

АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА АМОРФНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ZnO ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, Э.К. Мурлиев

АННОТАЦИЯ

Проанализированы процессы магнетронного синтеза нанокристаллических и аморфных слоев на основе оксида цинка. Изучено влияние легирующих компонентов и уровня легирования на степень аморфизации слоев. Рассмотрено влияние водорода в составе атмосферы на структурное совершенство синтезируемых слоев. Показана зависимость структуры слоев ZnO-SnO₂ от соотношения компонентов в распыляемых мишенях. Обсуждены механизмы формирования аморфных слоев на основе ZnO при магнетронных методах синтеза.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ОКСИД ЦИНКА, ТОНКАЯ ПЛЕНКА, НАПЫЛЕНИЕ, АМОРФИЗАЦИЯ, МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, ПРИМЕСЬ

ANALYSIS OF DEPOSITION METHODS FOR ZnO-BASED AMORPHOUS FUNCTIONAL LAYERS FOR TRANSPARENT ELECTRONICS DEVICES

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

ABSTRACT

The processes of growth of nanocrystalline and amorphous ZnO-based thin films by magnetron sputtering method are analyzed. The effect of doping components and the level of doping on the degree of film amorphization has been studied. The effect of hydrogen in the composition of the atmosphere on the structural perfection of the deposited ZnO-based thin films is considered. The dependence of the structure of ZnO-SnO₂ thin films on the component ratio in sputtered targets is shown. The mechanisms of the formation of ZnO-based amorphous films by magnetron sputtering methods are discussed.

KEYWORDS

ZINC OXIDE, THIN FILM, DEPOSITION, AMORPHIZATION, MAGNETRON SPUTTERING, DOPING

ВВЕДЕНИЕ

Стремительный рост объемов и номенклатуры различных приложений в индустрии прозрачной электроники предполагает поиск новых перспективных материалов и технологий их синтеза. Исследования последних десятилетий показывают явный тренд к переходу от монокристаллической кремниевой электроники к широкому использованию в качестве базового материала различных поликристаллических и аморфных оксидных композиций [1]. Значимой вехой в этом направлении явилось создание канала активноматричных тонкопленочных транзисторов на основе сложной аморфной оксидной системы In-Ga-Zn-O (a-IGZO) [2].

Причины вытеснения кремниевых функциональных слоев из прозрачной электроники различны. Прежде всего, это связано с тем, что кремний - непрозрачный материал. В то же время подвижность носителей в альтернативных аморфных оксидных материалах а-IGZO (около $10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) на порядок выше, чем у в слоях на основе аморфного гидрогенизированного кремния (менее $1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$).

Внедрение слоев на основе системы а-IGZO в ЖК индустрию привело к активизации работ, направленных на дальнейшее улучшение их электрических и оптических характеристик. Так, в [3] сообщается о значительном росте полевой подвижности носителей заряда в сложной аморфной оксидной системе IGZTO (In-Ga-Zn-Sn-O). Значительному росту интереса к аморфным оксидным системам способствовало также появление и интенсивное развитие нового направления в прозрачной электронике – гибкой электроники на полимерных носителях [4], для которой формулируются и новые дополнительные требования к используемым материалам и технологиям. В частности, применение полимерных материалов предполагает существенное снижение температур синтеза и постобработок функциональных слоев с сохранением их высоких электрических и оптических характеристик. Одним из возможных путей решения задачи низкотемпературного синтеза функциональных слоев с высокими характеристиками является создание нового класса функциональных покрытий на основе многослойных структур с модулированным легированием по толщине (см., напр., [5]). При этом существенно возрастают требования к морфологии и структуре единичных слоев. Единичные слои должны иметь плотную однородную аморфную структуру с минимальным рельефом, а используемые технологии должны обеспечивать раннюю коалесценцию слоев и формированием плотных беспористых межслоевых интерфейсов.

Настоящая работа посвящена анализу литературных данных и результатов, полученных авторами при исследовании механизмов формирования аморфных оксидных слоев различными методами осаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В [6] исследовано влияние уровня содержания легирующей примеси на морфологию и структуру слоев ZnO:Al. Авторы показали, что с ростом содержания алюминия до 8,6 ат.% растет толщина формирующегося на подложке нанокристаллического подслоя, способствующего снижению рельефа поверхности слоев и аморфизации их структуры (Рис. 1).

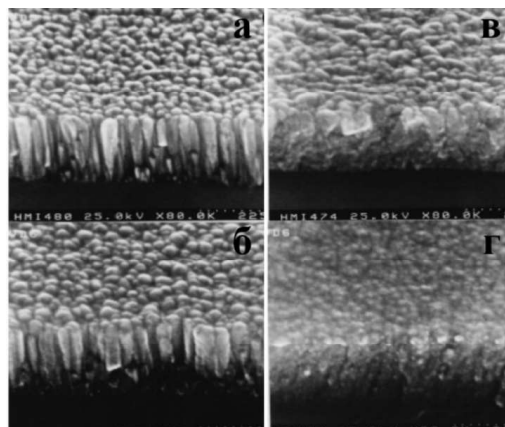


Рис.1. РЭМ-изображения пленок ZnO с различным уровнем легирования алюминием: а – 2,4; б – 4,4; в – 5,6; г – 8,6 ат. % Al

Нами были исследованы структурные трансформации в слоях ZnO:Al, синтезированных методом спрей-пиролиза [7]. Было показано, что увеличение содержания алюминия в слоях до 10 ат. % приводит к аморфизации структуры. В выдвинутой модели аморфизации предполагается, что атомы алюминия, находясь в ряду активности металлов значительно левее цинка, не встраиваются в решетку ZnO, а локализуясь на поверхности зерен ZnO, создают новые центры кристаллизации, увеличивая удельную поверхность межзеренных границ (см. рис. 2).

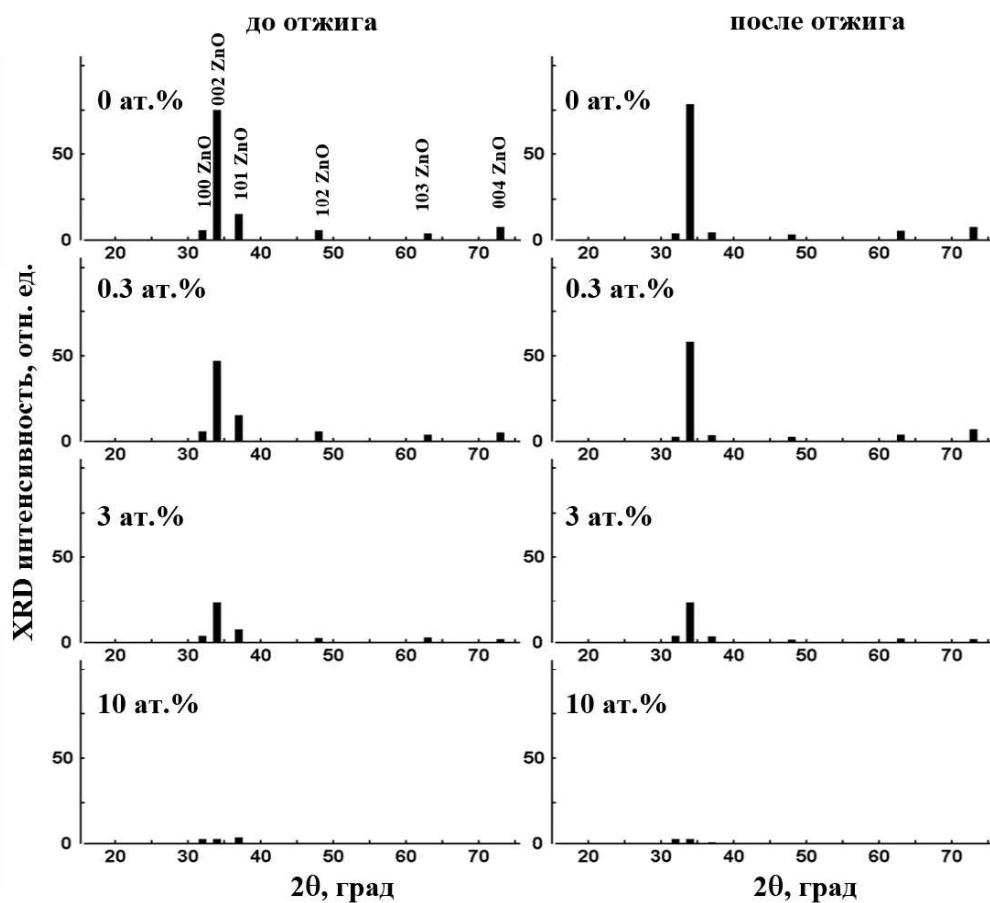


Рис.2. Рентгенодифракционные штрих-диаграммы исходных и отожженных пленок ZnO с различным уровнем легирования алюминием, полученные методом спрей-пиролиза с использованием водорастворимых солей ацетата цинка и хлорида алюминия

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА В СОСТАВЕ РАБОЧЕГО ГАЗА НА СТРУКТУРУ СЛОЕВ

В работе [8] было изучено влияние уровня содержания водорода в составе рабочего газа на структуру слоев ZnO:Ga, синтезированных методом dc магнетронного распыления (рис. 3)

Показано, что увеличение содержания водорода в камере до 15% приводит к существенному уменьшению размеров зерен с 24 до 3 нм и росту стабильности электрических характеристик в слоях, синтезируемых при комнатной температуре. Можно полагать, что снижение размеров зерен в слоях, синтезированных в среде водорода обусловлено формированием новых водородных центров кристаллизации.

Нами также были выполнены исследования процессов магнетронного синтеза слоев ZnO:Ga в атмосфере Ar и Ar-H₂ в широком диапазоне температур подложек [9]. В таблице 1 приведены сравнительные данные рентгеноструктурных исследований слоев, синтезированных при различных температурах в различных атмосферах.

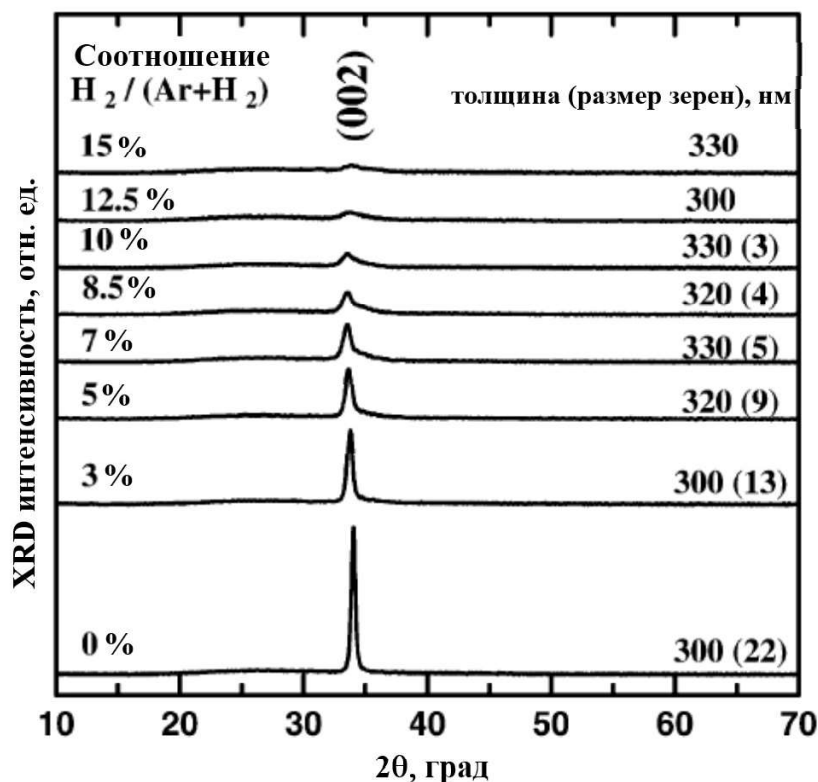


Рис.3. Дифрактограммы пленок ZnO:Ga, напыленных при комнатной температуре и различном содержании H₂ в составе рабочего газа

Слой, синтезированные в среде Ar-H₂ при температуре 50°C, имеют размеры зерен около 2 нм, что близко к результатам, полученным в [8]. В то же время размеры зерен в слоях, синтезированных в атмосфере чистого аргона существенно выше – около 13 нм. Мы полагаем, что при низких температурах синтеза водород, адсорбируясь на поверхности роста, формирует новые центры кристаллизации, уменьшая размер зерен. При увеличении температуры синтеза до 200°C и более размеры зерен в слоях, синтезированных в аргоне и смеси Ar-H₂ становятся близкими, что может быть связано с десорбцией водорода с поверхности роста и как следствие снижением его влияния на процессы синтеза слоев.

Таблица 1.

Характеристики рефлексов 002 ZnO(положение рефлекса 2θ, его интенсивность *I* и интегральная ширина β, а также рассчитанные значения параметра кристаллической решетки *c* и среднего размера нанокристаллитов *D*) для слоев ZnO:Ga, синтезированных в средах Ar и Ar-H₂ при температурах подложки 50, 100, 200 и 300°C

Состав среды	Температура подложки, °C	2θ, градус	<i>I</i> , имп.	β, градус	<i>c</i> , нм	<i>D</i> , нм
Ar	50	33.77	34	0.75	0.5305	13
	100	33.81	23	0.78	0.5298	13

	200	34.13	535	0.74	0.5250	14
	300	34.3	48435	0.16	0.5224	87
Ar-H ₂	50	34.14	20	3.62	0.5248	2
	100	34.06	30	2.35	0.5261	4
	200	34.31	5258	0.94	0.5223	11
	300	34.19	61505	0.19	0.5241	81

КОМПОЗИТНЫЕ СЛОИ ZnO-SnO₂

Другим относительно простым методом низкотемпературного синтеза гладких однородных аморфных оксидных слоев является метод осаждения в кинетическом режиме, реализующийся при магнетронном распылении композиционных оксидных мишеней, состоящих из равных или близких мольных долей компонентов с минимальной взаимной растворимостью. Нами были исследованы механизмы формирования, морфология и структура слоев ZnO-SnO₂, синтезированных при комнатной температуре путем магнетронного распыления мишеней с различным соотношением компонент [10]. Рентгеноструктурные исследования показали, что в интервале содержания оксида олова от 34 до 50 мол. % наблюдается аморфизация слоев (рис.4).

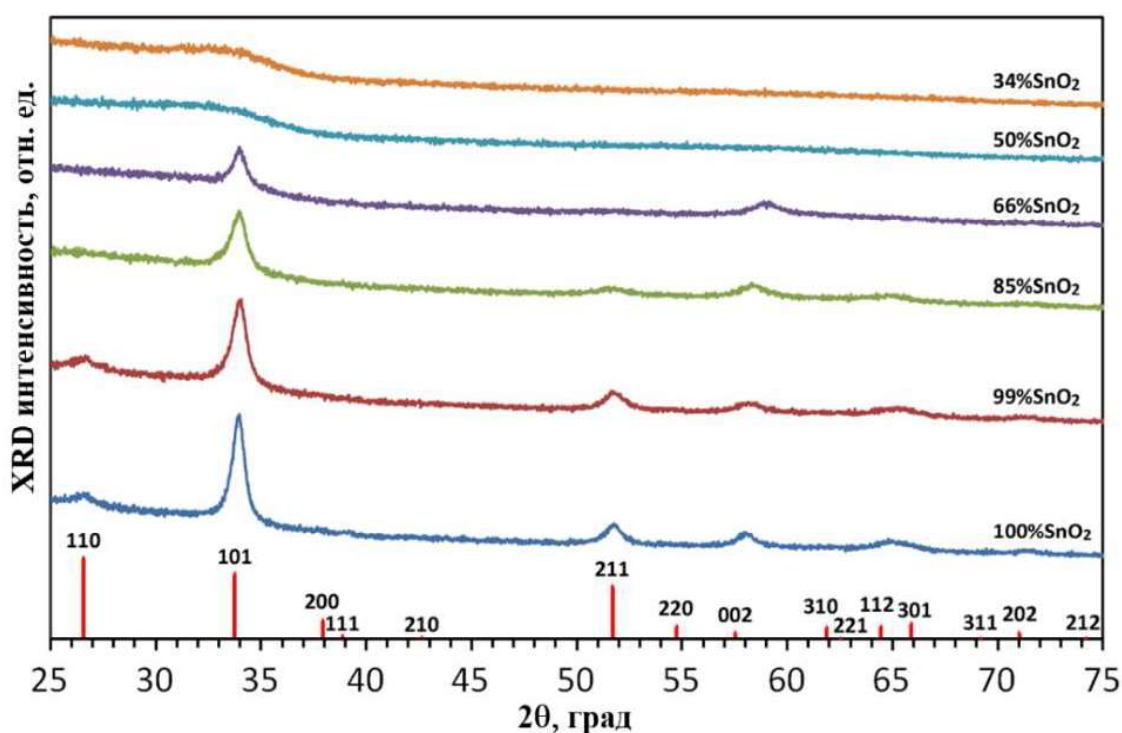


Рис.4. Дифрактограммы пленок ZnO-SnO₂, синтезированных при магнетронном распылении мишеней с различным соотношением оксидов цинка и олова при температуре подложек 50°С

На рис. 5 представлена микрофотография скола низкотемпературной пленки ZTO, синтезированной при магнетронном распылении мишени ZnO-SnO₂ (50/50). Можно видеть, что пленка имеет гладкую морфологию без видимых признаков структурирования.

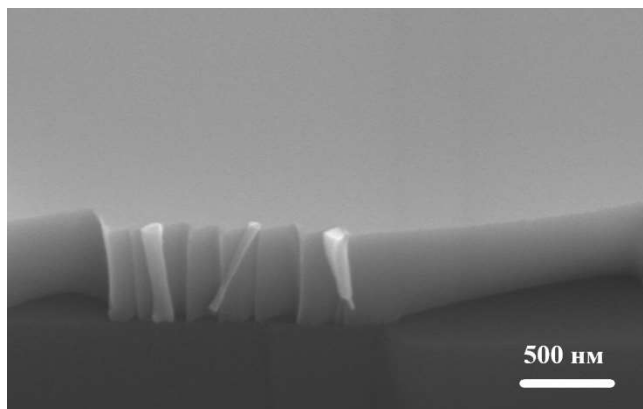


Рис.5. РЭМ-микротография пленки ZnO-SnO₂, напыленной при комнатной температуре подложки с использованием мишени 50 мол.% ZnO – 50 мол.% SnO₂

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрированы возможные пути низкотемпературного формирования функциональных аморфных слоев на основе оксида цинка для устройств гибкой прозрачной электроники новых поколений.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-00760_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Transparent Electronics; From Synthesis to Applications. Ed. by A. Facchetti and T. J. Marks. // John Wiley & Sons, 2010, 470 pages.
2. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature*, 432 (2004) 488-492.
3. T.-T. Yang, D.-H. Kuo, K.-P. Tang, n-type Sn substitution in amorphous IGZO film by sol-gel method: A promoter of hall mobility up to 65 cm²/Vs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 553 (2021) 120503.
4. Flexible Electronics: Materials and Applications. Ed. by W.S. Wong and A. Salleo. Flexible Electronics: Materials and Applications. // Springer Science & Business Media, 2009, 462 pages.
5. Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Ed. by K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. // Springer Science & Business Media, 2007, 446 pages.
6. I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schierhorn, F. Fenske, W. Fuhs, Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels, *Thin Solid Films*, 330(2) (1988) 108.
7. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Зобов Е.М., Георгобиани А.Н., Шахшаев Ш.О. Влияние алюминия на механизм роста слоев ZnO:Al // Известия вузов. Материалы электронной техники, 2004, № 2, с.34-41.
8. P.K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, Y. Shigesato, Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 411 (2002) 82.

9. А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, Э.К. Мурлиев, А.Ш. Асваров. Магнетронный синтез тонких слоев ZnO в среде, содержащей водород // Труды XXVIII Научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника», Судак, 16 – 21 сентября 2021 г, С. 182-186.
10. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. Исследование процессов синтеза слоев в системе ZnO–SnO₂ // Журнал нано- и электронной физики, 2018, Т. 10, № 6, с. 06020.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

А.Х. Абдуев – кандидат физико-математических наук, доцент Российского университета дружбы народов, г. Москва; e-mail: a_abduev@mail.ru

А.Ш. Асваров – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник института физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН

А.К. Ахмедов – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник института физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН

Э.К. Мурлиев – младший научный сотрудник института физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН