

13

Температурная стабильность тонкопленочных периодических структур IZO с градиентной модуляцией содержания кислорода по толщине

© А.К. Ахмедов¹, А.Ш. Асваров¹, Э.К. Мурлиев¹, А.Х. Абдуев²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

² Государственный университет просвещения, Москва, Россия
E-mail: cht-if-ran@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 августа 2024 г.

В окончательной редакции 13 ноября 2024 г.

Принято к публикации 13 ноября 2024 г.

Путем периодического изменения содержания кислорода в составе рабочего газа в процессе высокочастотного магнетронного распыления мишени на основе In_2O_3 с добавкой 10 wt.% ZnO (IZO) получены тонкопленочные прозрачные периодические структуры высокой проводимости с градиентной модуляцией содержания кислорода по толщине. Исследована температурная стабильность электрических характеристик полученных структур при отжигах в вакууме и открытой атмосфере. Установлено, что в результате обоих отжигов сопротивление структуры растет. Показано, что при атмосферном отжиге рост сопротивления происходит преимущественно за счет снижения концентрации свободных электронов, обусловленного нейтрализацией вакансионных донорных центров атмосферным кислородом, а при вакуумном отжиге — за счет снижения их подвижности, обусловленного разрушением модулированной структуры пленки.

Ключевые слова: магнетронное распыление, оксид индия, оксид цинка, тонкопленочная периодическая структура, градиентная модуляция, электрическое сопротивление.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.06.59925.20085

Прозрачные проводящие слои на основе легированных широкозонных оксидов (например, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$ и др.), характеризующиеся высокой электропроводностью и высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне спектра, получили широкое распространение при формировании прозрачных электродов в различных оптоэлектронных приложениях [1–3]. Данные материалы (transparent conducting oxide, TCO) характеризуются замечательной феноменологией. Даже в нелегированном состоянии для слоев TCO характерна относительно высокая собственная проводимость n -типа, что обусловлено высокой концентрацией свободных носителей заряда ($10^{17}–10^{19} \text{ cm}^{-3}$) из-за отклонения их стехиометрии в сторону дефицита кислорода [4]. В свою очередь легирование этих оксидов донорной примесью приводит к повышению концентрации свободных носителей заряда вплоть до значений $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [1–3]. Таким образом, в отличие от большинства других прозрачных диэлектриков в материалах TCO отсутствует явление самокомпенсации электроактивной примеси собственными дефектами акцепторного типа [5]. В настоящее время наиболее низкие значения удельного сопротивления достигнуты в прозрачных электродах ИТО: $\rho = (0.9–2) \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [2,3]. Однако получение низкоомных прозрачных проводящих слоев ИТО подразумевает высокотемпературный режим их синтеза, поскольку для них, как и для TCO на основе ZnO и SnO_2 , существует так называемая „пороговая температура“, необходимая для активации легирующей

примеси (например, для Sn в ИТО $T \geq 200^\circ\text{C}$). В то же время новые требования, предъявляемые к компонентам интенсивно развивающейся индустрии гибкой прозрачной электроники на полимерных носителях, активизировали поиски новых перспективных материалов и низкотемпературных технологических решений получения прозрачных электродов по различным направлениям [6,7]. Одним из таких направлений является переход от единичных слоев TCO к многослойным структурам типа оксид/металл/оксид [8,9]. Другим перспективным направлением представляется использование в качестве прозрачных электродов низкотемпературных слоев на основе аморфных ионных оксидных систем, например $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$, легированного Zn (IZO) [10,11]. В такой системе легирующий компонент не играет роль классической донорной примеси, а стабилизирует в In_2O_3 аморфное состояние с высокой концентрацией собственных доноров (V_{O}) и высокой холловской подвижностью носителей заряда, обусловленной прямым перекрытием s -орбиталей соседних катионов [12].

Ранее в [13] нами на примере системы IZO было показано, что при низкотемпературном осаждении (температура подложки $T = 100^\circ\text{C}$) в среде инертного Ar слои IZO характеризуются высокой концентрацией носителей заряда $n = 6.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ при подвижности $\mu = 26.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ и удельном сопротивлении $\rho = 3.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (далее эти слои обозначены как n -IZO). В свою очередь при распылении в среде $\text{Ar}/\text{O}_2 = 99.6/0.4$ слои IZO отли-

чаются повышенным значением холловской подвижности $\mu = 37.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $n = 3.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $\rho = 5.6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (далее эти слои обозначены как μ -IZO). Здесь необходимо отметить, что удельное сопротивление слоев IZO в обоих случаях было ниже характерных значений для слоев ИТО, осажденных при низких температурах [1–3].

Далее исходя из наблюдаемой зависимости электрических характеристик тонкопленочного IZO от содержания O_2 в составе рабочего газа нами была апробирована концепция по улучшению электрических характеристик материалов TCO, теоретическое рассмотрение которой впервые было проведено в [14]. Согласно данной концепции, транспорт носителей в материалах TCO может быть улучшен путем замены единичного слоя TCO многослойной периодической структурой, состоящей из чередующихся оксидных слоев с высокой концентрацией свободных электронов и слоев с высокой их подвижностью. В такой структуре снижение рассеяния носителей заряда на ионизированных донорных центрах предполагается за счет их пространственного разделения с основными путями транспорта электронов. В рамках проверки данной концепции на базе единой ионной оксидной системы IZO нами были получены прозрачные проводящие тонкопленочные структуры IZO_{mod} , состоящие из многократно повторяющихся пар слоев n -IZO/ μ -IZO [15]. Число пар слоев и их толщина регулировались путем программируемой модуляции содержания кислорода в составе рабочего газа в ходе осаждения. Было показано, что модулированная структура IZO_{mod} оптимизированной толщины ($d = 336 \text{ nm}$) и архитектуры, состоящая из перемежающихся слоев n -IZO толщиной 4 nm и μ -IZO толщиной 2 nm , демонстрирует рекордно низкое для низкотемпературных материалов TCO удельное сопротивление $\rho = 2.9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Это обусловлено тем, что в данной структуре холловская подвижность носителей заряда $\mu = 37.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, близкая к значению подвижности в слое μ -IZO, сочетается с относительно высокой концентрацией свободных носителей $n = 5.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, соизмеримой с концентрацией, достигнутой в сплошном слое n -IZO.

Известно, что помимо высокого электрического и оптического качества еще одним важным требованием, предъявляемым к прозрачным проводящим слоям, является температурная стабильность их функциональных свойств [16]. В настоящей работе исследована устойчивость модулированного состояния кислорода в синтезированной периодической структуре IZO_{mod} к отжигам в вакууме и открытой атмосфере. Один из синтезированных образцов IZO_{mod} был подвергнут последовательным часовым отжигам при температуре (T_{ann}) 150 и 250 °C в условиях вакуума ($P = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$). Параллельно другой образец IZO_{mod} отжигался в идентичных температурных режимах в открытой атмосфере. Скорость выхода до T_{ann} во всех случаях составляла 20 °C/min.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Tecnai Osiris FEI, США), исходный

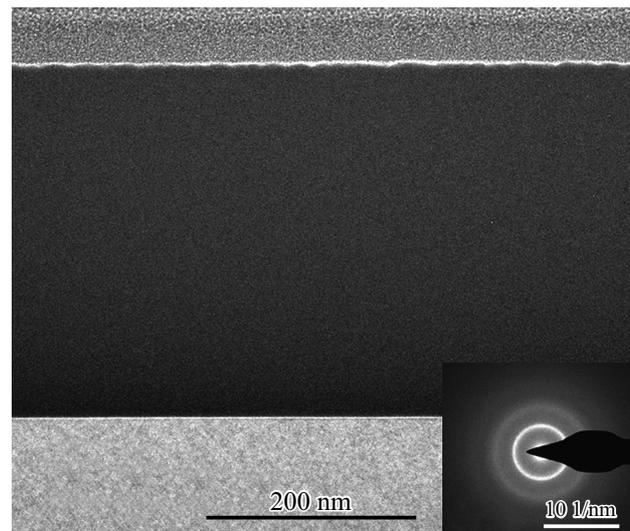


Рис. 1. ПЭМ-микротография исходного образца IZO_{mod} . На вставке — электронограмма срединного участка структуры IZO_{mod} .

Электрические характеристики модулированной структуры IZO_{mod} до и после отжигов

Тип образца	T_{ann} , °C	ρ , $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	n , 10^{20} cm^{-3}	μ , $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Исходный образец IZO_{mod}	—	2.9	5.8	37.0
Образец IZO_{mod} после вакуумного отжига	150	3.1	5.8	35.3
	250	3.5	6.5	27.6
Образец IZO_{mod} после атмосферного отжига	150	3.2	5.3	37.5
	250	18.6	0.8	42.8

образец IZO_{mod} имеет плотную однородную аморфную структуру без видимых элементов структурирования и гладкую морфологию поверхности (рис. 1). Электронографические исследования отожженных образцов, а также данные их рентгеноструктурного анализа (дифрактометр X'PERT PRO PANalytical, Нидерланды) свидетельствовали о том, что вне зависимости от типа отжига аморфное состояние тонкопленочных периодических структур IZO_{mod} остается неизменным в исследуемом температурном диапазоне.

Степень влияния отжигов в вакууме и на воздухе на электрические характеристики тонкопленочной периодической структуры IZO_{mod} продемонстрирована в таблице.

Можно видеть, что если вакуумный отжиг при $T_{ann} = 150$ °C сопровождается незначительным ростом удельного сопротивления ($< 7\%$), то последующий отжиг при 250 °C приводит к уже более значительному (20%) росту до значения $\rho = 3.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, характерного для гомогенного единичного слоя n -IZO. При-

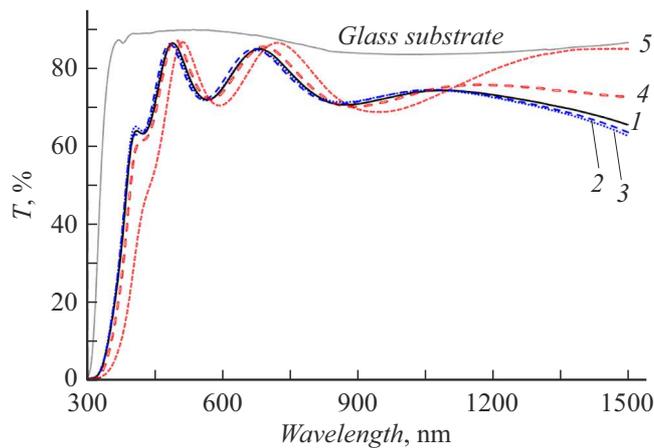


Рис. 2. Спектры оптического пропускания модулированной тонкопленочной структуры IZO_{mod} до и после отжига. 1 — исходный образец, 2 — образец после вакуумного отжига при 150°C , 3 — образец после вакуумного отжига при 250°C , 4 — образец после атмосферного отжига при 150°C , 5 — образец после атмосферного отжига при 250°C .

мечательно, что при вакуумном отжиге рост удельного сопротивления происходит за счет снижения холловской подвижности носителей заряда. Мы полагаем, что наблюдаемый рост сопротивления обусловлен снижением глубины модуляции кислорода по толщине структуры вследствие межслоевой диффузии кислорода. Незначительный рост концентрации свободных электронов при этом может быть обусловлен термодесорбцией кислорода с поверхности структуры и связанным с ней ростом числа поверхностных вакансионных донорных центров.

Для случая отжига в открытой атмосфере можно видеть, что увеличение удельного сопротивления структуры IZO_{mod} происходит за счет снижения концентрации свободных электронов. При $T_{ann} = 150^\circ\text{C}$ относительное изменение сопротивления невелико, порядка 10%. Однако при увеличении температуры отжига до 250°C из-за роста скорости диффузии атмосферного кислорода с поверхности в объем структуры удельное сопротивление образца увеличивается более чем в 6 раз. Рост сопротивления при этом сопровождается увеличением холловской подвижности, что обусловлено снижением рассеяния носителей заряда при уменьшении концентрации дефектов V_O в IZO.

Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования IZO_{mod} методом оптической спектроскопии (спектрофотометр UV-3600 Shimadzu, Япония) до и после отжига. На проиллюстрированных на рис. 2 спектрах оптического пропускания можно видеть, что вблизи края фундаментального поглощения (КФП) все спектры, кроме спектра структуры, отожженной на воздухе при 250°C , практически совпадают. Это свидетельствует о том, что вакуумные отжики и отжиг в открытой атмосфере при 150°C не приводят к существенному изменению концентрации свободных электронов. В спек-

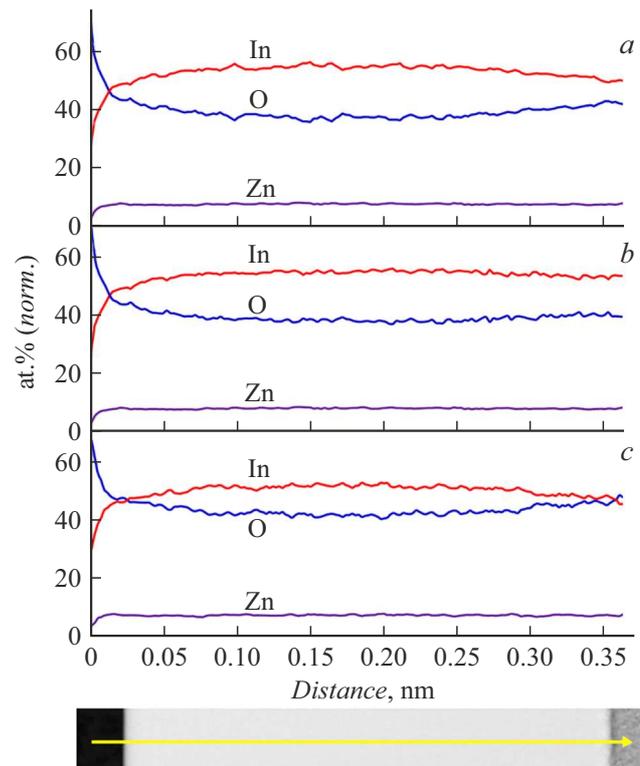


Рис. 3. Профили распределения In, Zn и O по толщине в структуре IZO_{mod} . a — исходный образец, b — образец после вакуумных отжигов, c — образец после атмосферных отжигов.

тре структуры, отожженной в открытой атмосфере при 250°C , наблюдается сдвиг КФП в длинноволновую область, который вместе с наблюдаемым ростом пропускания в ближней инфракрасной области свидетельствует о резком снижении концентрации свободных электронов.

На рис. 3 приведены профили распределения элементов In, O и Zn по толщине для исходного образца IZO_{mod} , а также образцов, прошедших последовательные этапы отжигов в вакууме и на воздухе. Профили были получены по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выполненной параллельно с исследованием микроструктуры образцов методом ПЭМ. Для всех трех профилей можно отметить высокую однородность распределения цинка. В исходной структуре кривые распределения индия и кислорода демонстрируют небольшие (порядка 2–3 at.%) флуктуации и более значительную (до 10 at.%) неоднородность по толщине структуры. Наблюдаемые незначительные флуктуации индия и кислорода, по-видимому, связаны с закладываемой исходно в образец модуляцией по содержанию кислорода. Соотношение O/In минимально в середине образца и плавно увеличивается по мере приближения к его краям. После вакуумного отжига линии профиля кислорода и индия стали глаже и прямее. Мы полагаем, что сглаживание профилей произошло в основном за счет межслоевой диффузии кислорода, а выравнивание профиля кислорода — за счет его термической

десорбции с поверхности. При атмосферном отжиге содержание кислорода растёт, причем особенно быстро вблизи поверхности (до 70 nm), что свидетельствует о диффузии атмосферного кислорода с поверхности в глубь структуры.

Проведенные исследования показали высокую устойчивость модулированного состояния кислорода в синтезированной периодической структуре к отжигам в вакууме и открытой атмосфере при $T_{ann} \leq 150^\circ\text{C}$. Мы полагаем, что высокая плотность и аморфная структура образцов IZO_{mod} исключают механизмы быстрой диффузии атмосферного кислорода по порам и границам зерен, а наблюдаемая межслоевая и поперечная диффузия кислорода происходит преимущественно по более медленному вакансионному механизму.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00157) с привлечением оборудования АЦКП Дагестанского федерального исследовательского центра РАН и ЦКП „Структурная диагностика материалов“ Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Zhidik, A. Ivanova, S. Smirnov, K. Zhuk, I. Yunusov, P. Troyan, *Coatings*, **12** (12), 1868 (2022). DOI: 10.3390/coatings12121868
- [2] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, *Superlat. Microstruct.*, **48**, 458 (2010). DOI: 10.1016/j.spmi.2010.08.011
- [3] Ю.С. Жидик, П.Е. Троян, В.В. Козик, С.А. Козюхин, А.В. Заболотская, С.А. Кузнецова, *Изв. вузов. Физика*, **63** (7), 31 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/7/31 [Y.S. Zhidik, P.E. Troyan, V.V. Kozik, S.A. Kozyukhin, A.V. Zabolotskaya, S.A. Kuznetsova, *Russ. Phys. J.*, **63** (7), 1139 (2020). DOI: 10.1007/s11182-020-02167-4].
- [4] D.C. Look, J.W. Hemsley, J.R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2552 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.2552
- [5] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 57 (2003). DOI: 10.1063/1.1584074
- [6] R.J. Hamers, *Nature*, **412**, 489 (2001). DOI: 10.1038/35087682
- [7] Y. Liu, M. Pharr, G.A. Salvatore, *ACS Nano*, **11**, 9614 (2017). DOI: 10.1021/acsnano.7b04898
- [8] P. Zhao, S. Kim, S. Yoon, P. Song, *Thin Solid Films*, **665**, 137 (2018). DOI: 10.1016/j.tsf.2018.09.018
- [9] A.K. Akhmedov, A.Kh. Abduev, V.M. Kanevsky, A.E. Muslimov, A.Sh. Asvarov, *Coating*, **10** (3), 269 (2020). DOI: 10.3390/coatings10030269
- [10] H. Hara, T. Hanada, T. Shiro, T. Yatabe, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (4), 1726 (2004). DOI: 10.1116/1.1692270
- [11] S. Li, Z. Shi, Z. Tang, X. Li, *Vacuum*, **145**, 262 (2017). DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.09.011
- [12] H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 851 (2006). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.073
- [13] A.K. Akhmedov, E.K. Murliev, A.Sh. Asvarov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, *Coating*, **12** (10), 1583 (2022). DOI: 10.3390/coatings12101583
- [14] J.J. Robbins, C.A. Wolden, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (19), 3933 (2003). DOI: 10.1063/1.1625435
- [15] A.K. Akhmedov, A.K. Abduev, E.K. Murliev, V.V. Belyaev, A.S. Asvarov, *Materials*, **16**, 3740 (2023). DOI: 10.3390/ma16103740
- [16] А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, А.Э. Муслимов, В.М. Каневский, *Письма в ЖТФ*, **48** (2), 51 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51914.19001 [A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (1), 91 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.01.52481.19001].