

13.1;07.3

Стабильность функциональных характеристик прозрачных электродов на основе трехслойной структуры ZnO : Ga/Ag/ZnO : Ga

© А.Ш. Асваров^{1,2}, А.К. Ахмедов¹, А.Э. Муслимов², В.М. Каневский²¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: abil-as@list.ru

Поступило в Редакцию 23 августа 2021 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2021 г.

Принято к публикации 20 октября 2021 г.

Исследована важная для практического применения стабильность функциональных свойств прозрачной проводящей трехслойной структуры ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga во времени и под воздействием последующих отжигов на воздухе. Продемонстрировано, что после длительного взаимодействия с окружающей средой при комнатной температуре (~ 1000 h) и дальнейших термообработок на воздухе при температурах до 450°C (до 10 h) трехслойная структура сохраняет свою целостность и характеризуется низким поверхностным сопротивлением $R_s = 2.8 \Omega/\text{sq}$ при среднем коэффициенте пропускания в видимом диапазоне $T_{av} = 82.1\%$.

Ключевые слова: прозрачный электрод, многослойная структура, ZnO, Ag, Ga, поверхностное сопротивление, прозрачность, стабильность, термообработка.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51914.19001

Прозрачные электроды являются важным компонентом многих оптоэлектронных приборов [1]. В последнее время наряду с традиционными материалами для прозрачных электродов на основе широкозонных оксидов (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO, TiO_2) большой интерес проявляется также к трехслойным структурам, в которых между двумя оксидными слоями находится ультратонкий сплошной слой Cu, Ag, Au и др. [2,3]. Сплошность металлического слоя в таких структурах обеспечивает рекордно низкие значения суммарного удельного сопротивления ($10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$), которые на порядок ниже значений, характерных для традиционных прозрачных электродов на основе оксидов. Также важно, что при формировании таких структур обычно не требуется нагрев подложек, что открывает широкие перспективы для их коммерческого использования на полимерных подложках. Кроме того, для их послойного формирования отлично подходит нашедший широкое применение в опто- и микроэлектронике метод магнетронного распыления на постоянном токе.

Однако при оценке возможности использования того или иного материала в качестве прозрачного электрода важно знать, как меняются со временем их функциональные характеристики при их прямом контакте с окружающей средой, а также под воздействием различных термообработок. Если стабильность традиционных прозрачных проводящих электродов на основе широкозонных оксидов уже довольно хорошо изучена [4,5], то вопрос стабильности характеристик многослойных прозрачных проводящих структур во времени требует дальнейших исследований [6].

Ранее в 2019 г. нами была проведена оптимизация толщин оксидных слоев и серебряной прослойки для трех-

слойной симметричной системы ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga (GAG) с целью достижения максимального критерия качества FOM (figure of merit) = T_{av}^{10}/R_s (где T_{av} — средний коэффициент оптического пропускания, R_s — поверхностное сопротивление прозрачного электрода) [7]. Было показано, что трехслойная структура GAG, детали получения которой представлены в работе [8], при оптимизированных толщинах оксидных слоев $d_{\text{GZO}} = 40$ nm и ультратонкого среднего слоя серебра $d_{\text{Ag}} = 10$ nm (рис. 1, a) характеризуется низким поверхностным сопротивлением $R_{s,0} = 2.45 \Omega/\text{sq}$, высокой прозрачностью $T_{av,0} = 81.3\%$ и рекордным значением критерия качества $\text{FOM}_0 = 5.2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$. При этом нижний оксидный слой толщиной $d_{\text{GZO}} = 40$ nm обеспечивал раннюю коалесценцию зародышей Ag и формирование сплошной металлической нанопленки рис. 1, b), характеризующейся минимальным светорассеянием на неоднородностях (поры, крупные агрегаты и др.), а в купе с верхним аналогичным оксидным слоем обеспечивался максимальный антиотражающий эффект [9].

В настоящей работе представлены результаты исследования стабильности функциональных свойств данной структуры GAG после старения (хранение внутри помещения в течение 33 месяцев при средней температуре 24°C и средней относительной влажности 65%), а также под воздействием отжигов на воздухе при температурах до 450°C (трубчатая печь Nabertherm RD 30/200/11, Германия).

Внешний осмотр образцов после старения и термических обработок в целом не выявил каких-либо признаков деградации, за исключением краевых областей (до 1 mm от края подложки), где после отжига при 450°C наблюдалось расслоение структуры, связанное с окислением

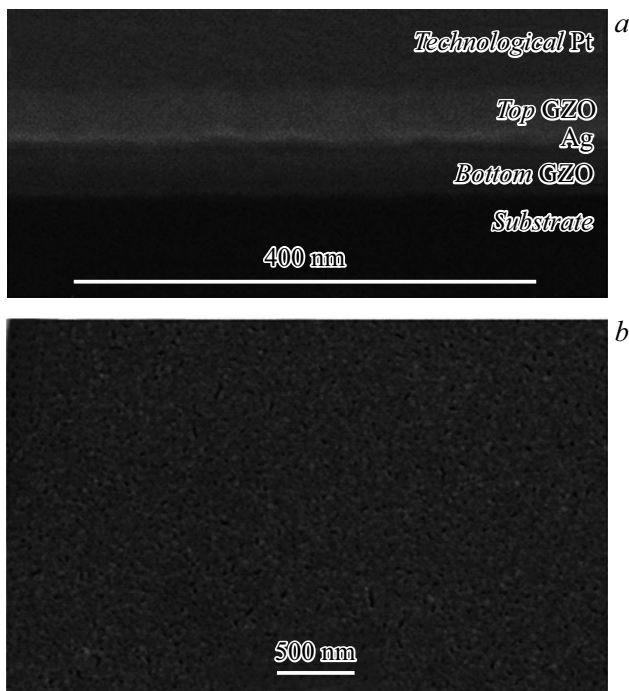


Рис. 1. Полученные методом сканирующей электронной микроскопии микрофотографии поперечного скола трехслойной структуры GAG с оптимизированными толщинами слоев (а) и поверхности тонкой пленки Ag толщиной 10 nm, осажденной на поверхности пленки ZnO:Ga (GZO) толщиной 40 nm (b).

серебра из-за латеральной диффузии кислорода через торец трехслойной структуры.

Изменений в микроструктуре образца после длительного хранения не выявлено. На дифрактограмме состаренного образца, как и у исходного, присутствовали два основных рефлекса, расположенных при 34.10° и 38.25° , относящиеся к отражению от плоскости (002) гексагональной решетки ZnO и плоскости (111) кубической решетки Ag соответственно. На дифрактограмме состаренного образца новых рефлексов не обнаружено, а местоположение и форма имеющихся двух рефлексов не изменились (рис. 2, а).

В свою очередь последующие отжижки состаренного образца приводили к структурным изменениям. С ростом температуры отжига и их длительности наблюдался заметный сдвиг положения рефлекса 002 ZnO в сторону табличного значения ($2\theta_0 = 34.40^\circ$), а также незначительный рост интенсивности и уменьшение его ширины, что свидетельствует об улучшении степени кристалличности фазы ZnO. В случае рефлекса 111 Ag в результате отжига его местоположение не изменялось, однако заметно менялась его форма. После отжигов при 350°C рефлекс характеризуется наличием пологих плеч справа и слева и небольшим заострением на верхушке рефлекса (на рис. 2, а их местоположение отмечено стрелками), т.е. на основной рефлекс 111 Ag накладывается несколько менее интенсивных рефлексов

(вставка на рис. 2). Такую сложную форму рефлекса можно объяснить либо частичным окислением серебра с образованием фаз Ag_2O_3 [10] и Ag_2O [11], либо формированием в металлической прослойке нескольких популяций нанокристаллитов Ag с различающимися размерами областей когерентного рассеяния [12,13]. Наблюдаемое уменьшение ширины основного рефлекса 111 Ag (0.64° для исходного и состаренного образцов и 0.56° для отожженных образцов) можно объяснить уменьшением микроискажений кристаллической решетки нанокристаллитов Ag и увеличением их среднего

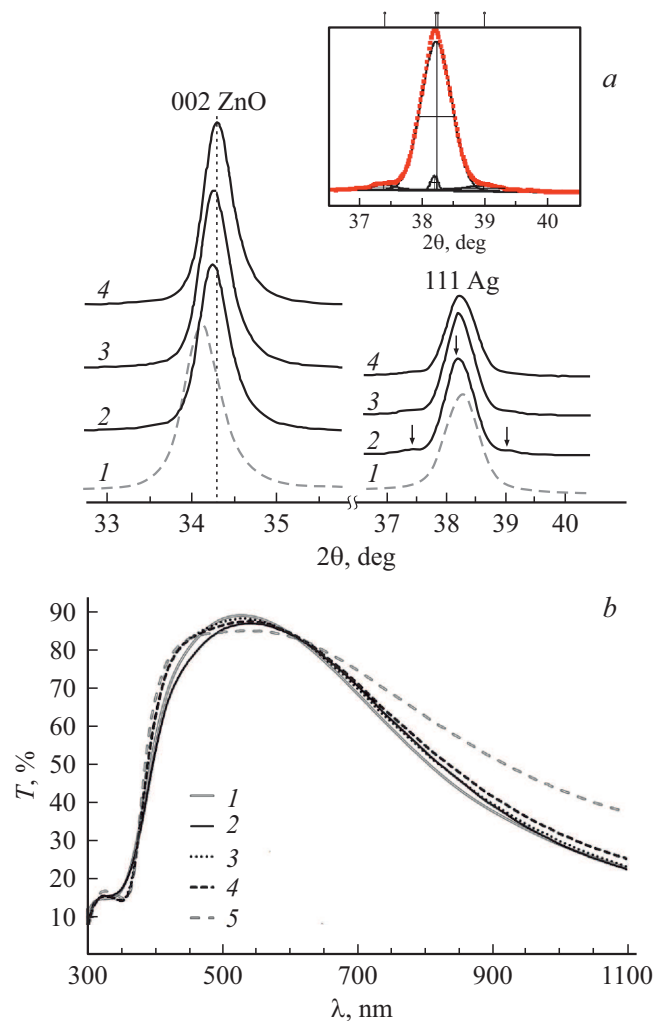


Рис. 2. а — участки дифрактограмм образца GAG с расположенными на них рефлексами 002 ZnO и 111Ag. 1 — состаренный образец, 2 — образец после двухчасового отжига при 350°C , 3 — образец после десятичасового отжига при 350°C , 4 — образец после двухчасового отжига при 450°C . На вставке — пример разложения на составляющие рефлекса сложной формы, расположенного при $2\theta = 38.25^\circ$. б — спектры оптического пропускания трехслойной структуры GAG сразу после напыления (1), после длительного хранения (2), после первого двухчасового отжига на воздухе при 350°C (3), после последующего десятичасового отжига при 350°C (4) и после финального двухчасового отжига на воздухе при 450°C (5).

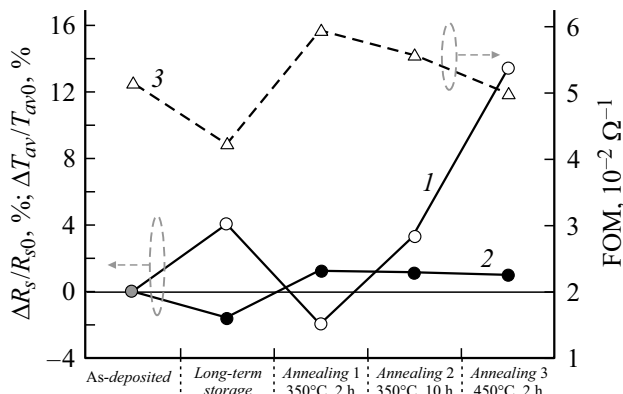


Рис. 3. Относительные изменения поверхностного сопротивления $\Delta R_s/R_{s0}$ (1), среднего коэффициента оптического пропускания для диапазона 400–700 нм $\Delta T_{av}/T_{av0}$ (2) и изменение критерия качества FOM (3) под действием длительного хранения и отжига.

размера. Незначительное снижение интенсивности рефлекса 111 Ag относительно интенсивности 002 ZnO после финального отжига при 450°C может свидетельствовать о частичном уходе серебра в соседние оксидные прослойки и увеличении доли частично окисленного серебра.

Сравнение данных оптической спектроскопии для исходного и состаренного образцов показало, что колоколообразная форма спектра исходного образца слегка изменялась по истечении 33 месяцев хранения (рис. 2, b). Если для исходного образца максимум пропускания $T_{max} = 89.5\%$ наблюдался на длине волны $\lambda_{max} = 528$ нм, то в результате старения высота колоколообразной полосы пропускания немного снижается, а максимум сдвигается вправо ($T_{max} = 87.5\%$, $\lambda_{max} = 542$ нм).

Последующий двухчасовой отжиг на воздухе при 350°C приводит к уширению колоколообразной полосы пропускания главным образом за счет увеличения в фиолетовой области спектра. При этом T_{max} достигает 88.9% на длине волны $\lambda_{max} = 530$ нм.

Дальнейшие отжижки — десятичасовой при 350°C и последующий двухчасовой при 450°C — привели к росту пропускания в фиолетовой и оранжево-красной областях спектра, незначительному снижению в середине видимого диапазона ($\lambda = 500–600$ нм) при сохранении местоположения максимума пропускания в окрестности $\lambda_{max} = 540$ нм.

На рис. 3 показаны относительные изменения основных функциональных характеристик структуры GAG (среднего коэффициента пропускания T_{av} для диапазона длин волн 400–700 нм и поверхностного сопротивления R_s), а также абсолютное изменение критерия качества FOM данной структуры по истечении 33 месяцев и под воздействием последующих отжигов.

Можно видеть, что в результате длительного хранения поверхностное сопротивление R_s увеличилось

на ~4% до значения 2.55 Ω/sq , а коэффициент пропускания T_{av} уменьшился на ~2% по сравнению с соответствующими значениями для исходного образца. Это приводит к тому, что FOM в результате старения образца снижается на 18% и принимает значение $4.2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$. Ввиду отсутствия структурных изменений и наблюдения лишь незначительных изменений в спектре пропускания структуры GAG после старения можно предположить, что снижение функциональных характеристик трехслойной структуры обусловлено изменением электрических и оптических свойств тонкого верхнего оксидного слоя. Ухудшение электрооптических свойств слоя на основе ZnO может быть связано с поверхностными состояниями нанокристаллитов ZnO. Известно, что прозрачные проводящие слои на основе ZnO с толщинами до 100 нм не отличаются высокой стабильностью электрических свойств при их контакте с окружающей средой [14]. Адсорбция кислорода и молекул воды на межзеренных границах приводит к деградации электрических свойств тонких пленок ZnO из-за повышения рассеяния носителей заряда на межзеренных границах. При этом известно, что стабильность свойств прозрачных проводящих пленок ZnO:Ga все же выше, чем у нелегированного ZnO и ZnO:Al [5,15].

В результате последующего двухчасового отжига состаренного образца на воздухе при 350°C FOM заметно возрастает до $5.9 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$, что выше значения FOM₀. Наблюдаемое увеличение FOM, обусловленное одновременным снижением R_s и увеличением T_{av} , можно объяснить отжигом многочисленных дефектов в ZnO и Ag, характерных для слоев, осажденных при относительно низких температурах [6]. Отжиг дефектов приводит к снижению светорассеяния, а также рассеяния носителей заряда внутри кристаллитов и на их границах. При этом верхний оксидный слой в ходе отжига эффективно препятствует поступлению окислителя к ультратонкому слою Ag, являющегося в трехслойной структуре основным поставщиком свободных носителей заряда.

В результате двух последующих интенсивных температурных обработок, несмотря на то что высокое значение T_{av} сохраняется, $\Delta R_s/R_{s0}$ монотонно увеличивается на ~14% ($R_s = 2.8 \Omega/\text{sq}$), что приводит к незначительному снижению FOM до $5.0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$. Рост поверхностного сопротивления может быть обусловлен частичным окислением серебра и взаимодиффузией между слоями. Известно, что при легировании ZnO серебром электропроводность последнего может снижаться на несколько порядков [16].

Необходимо отметить, что наши исследования не выявили фатального разрушения трехслойной структуры, связанного с преобразованием сплошного слоя серебра в отдельные крупные зерна или полным его окислением в ходе отжига при температурах выше 300°C [6,17]. В данных работах отмечалось, что в многослойных структурах ZnO/Ag/ZnO добавление к серебру малых количеств Al препятствует агрегации серебра и взаимодиффузии между металлическим и оксидными слоями,

что заметно повышает термостабильность. В случае трехслойной структуры GAG можно предположить, что роль такой ингибирующей добавки может играть Ga, диффундирующий в ходе отжига из оксидных слоев на межслоевые интерфейсы и непосредственно в серебряный слой. Высокая стабильность трехслойной структуры в случае использования в качестве оксидных компонентов тонких пленок ZnO:Ga отмечалась и другими авторами [18].

Таким образом, в работе исследована стабильность функциональных характеристик прозрачной проводящей структуры ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga, полученной методом магнетронного распыления на неподогреваемой подложке, в ходе ее длительного контакта с окружающей средой и при последующих термообработках в открытой атмосфере. Продемонстрирована высокая стабильность трехслойной структуры с оптимизированными толщинами образующих ее слоев. По истечении 33 месяцев с момента осаждения поверхностное сопротивление увеличилось на 4%, а прозрачность в видимом диапазоне уменьшилась на 2%. Также показано, что атмосферный отжиг многослойной структуры при температурах до 350°C способствует улучшению ее функциональных характеристик. Высокая стабильность трехслойных структур ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga открывает широкие перспективы реализации на их основе прозрачных электродов различного назначения.

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках государственных заданий ДФИЦ РАН и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-02-00373, 20-21-00068), а также при поддержке Минобрнауки (Соглашение № 075-15-2021-1362), с привлечением оборудования АЦКП ДФИЦ РАН и ЦКП „Структурная диагностика материалов“ ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Баранов, Д.А. Кудряшов, А.В. Уваров, И.А. Морозов, А.А. Максимова, Е.А. Вячеславова, А.С. Гудовских, Письма в ЖТФ, **47** (16), 24 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51324.18779
- [2] G. Lucarelli, T.M. Brown, Front. Mater., **6**, 310 (2019). DOI: 10.3389/fmats.2019.00310
- [3] Z. Zhao, T.L. Alford, Solar Energy Mater. Solar Cells, **157**, 599 (2016). DOI: 10.1016/j.solmat.2016.07.044
- [4] H. Beh, D. Hiller, J. Laube, S. Gutsch, M. Zacharias, J. Vac. Sci. Technol. A, **35**, 01B127 (2017). DOI: 10.1116/1.4972466
- [5] H. Akazawa, J. Vac. Sci. Technol. A, **35**, 041515 (2017). DOI: 10.1116/1.4990538
- [6] L. Liu, S. Ma, H. Wu, B. Zhu, H. Yang, J. Tang, X. Zhao, Mater. Lett., **149**, 43 (2015). DOI: 10.1016/j.matlet.2015.02.093
- [7] A. Anand, M.M. Islam, R. Meitzner, U.S. Schubert, H. Hoppe, Adv. Energy Mater., **11**, 2100875 (2021). DOI: 10.1002/aenm.202100875
- [8] A.K. Akhmedov, A.K. Abduev, V.M. Kanevsky, A.E. Muslimov, A.S. Asvarov, Coatings, **10**, 269 (2020). DOI: 10.3390/coatings10030269
- [9] F. Hajakbari, M. Ensandoust, Acta Phys. Pol. A, **129**, 680 (2016). DOI: 10.12693/APhysPolA.129.680
- [10] X.-Y. Gao, S.-Y. Wang, J. Li, Y.-X. Zheng, R.-J. Zhang, P. Zhou, Y.-M. Yang, L.-Y. Chen, Thin Solid Films, **455-456**, 438 (2004). DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.242
- [11] P. Wang, D. Zhang, D.H. Kim, Z. Qiu, L. Gao, R. Murakami, X. Song, J. Appl. Phys., **106**, 103104 (2009). DOI: 10.1063/1.3259426
- [12] C.F. Holder, R.E. Schaak, ACS Nano, **13**, 7359 (2019). DOI: 10.1021/acsnano.9b05157
- [13] T. Miyata, Y. Ohtani, T. Kuboi, T. Minami, Thin Solid Films, **516**, 1354 (2008). DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.084
- [14] A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov, A. Abdullaev, Phys. Status Solidi C, **7**, 1553 (2010). DOI: 10.1002/pssc.2009831581
- [15] L. Xu, J. Miao, Y. Chen, J. Su, M. Yang, L. Zhang, L. Zhao, S. Ding, Optik, **170**, 484 (2018). DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.06.016
- [16] L. Zhou, X. Chen, F. Zhu, X.X. Sun, Z. Sun, J. Phys. D: Appl. Phys., **45**, 505103 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/45/50/505103
- [17] C. Zhang, J. Zhao, H. Wu, S. Yu, J. Alloys Compd., **832**, 154983 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154983
- [18] S.H. Lee, G. Kim, J.W. Lim, K.-S. Lee, M.G. Kang, Solar Energy Mater. Solar Cells, **186**, 378 (2018). DOI: 10.1016/j.solmat.2018.07.010