO-SnO₂ представляют интерес в качестве газовых датчиков [6], фотоанодов для сенсублизированных красителем солнечных батарей [7].

Настоящая работа посвящена изучению процессов синтеза и структуры многокомпонентных слоев на основе систем ZnO-SnO₂ и In₂O₃-Ga₂O₃-ZnO-SnO₂ (IGZTO). Проведены также сравнительные исследования температурной стабильности электрических и оптических характеристик слоев на основе ZnO, IGZO и IGZTO. Эти исследования направлены на поиск новых материалов для устройств прозрачной электроники.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все рассматриваемые слои были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе на установке МАГНЕТРОН, Россия.

Керамические распыляемые мишени размером 110×65×4 мм, были синтезированы методом искрового плазменного спекания в вакууме (0.1 Па) порошковых композиций,

полученных путем 8-часовой сухой механической активации в шаровой мельнице субмикронных порошковых смесей заданного состава с чистотой компонент не ниже 99.99%. Режимы спекания мишеней: давление прессования 25 МПа, температура синтеза 900°C, длительность спекания при 900°C – 3 минуты, скорость выхода на режим 60 градусов в минуту, остывание естественное в вакууме при снятом давлении в течение 70 минут. Плотность мишеней варьировалась в пределах 94÷96% от теоретической плотности для каждого состава.

Для синтеза слоев перед началом распыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 5×10^{-4} Па. Распыления проводились в атмосфере аргона чистотой 99.999% при давлении в камере 0.1 Па в режиме стабилизации тока ($I=250$ мА). В качестве подложек на нагреваемый держатель устанавливалась 1 пластина боросиликатного стекла размерами 25×38×1.1 мм для исследования структуры, электрических и оптических характеристик и одна кремниевая пластина размерами 10×40×0.4 мм для исследования морфологии слоев методом электронной микроскопии. Осаждение слоев проводилось на неподвижные подложки, расположенные напротив распыляемой мишени на расстоянии 100 мм, при температуре подложкодержателя 50°C. Длительность процесса напыления – 60 минут.

Микроструктура и фазовый состав синтезированных мишеней и слоев исследовалась методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра XRD Empyrean (PANalytical, Нидерланды). Морфология поверхности и сколов слоев исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-1450 (Carl Zeiss, Германия). Данные по поверхностному сопротивлению и оптическому пропусканию в видимой области спектра осажденных слоев были получены с использованием измерителя сопротивления ИУС-3 (Россия) и спектрофотометра UV3600 (Shimadzu, Япония), соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ и ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры рентгеновской дифракции керамической мишени состава 50 мол.% ZnO + 50 мол.% SnO₂, а также композитной металлокерамической мишени, в которой на этапе перемешивания к оксидным фазам была добавлена металлическая смесь Zn и Sn (50/50) в количестве 10% от массы оксидов. Обе мишени были получены методом искрового плазменного спекания в идентичных условиях. Необходимо отметить, что металлокерамическая мишень была изготовлена для исследования влияния сверхстехиометрического содержания металлической фазы на процессы спекания мишеней и процессы осаждения слоев.

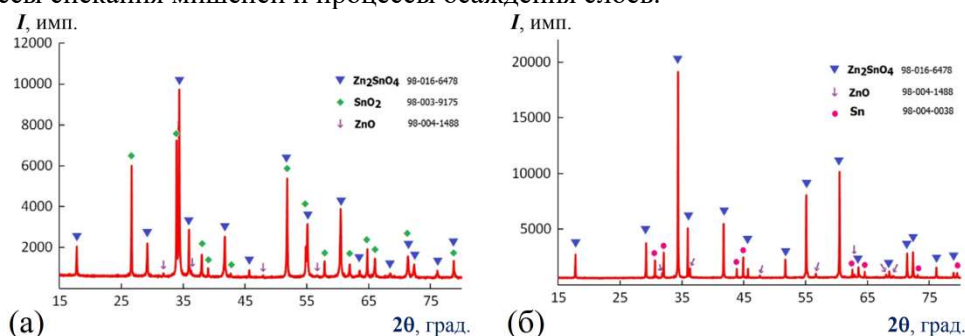


Рис. 1. Дифрактограммы керамической мишени ZnO–SnO₂ (а) и металлокерамической мишени ZnO–SnO₂ + Zn–Sn (б)

Согласно данным рентгенофазового анализа, в результате быстрого электроискрового плазменного спекания оксидной системы в мишени на ряду с исходными фазами ZnO и SnO₂ формируется значительное количество фазы шпинели Zn₂SnO₄ (рис. 1а). В то же время при электроискровом плазменном спекании металлокерамической мишени в идентичных условиях было обнаружено, что внесение в

состав оксидной фазы металлических компонент интенсифицирует процесс взаимодействия оксидов цинка и олова с образованием шпинельной фазы. На соответствующей дифрактограмме можно видеть практически полное отсутствие рефлексов, соответствующих фазе SnO_2 (рис. 16). Однако при этом в мишени присутствует кристаллическая фаза металлического олова. Выяснение природы данной трансформации требует дополнительных исследований.

Фазовый состав керамики, синтезированной методом атмосферного спекания предварительно спрессованных таблеток в системе ZnO-SnO_2 с содержанием оксида олова от 0.1 до 10 мол.% исследовался в [6]. Авторы также отмечают формирование двухфазной системы, содержащей фазу ZnO и фазу шпинели Zn_2SnO_4 .

Далее нами были получены слои на основе ZnO-SnO_2 путем магнетронного распыления керамических мишеней с различным соотношением исходно закладываемых в их состав оксидов цинка и олова. На рис. 2 приведены микрофотографии поперечных сколов осажденных слоев на основе системы ZnO-SnO_2 . Можно видеть, что при малом содержании одной из компонент в системе ZnO-SnO_2 осаждаемые слои имеют столбчатую структуру, однако при содержании оксида олова в створе от 34 до 50 мол.% морфология поперечного скола характеризуется однородностью без признаков формирования столбчатой структуры.

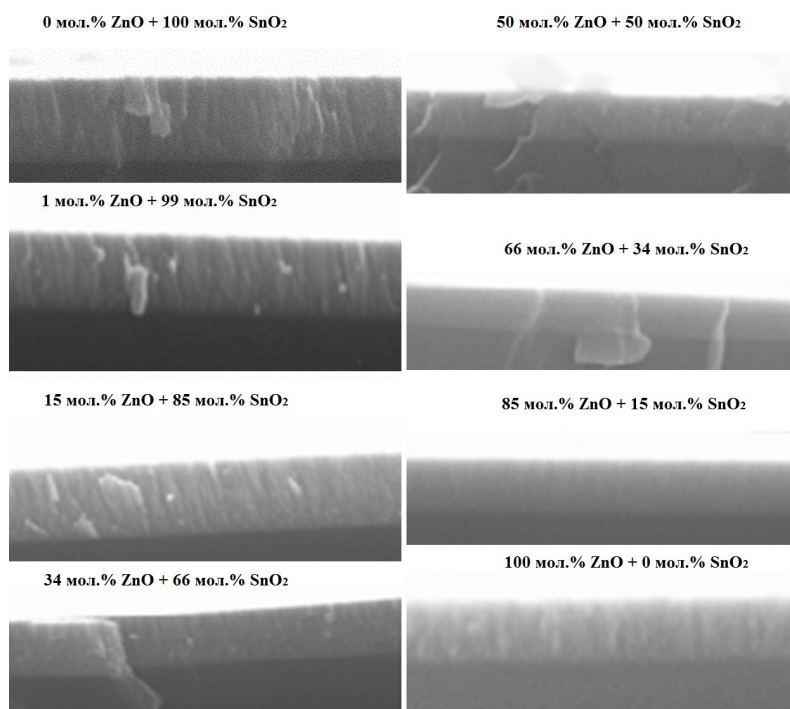


Рис. 2. Микрофотографии поперечных сколов слоев ZnO-SnO_2 , полученных при распылении керамических мишеней с различным соотношением оксидов цинка и олова.

Эти данные хорошо коррелируют со спектрами рентгеновской дифракции соответствующих слоев ZnO-SnO_2 (рис. 3). В слое SnO_2 без оксида цинка наблюдаются широкие рефлексы, соответствующие нанокристаллической фазе SnO_2 с тетрагональной структурой, при этом наблюдается преимущественная (101)-ориентация нанокристаллитов. С уменьшением содержания оксида олова в распыляемой мишени до 66 мол.% наблюдается снижение интенсивности рефлексов фазы SnO_2 с увеличением их интегральной ширины, что можно интерпретировать ростом дефектности нанокристаллитов SnO_2 и уменьшением их среднего размера от 10 до 7 нм. В свою очередь дифрактограммы слоев, напыленных с использованием мишеней ZnO-SnO_2 с

содержанием оксида олова 50 и 34 мол.%, свидетельствуют об их полном рентгеноаморфном состоянии. При дальнейшем снижении содержания оксида олова в распыляемой мишени от 15 до 0 мол.% рентгеноаморфное состояние исчезало и на дифрактограммах соответствующих слоев (на рис.3 не показаны) появлялись рефлексы в области углов $2\theta \sim 34^\circ$ и 72° , которые соответствовали отражениям от семейства плоскостей с индексами (00l) нанокристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита.

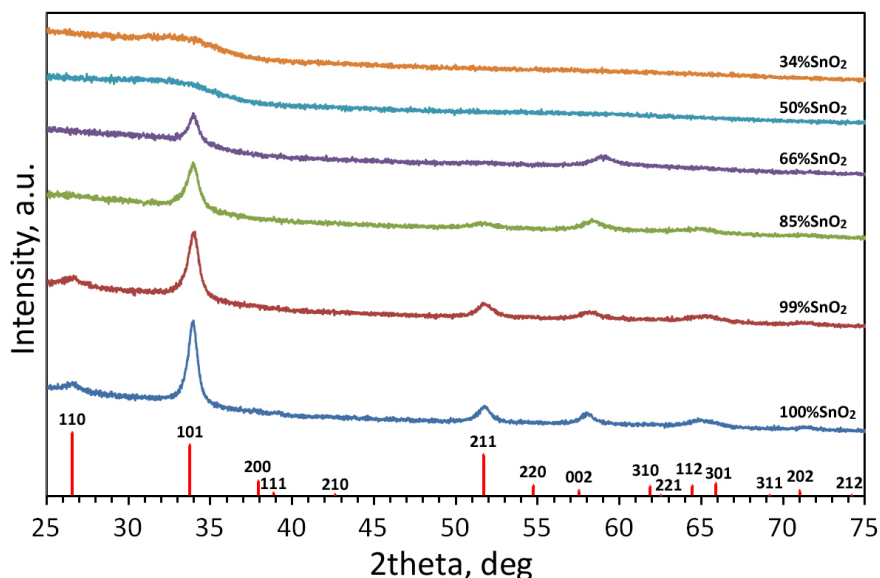


Рис. 3. Дифрактограммы слоев ZnO–SnO₂, синтезированных путем распыления керамических мишеней с различным соотношением ZnO и SnO₂ в исходных составах.

На рис. 4 приведена микрофотография скола слоя ZnO–SnO₂, осажденного при распылении металлокерамической мишени при температуре подложки 50°C. Можно видеть, что, как и в случае распыления керамической мишени с таким же соотношением оксидов цинка и олова, слои имеют плотную однородную структуру без признаков формирования столбов.

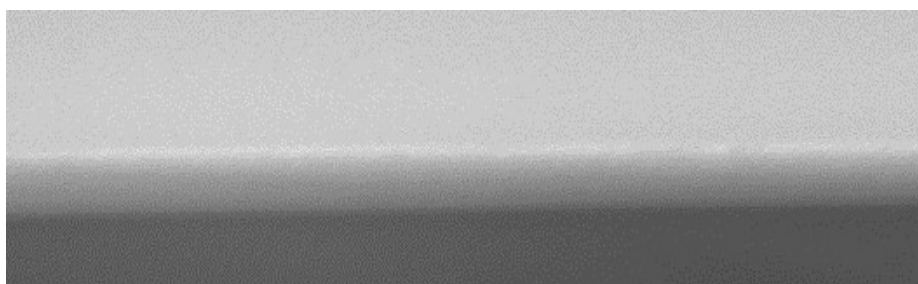


Рис. 4. Микрофотография скола слоя ZnO–SnO₂, осажденного путем распыления металлокерамической мишени (ZnO–SnO₂) + 10 вес.% (Zn–Sn) .

Известно, что тонкие пленки на основе многокомпонентной оксидной системы In–Ga–Zn–O находят широкое применение в качестве каналов МДП транзисторов в активноматричных жидкокристаллических дисплеях [8]. Кроме того, слои на основе двойного оксида индия-олова (т.н. ИТО) являются ключевым материалом для прозрачных электродов с рекордными эксплуатационными характеристиками. Поэтому становится очевидным, что дальнейшее развитие прозрачной низкотемпературной оксидной гибкой

электроники делает актуальным поиск совместимых по свойствам и по технологиям синтеза бесстолбчатых аморфных функциональных слоев: прозрачных электродов, диэлектрических слоев активных слоев для каналов МДП транзисторов для новых приборных решений на базе единой многокомпонентной системы. В связи с этим были исследована возможность получения высокоомных слоев в системе In–Ga–Zn–O путем внесения в данную систему оксида олова. Синтезированные слои в системе были подвергнуты тестированию при воздействии относительной влажности 85% и температуры 85°C в течение 240 ч. Была исследована стабильность поверхностного сопротивления и среднего коэффициента оптического пропускания в видимом диапазоне ($\lambda = 400\text{nm} \div 750\text{nm}$) слоев, синтезированных при 50°C путем магнетронного распыления мишеней In–Ga–Zn–O и In–Ga–Zn–Sn–O. Результаты тестирования представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение поверхностного сопротивления и среднего коэффициента оптического пропускания слоев In–Ga–Zn–O и In–Ga–Zn–Sn–O под воздействием влажности (85%) и температуры (85°C)

	Поверхностное сопротивление R , Ом/кв					
Длительность воздействия, ч	0	48	96	144	192	240
Слой In–Ga–Zn–O	3720	5140	7150	9250	12530	16120
Слой In–Ga–Zn–Sn–O	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$
	Средний коэффициент оптического пропускания в видимой области спектра T , %					
Длительность теста, ч	0	48	96	144	192	240
Слой In–Ga–Zn–O	91.5	92.6	93.3	93.0	93.0	93.0
Слой In–Ga–Zn–Sn–O	90.8	92.5	92.7	91.4	91.6	92.2

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Спекание смесей оксидных порошков ZnO–SnO₂ в равных мольных долях и металлокерамических смесей (ZnO–SnO₂)+10%(Zn–Sn) методом электроискрового плазменного синтеза позволяет формировать керамические и металлокерамические мишени высокой плотности с доминирующей фазой Zn₂SnO₄

2. Синтез слоев при распылении мишеней ZnO–SnO₂ с содержанием SnO₂ от 30 до 50 мол.% приводит к формированию плотных аморфных слоев с гладким рельефом поверхности без признаков структурирования. Слои, синтезированные из мишеней с содержанием оксида олова выше или ниже отмеченного диапазона, характеризуются столбчатой структурой и наличием в них нанокристаллических фаз SnO₂ или ZnO.

3. Слои, полученные при температуре 50°C, путем распыления металлокерамической мишени также характеризуются плотной однородных аморфной структурой без признаков образования столбов.

4. Внесение олова в состав слоев IGZO приводит к формированию высокоомных слоев с хорошей стабильностью электропроводности и оптического пропускания.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены в рамках Государственного задания ДФИЦ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-

07-00760_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D. Qi, K. Zhang, Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices, *Adv. Mater.* 33(50) (2021) 2006230. DOI: 10.1002/adma.202006230
2. T. Yang, D. Hau Kuo, K. Tang, n-type Sn Substitution in Amorphous IGZO Film by Sol-gel Method: A Promoter of Hall Mobility up to $65 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, *J. Non-Cryst. Solids.* 553 (2021) 120503. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120503
3. Y. Li, J. Wang, W. Sun, K. Jiang, H. Wang, Development of Transparent Oxide Thin Films for Flexible Devices, *Proc. SPIE.* 11064 (2019) 1106416. DOI: 10.1117/12.2539091
4. А. Самарин, Новая дисплейная технология IGZO, Компоненты и технологии. 8(145) (2013) 17-22.
5. D. Leng, L. Wu, H. Jiang, Y. Zhao, J. Zhang, W. Li, L. Feng, Preparation and Properties of SnO_2 Film Deposited by Magnetron Sputtering, *Journal of Photoenergy.* 2012 (2012) 235971. DOI: 10.1155/2012/235971
6. V. Petrov, V. Sysoev, A. Starnikova, M. Volkova, Z. Kalazhokov, V. Storozhenko, S. Khubezhov, E. Bayan, Synthesis, Characterization and Gas Sensing Study of ZnO-SnO_2 Nanocomposite Thin Films, *Chemosensors.* 9(6) (2021) 124. DOI: 10.3390/chemosensors9060124
7. R. Milan, G.S. Selopal, M. Epifani, M.M. Natile, G. Sberveglieri, A. Vomiero, I. Concina, ZnO@SnO_2 Engineered Composite Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14523. DOI: 10.1038/srep14523
8. H. Jeong, H. Cha, S. Hwang, D. Lee, S. Song, H. Kwon, Effects of Oxygen Content on Operational Characteristics and Stability of High-Mobility IGTO Thin-Film Transistors during Channel Layer Deposition, *Coatings.* 11 (2021) 698. DOI: 10.3390/coatings11060698