

06

Аморфные пленки тройных оксидов цинка и олова для прозрачной электроники

© С.И. Рембеза¹, С.А. Белоусов¹, Н.Н. Кошелева¹,
Е.С. Рембеза¹, Т.В. Свистова¹, Е. Suvaci²,
E. Özel², G. Tunçolu², С. Açıksarı²

¹ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

² Anadolu University, Eskişehir, Turkey

E-mail: rembeza@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 сентября 2017 г.

Рассмотрены аморфные пленки двух разновидностей стannата цинка ($ZnSnO_3$ и Zn_2SnO_4), изготовленные с помощью радиочастотного распыления керамических составных мишеней, содержащих ZnO и SnO_2 в соотношениях 1:1 и 2:1. Определены элементный и фазовый состав пленок, их оптические и электрические параметры. Прозрачность аморфных пленок в видимом диапазоне составляет в среднем 87%. Аморфные пленки стannата цинка обладают высокой электропроводностью в отличие от аморфных ZnO и SnO_2 . Приведено объяснение этого явления, позволяющего использовать аморфные пленки стannата цинка в прозрачной и гибкой электронике.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.21.46858.17038

В настоящее время основными материалами для изделий прозрачной электроники [1] являются ZnO , SnO_2 и In_2O_3 . Они обладают широкой запрещенной зоной ($\Delta E_g > 3 \text{ eV}$), высокой прозрачностью в видимом диапазоне и электрическими свойствами, позволяющими использовать металлооксиды для изготовления прозрачных полевых транзисторов для систем коммутации прозрачных дисплеев [2] и других изделий прозрачной электроники. Обычно металлооксидные пленки после синтеза находятся в аморфном состоянии и для их кристаллизации и стабилизации электрических параметров выполняется термический отжиг на воздухе при температурах от 500 до 700°C [3]. Это неприемлемо при использовании в качестве подложек изделий из пластика и других низкотемпературных материалов. Поэтому возник интерес к синтезу

и исследованиям электрофизических свойств тройных металлооксидов, таких как Cd_2SnO_4 или Zn_2SnO_4 , обладающих высокой стабильностью и электропроводностью в аморфном состоянии [4] и не требующих дополнительного отжига после их синтеза.

Цель настоящей работы — описать условия синтеза и электрофизические свойства тройных аморфных металлооксидов ZnSnO_3 и Zn_2SnO_4 и оценить возможность их использования в конструкции прозрачного полевого транзистора.

В зависимости от соотношения количества исходных металлооксидов ZnO и SnO_2 тройное соединение на их основе может иметь состав ZnSnO_3 (соотношение $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ составляет 1:1, далее ZTO_1) либо Zn_2SnO_4 ($\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ в пропорции 2:1, далее ZTO_2). Поэтому были исследованы условия синтеза, элементный состав и электрофизические свойства тонких пленок соединений ZnSnO_3 и Zn_2SnO_4 . Известно [4], что станнат цинка существует в двух кристаллических формах: орторомбический перовскит ZnSnO_3 и кубическая шпинель Zn_2SnO_4 . Образцы пленок получались с помощью радиочастотного распыления в атмосфере аргона керамических составных мишеней, изготовленных методом сухого прессования порошков ZnO и SnO_2 . Порошки ZnO (99.97%) и SnO_2 (99.97%) изготавливались методом гидротермального синтеза [5].

Отдельный фрагмент составной керамической мишени имел размеры 1×7.5 см. Из керамических фрагментов ZnO и SnO_2 набиралась составная мишень длиной 28 см с чередованием фрагментов ZnO и SnO_2 на одной половине в соотношении $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$, равном 1:1, и на второй половине мишени в соотношении 2:1. Методика и условия работы с составной керамической мишенью описаны ранее [6]. Таким образом создавались условия для синтеза в одном технологическом процессе и при одинаковых условиях пленок ZnSnO_3 и Zn_2SnO_4 .

Металлооксидные трехкомпонентные пленки толщиной $2.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$ наносились на стеклянные подложки размером 2.5×7.5 см. Элементный состав пленок контролировался методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на электронном микроскопе JXA-840 с точностью до 0.1 at.%. Рентгенофазовый анализ (XRD), выполненный на оборудовании Bruker 2D Phaser, подтвердил аморфное состояние синтезированных трехкомпонентных пленок. Оптические свойства образцов (коэффициенты пропускания и поглощения, ширина запрещенной зоны) исследовались с помощью

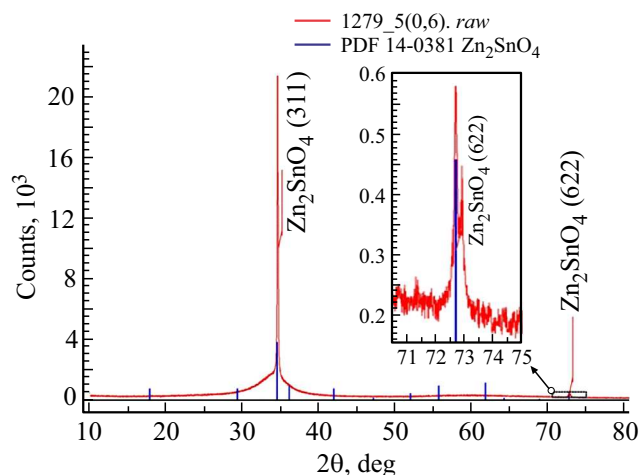


Рис. 1. XRD-анализ пленки ZnO_2 после отжига при 580°C в течение 6 h.

двухлучевого спектрофотометра СПЕКС ССП-715-М. Толщина пленок определялась на интерференционном микроскопе МИИ-4. Электрические параметры металлооксидных пленок контролировались четырехзондовым методом (установка ВИК-УЭС) и с помощью эффекта Холла по схеме Ван-дер-Пау в магнитном поле 0.63 Т.

Рентгенограммы образцов ZnO_1 ($ZnSnO_3$) и ZnO_2 (Zn_2SnO_4) сразу после синтеза пленок имеют похожий вид с двумя широкими полосами с максимумами вблизи $2\theta = 35$ и 58° и подтверждают аморфную структуру металлооксидных пленок. Фазовый состав пленок определялся после отжига на воздухе при $T = 580^\circ\text{C}$ в течение 6 h. Установлено, что спектр XRD образца ZnO_1 изменился незначительно и пленка сохранила аморфное состояние, как и в работе [7], в которой отжиг образцов $ZnSnO_3$ осуществлялся при 600°C в течение 1 h. Таким образом, пленки ZnO_1 после отжига сохраняют в основном аморфную структуру.

В то же время пленки ZnO_2 после отжига на воздухе при 580°C в течение 6 h частично кристаллизовались, и их спектр XRD проявил два интенсивных рефлекса при $2\theta = 34.5$ и 72.7° , соответствующих плоскостям (311) и (622) шпинели Zn_2SnO_4 (рис. 1).

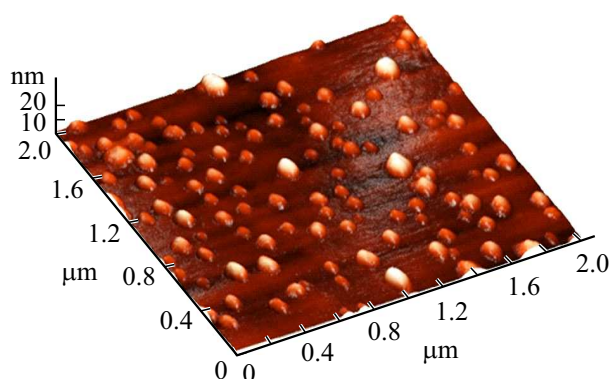


Рис. 2. Микрорельеф пленки ZTO_2 после отжига при 580°C в течение 6 h.

Сканирование поверхности на атомно-силовом микроскопе FemtoScan-001 позволило получить представление о микрорельефе исследуемых тонких пленок. Аморфные пленки, как правило, имеют небольшую шероховатость поверхности, не превышающую 5 nm, что подтверждается анализом микрорельефа пленки ZTO_2 . После отжига рельеф поверхности пленки ZTO_2 изменился, как видно из рис. 2.

Шероховатость поверхности пленки увеличилась до 12 nm, и возросла плотность дефектов.

Сразу после синтеза образцы ZTO_1 и ZTO_2 были прозрачными и имели коричневатый оттенок. Из спектров оптического пропускания следует, что порог поглощения света составляет около 370 nm для пленок ZTO_1 и около 380 nm для пленок ZTO_2 (рис. 3). Край спектра пропускания размыт и простирается до 600 nm в обоих случаях, по-видимому из-за дефектности образцов и большого числа вакансий. Прозрачность пленок ZTO_1 и ZTO_2 составляет в среднем 87%.

После термообработки на воздухе при $T = 580^\circ\text{C}$ в течение 6 h край оптического поглощения в пленках становится более резким, что позволяет более точно определить ширину запрещенной зоны образцов исходя из спектра оптического поглощения (рис. 3). Считая, что металлооксид стannат цинка — прямозонный полупроводник, из зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ можно найти значение ширины запрещенной зоны для ZTO_1 ($\Delta E_g = 3.4 \text{ eV}$) и ZTO_2 ($\Delta E_g = 3.2 \text{ eV}$). Область прозрачности об-

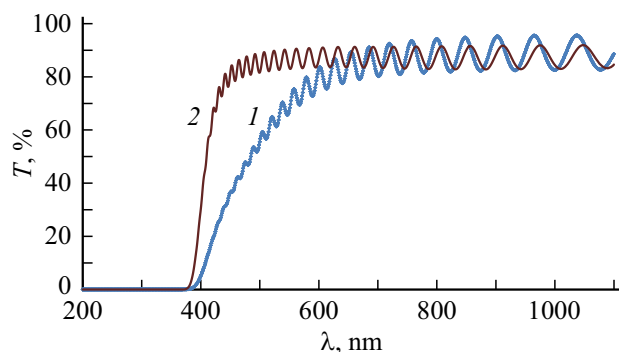


Рис. 3. Спектры пропускания образца ZTO_2 до отжига (1) и после отжига при 580°C в течение 6 h (2).

разцов расширяется до 450 nm, а величина коэффициента прозрачности практически не изменяется.

По спектральному расположению интерференционных максимумов на спектрах пропускания (рис. 3) можно оценить средние значения величин коэффициентов оптического преломления и диэлектрической проницаемости образцов ZTO_1 и ZTO_2 в видимом диапазоне [8]. Например, значения n_m составили до отжига 1.8 (ZTO_1) и 2.3 (ZTO_2), а после отжига $n_m = 1.9$ (ZTO_1) и 2.5 (ZTO_2).

Наиболее интересные результаты были получены при исследованиях электрических свойств аморфных пленок фаз $ZnSnO_3$ и Zn_2SnO_4 . Как известно [9], аморфные пленки ZnO и SnO_2 обладают очень высоким электросопротивлением из-за нарушения дальнего порядка межатомных направленных связей.

В случае аморфных полупроводниковых пленок $ZnSnO_3$ и Zn_2SnO_4 наблюдается другая ситуация. В аморфном состоянии эти пленки обладают достаточно высокой электропроводностью и концентрацией свободных носителей зарядов. Например, аморфная пленка $ZnSnO_3$ характеризуется концентрацией электронов $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и их подвижностью $\mu = 17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, а аморфная пленка Zn_2SnO_4 имеет концентрацию электронов $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и подвижность $\mu = 22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Таким образом, аморфные пленки обеих модификаций стannата цинка могут быть использованы в изделиях прозрачной

электроники сразу после синтеза (без дополнительных термообработок). Так, при изготовлении прозрачного полевого транзистора аморфные пленки Zn_2SnO_4 могут быть использованы в качестве прозрачного проводящего контакта затвора, а также в качестве истока и стока, а аморфная пленка $ZnSnO_3$ может служить каналом транзистора из-за сравнительно малой концентрации свободных носителей зарядов.

Термообработка на воздухе аморфных пленок ZTO_2 приводит к увеличению их удельного сопротивления и уменьшению концентрации свободных носителей зарядов из-за уменьшения кислородных вакансий. Так, в результате трехчасового отжига на воздухе при температуре $450^\circ C$ образцов ZTO_2 концентрация электронов постепенно уменьшается от $2 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ за счет уменьшения количества вакансий кислорода, а аморфная структура пленки при этом не изменяется. Таким образом, из высокопроводящей аморфной пленки Zn_2SnO_4 с помощью выбора режима термообработок можно изготовить не только исток, сток и затвор, но и канал тонкопленочного полевого транзистора с низкой концентрацией электронов.

Высокая подвижность и концентрация свободных электронов в аморфных оксидах, содержащих катионы тяжелых металлов с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}ns^0$ с $n \geq 4$ (т.е. Zn, Ga, In, Cd, Sn и др.), имеет физическое объяснение [10]. Согласно этой модели, $2p$ -орбитали кислорода формируют валентную зону, а минимум зоны проводимости состоит из пространственно разнесенных изотропных s -орбиталей. Вклад $2p$ -орбиталей при этом довольно мал, а между соседними ns -орбиталями металлов возможно перекрытие, величина которого нечувствительна к разупорядочению химических связей металл–кислород–металл, характерному для аморфных материалов. Поэтому подвижности и концентрации носителей зарядов, обусловленных ns -орбиталями, в аморфном и кристаллическом состояниях тройных металлооксидов мало различаются в отличие от свойств ковалентных полупроводников. Значительная электропроводность аморфных металлооксидов наблюдается не только в случае Zn_2SnO_4 , но и в других сложных металлооксидах, содержащих такие дефицитные или токсичные компоненты, как Ga, In, Cd и др. [4,10]. Поэтому доступный и экологически безвредный станнат цинка Zn_2SnO_4 является перспективным материалом для изделий прозрачной и гибкой электроники.

Исследования режимов и условий гидротермального синтеза порошков Zn_2SnO_4 показали, что фаза Zn_2SnO_4 образуется в системе

$(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ при $x = 0.29$ ($\text{Zn}:\text{Sn} = 2.4:1$) при 220°C за 24 h. Из порошка Zn_2SnO_4 , изготовленного с помощью гидротермального синтеза, были созданы керамические мишени и путем их распыления на переменном токе получены тонкие пленки Zn_2SnO_4 . Все физические свойства пленок Zn_2SnO_4 , полученных с помощью составной мишени и из порошка Zn_2SnO_4 , совпадают, только концентрация электронов в последнем случае в 2 раза больше.

Радиочастотным распылением составных керамических мишеней получены аморфные пленки ZnSnO_3 и Zn_2SnO_4 с соотношением $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$, равным 1:1 и 2:1.

Прозрачность пленок в видимом диапазоне составляет в среднем 87%, а ширина запрещенной зоны имеет значение 3.2–3.4 eV. Аморфные пленки станната цинка Zn_2SnO_4 обладают высокой электропроводностью, величина которой может регулироваться термическим отжигом на воздухе.

Станнат цинка Zn_2SnO_4 является перспективным материалом для изделий прозрачной и гибкой электроники.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ-TUBITAK 12-02-91373_СТ_a.

Список литературы

- [1] *Wager J.F.* // Science. 2003. V. 300. P. 1245–1246.
- [2] *Riedl T., Gorn P., Kowalsky W.* // J. Display Technol. 2009. V. 9. N 12. P. 501–508.
- [3] *Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Плотникова Е.Ю., Белоусов С.А., Носов А.А., Агапов Б.Л.* // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 11. С. 699–707.
- [4] *Coutts T.D., Yong D.L., Li X., Mulligan W.P., Wu X.* // Sci. Technol. 2000. V. 18. N 6. P. 2646–2660.
- [5] *Baruah B., Dutta J.* // Sci. Techn. Adv. Mater. 2011. V. 12. P. 013004. (1–18).
- [6] *Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Плотникова Е.Ю., Suvaci E., Ozel E., Tunçolu G., Acikşary C.* // ФТП. 2014. Т. 48. В. 8. С. 1147–1151.
- [7] *Chiang H.Q., Wager J.F., Hoffman K.L., Jeong J., Keszler D.A.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 013503.

- [8] Рембеза С.И., Синельников Б.М., Рембеза Е.С., Каргин Н.И. Физические методы исследования материалов твердотельной электроники. Ставрополь: СевКавГТУ, 2010. 432 с.
- [9] Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Кошелева Н.Н. Синтез и свойства металлооксидных пленок. Воронеж: ВГТУ, 2017. 176 с.
- [10] Hosono H. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. N 1. P. 851–858.