УДК 621.3.032.27

DOI: 10.18384-2310-7251-2019-1-74-82

МЕТОДЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Абдуев А. Х.¹, Асваров А. Ш.¹, Ахмедов А. К.¹, Беляев В. В.^{2,3}, Скворцов А. Ю.², Пленцова Д. С.²

¹ Институт физики имени Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН
367015, г. Махачкала, ул. Магомеда Ярагского, д. 94, Республика Дагестан,
Российская Федерация

² Московский государственный областной университет
141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24, Российская
Федерация

³ Российский университет дружбы народов
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8, Российская Федерация

Аннотация. Изучено влияние состава потока реагентов на условия формирования и структуру слоёв на основе ZnO. Показано, что ключевым резервом в увеличении электропроводности и подвижности носителей заряда прозрачных электродов на основе ZnO:Ga является повышение структурного совершенства слоёв. Анализ полученных результатов исследований показывает, что увеличение парциального давления паров металла в газовой фазе влечёт за собой соответствующее увеличение подвижности компонентов и увеличение кристаллического совершенства синтезируемых поликристаллических слоёв.

Ключевые слова: физика твёрдого тела, прозрачный электрод, сопротивление, температура, синтез.

IMPROVING CHARACTERISTICS OF ZINC OXIDE TRANSPARENT ELECTRODES

A. Abduev¹, A. Asvarov¹, A. Ahmedov¹, V. Belyaev^{2,3}, A. Skvortsov², D. Plentsova²

¹ Institute of Physics of the Dagestan Science Center of the Russian Academy of Sciences
ul. Magomeda Yaragskogo 94, 367015 Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian
Federation

² Moscow Region State University
ul. Very Voloshinoy 24, 141014 Mytishchi, Moscow Region, Russian Federation

³ RUDN University
ul. Miklukho-Maklaya 6, 117198 Moscow, Russian Federation

Abstract. The influence of the composition of the reagent flow on the formation conditions and the structure of ZnO-based layers is studied. It is shown that a key reserve in increasing the electrical conductivity and mobility of charge carriers of Ga-doped ZnO transparent electrodes is to increase the structural perfection of the layers. Analysis of the obtained results shows that an increase in the partial pressure of metal vapors in the gas phase entails a corresponding increase in the mobility of the components and an increase in the crystalline perfection of the synthesized polycrystalline layers.

Keywords: solid-state physics, transparent electrode, resistance, temperature, synthesis.

Введение

Поиски путей создания новых материалов для формирования прозрачных электродов в дисплеях на основе жидких кристаллов и органических светодиодов (ЖК и OLED, соответственно), в тонкоплёночных солнечных преобразователях, светодиодах, а также в многочисленных иных приложениях ведутся длительное время в исследовательских центрах и в подразделениях R&D ведущих мировых производителей электронных устройств. Истоком этих работ явилось открытие К. Бедекером электропроводности в тонких слоях CdO [1]. Запатентованный в 1951 г фирмой Corning [2] прозрачный электрод на основе системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO) пока остаётся безальтернативным материалом в плоскостельных устройствах. Высокая стоимость индия вынуждает исследователей искать новые материалы для прозрачных электродов. Исследования Т. Минами положили начало успешному применению слоёв на основе оксида цинка в тонкоплёночных солнечных панелях, в антистатических покрытиях [3]. Широкое применение слоям на основе ZnO обеспечила большая доступность сырья и, как следствие, коммерческая привлекательность созданных электродов AZO (ZnO:Al), GZO (ZnO:Ga) и др.

Рис. 1. Динамика изменения величины достигнутых удельных сопротивлений слоев TCO в период 1970–2000 гг. (Рисунок из статьи Т. Minami New n-type transparent conducting oxides) [3, p. 38]

К 2000 г. в работе Минами на основе статистического анализа было показано, что резервы уменьшения сопротивления слоёв на основе ИТО истощены (рис. 1). В отличие от ИТО слои TCO на основе ZnO сохраняли тенденцию к улучшению

величин электропроводности. Последующие годы, однако, не привели к использованию слоёв TCO на основе ZnO в ЖК индустрии. Новые надежды в создании альтернативного материала для замены ITO были связаны со слоями графена [4; 5], а также с неупорядоченными структурами на основе нанонитей серебра. Это нашло отражение и в содержании материалов маркетинговых исследований: слои TCO на основе оксидов утратили позиции перспективных альтернативных материалов [6].

Вопрос о перспективах создания альтернативных слоёв TCO на основе оксида цинка заслуживает специального рассмотрения, как с точки зрения практики, так и фундаментальной науки. Так, в статье [7] указывается, что основным резервом улучшения электропроводности в слоях TCO является совершенствование структуры слоёв, обеспечивающее увеличение подвижности носителей заряда. Достижение этого резерва затруднительно при относительно низких температурах синтеза. Малая длина миграции атомов на поверхности роста, как показывает моделирование методом Монте Карло, и как свидетельствуют данные электронной микроскопии, приводит к формированию столбчатых структур и формированию потенциальных барьеров на границах столбов [8].

Ранее было установлено, что доставка к поверхности роста сверхстехиометрического цинка приводит при температурах около 450 °С к формированию на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} и увеличению длины миграции атомов по поверхности [9; 10]. В связи с вышеизложенным авторами были изучены условия синтеза поликристаллических слоёв ZnO, их электрические и оптические характеристики, а также их структурное совершенство. Слои были синтезированы при магнетронном распылении металлокерамических композитных мишеней на основе CZO с высоким содержанием цинка.

Условия эксперимента

Синтез мишеней для настоящих исследований был выполнен методом плазменного спекания (SPS) исходных пресс-порошков. Распыление синтезированных мишеней на основе GZO (Зат.% Ga) с содержанием цинка в диапазоне от 0 до 30 весовых % осуществлялось методом dc магнетронного распыления.

Магнетронное распыление выполнялось в среде аргона. Температура роста слоёв изменялась от 50 °С до 300 °С.

Синтез слоёв проводился в среде Ar методом магнетронного распыления керамической мишени ZnO:Ga с 3 атомными % Ga (GZO) и металло-керамических мишеней GZO (3 ат.% Ga) – Zn с содержанием металлической фазы Zn до 30 вес.% при постоянном токе. Температура синтеза слоёв составляла от 50 °С до 300 °С. Осаждение проводилось в установке «Магнетрон» (г. Воткинск). Слои были осаждены на подложки из кремния с окисленной поверхностью и на подложки из стекла. Расстояние мишень–подложка составляло 100 мм. Для электронной микроскопии поверхностей и поперечных сколов синтезированных слоёв использован микроскоп Leo-1450 (Карл Цейсс, Германия). Дифрактограммы слоёв получены с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000. (Япония). Оптическое пропускание слоёв исследовано с применением спектрофотометра UV-3600 Shimadzu, Япония.

Результаты исследований

Изучение дифрактограмм было выполнено для слоёв, осаждённых при температурах подложек от 50 до 280 °С. Как показано на рис. 2, синтезированные слои имеют типичную структуру (002)ZnO с нормальной ориентацией оси с к поверхности. Можно видеть, что увеличение содержания цинка в распыляемых мишенях приводит к увеличению интенсивности базисного рефлекса. При температурах выше 100 °С увеличение содержания цинка приводит к заметному росту размеров зёрен (рис. 2b). Рост интенсивностей рефлексов и размеров зёрен находится с хорошим согласием с уменьшением полуширины рефлекса (002)ZnO.

Можно констатировать, что различия в рентгеноструктурных параметрах, наблюдаемые при распылении стехиометричной мишени GZO и мишеней GZO-Zn, минимальны при температурах ниже 100 °С, максимальны при 200 °С и постепенно нивелируются при дальнейшем увеличении температуры. Это позволяет предполагать, что при температурах ниже 100 °С сверхстехиометричный цинк на поверхности роста препятствует упорядочению структуры слоёв. При достижении температуры 200 °С заметно возрастает длина миграции атомов цинка и, соответственно, возрастают интенсивности рефлекса (002)ZnO, размеры зёрен, и снижается полуширина рефлекса.

Рис. 2. Данные обработки результатов рентгеноструктурных исследований слоев GZO, синтезированных при распылении мишеней с различным содержанием металлической фазы цинка.

Можно видеть, что по мере роста температуры размеры зёрен и полуширины слоёв стягиваются к единым значениям. Слои, синтезированные из мишеней с содержанием фазы цинка 5–20% в температурном створе 150÷300 °С, имеют относительно высокие подвижности.

Рис. 3. Зависимость холловских параметров слоёв, синтезированных при распылении мишеней с различным содержанием металлической фазы цинка, от температуры синтеза.

На рис. 3 приведены данные измерения холловских параметров слоёв. Здесь также по мере роста температуры все кривые стягиваются к близким значениям.

Рис. 4. Зависимость средних величин оптического пропускания в диапазоне 400÷750 нм слоёв GZO, синтезированных при распылении мишеней с различным содержанием фазы цинка, от температуры синтеза.

Зависимости средних величин оптического пропускания в диапазоне 400÷750 нм слоёв, синтезированных при температурах 50÷3000 $^{\circ}\text{C}$, показаны на рис. 4. Характерно, что с увеличением содержания цинка в составе потока реагентов к подложке кривые пропускания сливаются с контрольной кривой (0% Zn) при более высоких температурах. Таким образом, спектры пропускания позволяют определить температуры, при которых избыточный цинк десорбируется

в процессе синтеза. Данные рентгеноструктурных и холловских исследований показывают, что в процессе роста слоёв присутствующая на поверхности роста динамическая фаза цинка приводит к увеличению длины миграции атомов на поверхности роста, ведущей к структурному совершенствованию и росту электропроводности слоёв.

Заключение

Полученные результаты позволяют заключить, что при синтезе слоёв из потока реагентов с избыточным содержанием паров цинка на поверхности роста формируется динамическая легкоплавкая фаза ZnO_{1-x} , которая в створе температур роста $150\div 300^\circ\text{C}$ обеспечивает квазиравновесный синтез слоёв с участием динамической легкоплавкой фазы. При прекращении подачи реагентов к поверхности роста эта динамическая фаза десорбирует с поверхности.

Выполненные исследования показывают, что температура десорбции с поверхности роста избыточного цинка протекает уже при температурах около 100°C . Столь невысокая температура десорбции Zn нуждается в обосновании. Мы полагаем, что реальная температура поверхности роста может существенно превышать температуру, которую фиксирует термопара. Это связано с тем, что ионная бомбардировка поверхности отрицательными ионами кислорода, а также излучение плазмы магнетронного разряда может приводить к заметному увеличению температуры поверхности. Выяснение механизмов низкотемпературной десорбции цинка с поверхности роста требует дополнительных исследований.

Вывод

В настоящей работе показано, что магнетронный синтез из потока реагентов с увеличенным содержанием паров цинка приводит к росту структурного совершенства и улучшению электрических характеристик прозрачных электродов GZO.

Статья поступила в редакцию 18.01.2019 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты №19-07-00537_a и 19-07-00602_a.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project Nos. 19-07-00537_a and 19-07-00602_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Flexible Electronics: Materials and Applications / W. S. Wong, A. Salleo, eds. US: Springer, P. 473–442.
2. Mochel J. M. Electrically conducting coating on glass and other ceramic bodies / Patent USA 2564987A. Printed 08.21.1951.

3. Minami T. New n-type transparent conducting oxides // *MRS Bulletin*. 2000. Vol. 25. Iss. 8. P. 38–44.
4. Ren W., Cheng H.-M. The global growth of graphene // *Nature Nanotechnology*. 2014. Vol. 9. P. 726–730.
5. The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective / Koh W. S., Gan C. H., Phua W. K., Akimov Y. A., Bai P. // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2014. Vol. 20. Iss. 1. P. 36–42.
6. Transparent Conductive Films (TCF) Market Research Report [Электронный ресурс] // IndustryARC: [сайт]. https://industryarc.com/Report/16335/transparent-conductive-films-market.html?gclid=EAIaIQobChMI4I7h7on44AIVBs_yCh3paQBfEAAAYAiAAEgI8w_D_BwE (дата обращения: 15.12.2018).
7. Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001. Vol. 34. No. 21. P. 3097–3108.
8. Microstructural evolution during film growth / Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2003. Vol. 21. Iss. 5. P. 117.
9. ZnO layers growth mechanism / Abduev A. Kh., Asvarov A. Sh., Achmedov A. K., Kamilov I. K., Suljanov S. N. // *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 194. P. 15.
10. Процессы газофазной кластеризации при магнетронном распылении цинка / Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш., Алиханов Н. М., Эмиров Р. М., Муслимов А. Э., Беляев В. В. // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 1. С. 130–136.

REFERENCES

1. Wong W. S., Salleo A., eds. *Flexible Electronics: Materials and Applications*. US, Springer Publ., pp. 473–442.
2. Mochel J. M. Electrically conducting coating on glass and other ceramic bodies / Patent USA 2564987A. Printed 08.21.1951.
3. Minami T. New n-type transparent conducting oxides. In: *MRS Bulletin*, 2000, vol. 25, iss. 8, pp. 38–44.
4. Ren W., Cheng H.-M. The global growth of graphene. In: *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, pp. 726–730.
5. Koh W. S., Gan C. H., Phua W. K., Akimov Y. A., Bai P. The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2014, vol. 20, iss. 1, pp. 36–42.
6. Transparent Conductive Films (TCF) Market Research Report. In: *IndustryARC*. URL: https://industryarc.com/Report/16335/transparent-conductive-films-market.html?gclid=EAIaIQobChMI4I7h7on44AIVBs_yCh3paQBfEAAAYAiAAEgI8w_D_BwE (accessed: 15.12.2018).
7. Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, no. 21, pp. 3097–3108.
8. Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2003, vol. 21, iss. 5, pp. 117.
9. Abduev A. Kh., Asvarov A. Sh., Achmedov A. K., Kamilov I. K., Suljanov S. N. ZnO layers growth mechanism. In: *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, 2005, vol. 194, p. 15.
10. Abduev A. Kh., Akhmedov A. K., Asvarov A. Sh., Alikhanov N. M., Emirov R. M., Muslimov A. E., Belyaev V. V. [Gas-phase clusterization of zinc during magnetron sputtering]. In: *Kristallografiya* [Crystallography Reports], 2017, vol. 62, no. 1, pp. 130–136.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абдуев Аслан Хаджимуратович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики имени Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН;
e-mail: a_abduev@mail.ru

Асваров Абил Шамсудинович – кандидат физико-математических наук, заведующий центром высоких технологий Института физики имени Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН;
e-mail: abil-as@list.ru

Ахмедов Ахмед Кадиевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник имени Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН;
e-mail: cht-if-ran@mail.ru

Беляев Виктор Васильевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики Московского государственного областного университета; профессор департамента механики и мехатроники Института космических технологий Инженерной академии Российского университета дружбы народов;
e-mail: vic_belyaev@mail.ru

Скворцов Алексей Юрьевич – студент физико-математического факультета Московского государственного областного университета;
e-mail: vic_belyaev@mail.ru

Пленцова Дарья Сергеевна – студент физико-математического факультета Московского государственного областного университета;
e-mail: vic_belyaev@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aslan Kh. Abduev – PhD in Physical and Mathematical Sciences, leading researcher, Institute of Physics of the Dagestan Science Center of the Russian Academy of Sciences;
e-mail: a_abduev@mail.ru

Abil Sh. Asvarov – PhD in Physical and Mathematical Sciences, head of the Center of High Technology, Institute of Physics of the Dagestan Science Center of the Russian Academy of Sciences
e-mail: abil-as@list.ru

Ahmed K. Ahmedov – PhD in Physical and Mathematical Sciences, leading researcher, Institute of Physics of the Dagestan Science Center of the Russian Academy of Sciences;
e-mail: cht-if-ran@mail.ru

Victor V. Belyaev – Doctor in Engineering Sciences, professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Moscow Region State University; professor at the Department of Mechanics and Mechatronics of the Institute of Space Technologies of the Engineering Academy, RUDN University;
e-mail: vic_belyaev@mail.ru

Aleksey Y. Skvortsov – student at the Faculty of Physics and Mathematics, Moscow Region State University;
e-mail: vic_belyaev@mail.ru

Darya S. Plentsova – student at the Faculty of Physics and Mathematics, Moscow Region State University;
e-mail: vic_belyaev@mail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Абдуев А. Х., Асваров А. Ш., Ахмедов А. К., Беляев В. В., Скворцов А. Ю., Пленцова Д. С. Методы совершенствования характеристик прозрачных электродов на основе оксида цинка // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2019. № 1. С. 74–82.
DOI: 10.18384-2310-7251-2019-1-74-82

FOR CITATION

Abduev A. Kh., Asvarov A. Sh., Ahmedov A. K., Belyaev V. V., Skvortsov A. Y., Plentsova D. S. Improving characteristics of zinc oxide transparent electrodes. In: *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2019, no. 1, pp. 74–82.
DOI: 10.18384-2310-7251-2019-1-74-82