

УДК 620.193:539.216.2:546.47-31

ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ZnO: ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА, УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

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

Представлены результаты сравнительных исследований характеристик прозрачных проводящих слоев на основе ZnO, легированного галлием (GZO) и алюминием (AZO), полученных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней при различных температурах подложки (T_{sub}). Особое внимание было уделено изучению стабильности электрических характеристик слоев при воздействии температуры и влажности.

Ключевые слова: оксид цинка, легирование, магнетронное распыление, тонкие пленки, стабильность.

С повышением T_{sub} наблюдалось улучшение кристаллической структуры слоев AZO и GZO, сопровождаемое уменьшением удельного сопротивления (ρ) и увеличением оптического пропускания ($T\%$). При $T_{sub} \geq 250$ °C слои имели $\rho < 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$ и $T\% > 90\%$. Показано, что в слоях AZO кислородные вакансии играют важную роль в электропроводности как для низких, так и для высоких температур синтеза слоев, тогда как в случае слоев GZO с повышением температуры синтеза наблюдается значительное улучшение стабильности удельного сопротивления.

Одной из причин значительной активизации работ в области прикладных исследований тонких пленок на основе оксида цинка является поиск альтернативы дорогостоящим прозрачным электродам на основе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO). Высокая электрическая проводимость, оптическая прозрачность в широком диапазоне и устойчивость к воздействию водородной плазмы слоев ZnO, легированных элементами третьей группы (B, Al, Ga, In), делают их перспективными для использования в качестве прозрачных электродов в различных оптоэлектронных устройствах.

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН; ул. Ярагского, 94, Махачкала, 367003, Россия; e-mail: abil-as@list.ru

Среди многочисленных методов синтеза, метод магнетронного распыления керамических мишеней является наиболее предпочтительным способом формирования прозрачных электродов на основе ZnO, что обусловлено высокой производительностью данного метода и коммерческой целесообразностью использования уже имеющегося у производителей типового оборудования. Однако недостатками слоев ZnO, синтезированных магнетронным распылением, являются структурное несовершенство слоев и их низкая термостабильность и слабая химстойкость.

В настоящей работе представлены результаты исследования характеристик слоев на основе ZnO, легированного галлием (GZO) и алюминием (AZO), полученных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней при различных температурах подложки (T_{sub}). Для синтеза слоев GZO использовались керамические мишени GZO с содержанием Ga от 2 до 6 ат.%, изготовленные по разработанной авторами технологии [1]. В качестве объекта сравнения был выбран материал AZO (уровень легирования 3 ат.%), как наиболее исследованный на сегодняшний день материал для прозрачных электродов на основе ZnO (например, [2, 3]). Особое внимание было уделено изучению стабильности электрических характеристик слоев к воздействию температуры и влажности.

Исследование зависимости электрических характеристик слоев GZO от T_{sub} и содержания галлия показали, что с увеличением T_{sub} наблюдается как уменьшение удельного сопротивления, так и то, что минимум удельного сопротивления достигается при меньших концентрациях галлия (для $T_{\text{sub}} \leq 150$ °C при 6 ат.% Ga, а для $T_{\text{sub}} \geq 250$ °C при 3 ат.% Ga). Принимая во внимание соотношение “цена/качество” (дороговизна Ga и высокое удельное сопротивление ($\rho \geq 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$) слоев GZO при низких значениях T_{sub} для любого уровня легирования), дальнейшие исследования были проведены для слоев GZO с содержанием галлия ≤ 3 ат.%.

Сравнение слоев GZO и AZO, синтезированных при идентичных условиях распыления мишеней с одинаковым содержанием примеси (3 ат.%), не выявило существенных различий в их структурных, электрических и оптических свойствах. Для обоих видов слоев с преимущественной ориентацией (0001)ZnO с увеличением T_{sub} наблюдалось улучшение кристаллического совершенства, сопровождаемое уменьшением удельного сопротивления и ростом оптического пропускания ($T\%$) слоев AZO и GZO. При $T_{\text{sub}} \geq 250$ °C слои AZO и GZO характеризовались средним размером зерен ≈ 35 нм, $\rho < 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$ и $T\% > 90\%$.

Однако данные исследования стабильности электрического сопротивления слоев толщиной 300 нм (табл. 1), свидетельствуют о том, что в пленках AZO кислородные вакансии играют важную роль в электропроводности как для низких, так и для высоких T_{sub} , тогда как в случае слоев GZO с повышением T_{sub} наблюдается значительное улучшение стабильности удельного сопротивления. Это можно объяснить лучшей эффективностью встраивания атомов Ga в узлы решетки ZnO за счет меньшей электроотрицательности (1.13), чем у атома Al (1.18), и более близкого атомного радиуса Ga к атомному радиусу Zn.

Т а б л и ц а 1

Относительное изменение электросопротивления пленок, $(\Delta\rho/\rho_0) \times 100\%$

Тип воздействия	Тип пленки/температура подложки			
	AZO/ 50 °C	AZO/ 250 °C	GZO/ 50 °C	GZO/ 250 °C
Отжиг на воздухе ($T_{\text{отж}} = 250 \text{ °C}$, $t_{\text{отж}} = 1 \text{ час}$)	60.1%	8.5%	62.5%	5.5%
Отжиг в вакууме ($T_{\text{отж}} = 250 \text{ °C}$, $t_{\text{отж}} = 1 \text{ час}$)	-15.2%	-11.1%	-14.8%	0%
Отжиг на воздухе ($T_{\text{отж}} = 350 \text{ °C}$, $t_{\text{отж}} = 1 \text{ час}$)	$> 10^4\%$	1844%	826%	123%
Быстрый отжиг на воздухе ($T_{\text{max}} = 360 \text{ °C}$, $t_{\text{отж}} = 10 \text{ мин}$)*	550%	150%	610%	29.7%
Относительная влажность 85%, $T = 85 \text{ °C}$, $t = 1000 \text{ часов}$	242%	11.9%	35.2%	4.9%

* Нагрев со скоростью 10 °C/мин до температуры 360 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт N 02.552.11.7071) и РФФИ (Грант N 07-08-00321).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Ш. Асваров, И. К. Камилов. Патент РФ N RU 2280015 от 20.02.2004, заявка PCT N PCT/RU2006/000433 от 16.08.2005; A.Kh. Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, and I.K. Kamilov. US Patent Application US0283802A1 (2008 г.).

[2] M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, et al., J. Vac. Sci. Technol. A **19**(3), 963 (2001).

[3] S.H. Park, S.E. Park, and J.C. Lee, J. Korean Phys. Soc. **54**(3), 1344 (2009).

По материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.

Поступила в редакцию 20 ноября 2009 г.