

13.1

Гладкие прозрачные аморфные слои в композиционной системе на основе оксидов цинка и олова

© А.К. Ахмедов¹, Э.К. Мурлиев¹, А.Х. Абдуев^{2,3}, А.Ш. Асваров¹¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия² Государственный университет просвещения, Мытищи, Московская обл., Россия³ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: cht-if-ran@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2024 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2024 г.

Принято к публикации 2 мая 2024 г.

Методом высокочастотного магнетронного распыления композиционных керамических мишеней на основе оксидов цинка и олова с различным соотношением компонентов получены гладкие аморфные слои. Исследована зависимость морфологии, структуры и оптических характеристик низкотемпературных слоев от состава мишени, содержания кислорода в составе рабочего газа, толщины слоев. Минимальный рельеф наблюдается у слоев, полученных при распылении мишени с равным мольным содержанием оксидов цинка и олова. При осаждении ультратонких слоев (толщиной до 15 nm) из потока реагентов с равным содержанием атомов цинка и олова обнаружен эффект так называемого „полирующего“ покрытия, когда шероховатость поверхности тонкой пленки меньше, чем у исходной кремниевой подложки.

Ключевые слова: оксид цинка, оксид олова, магнетронное распыление, рост.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.16.58535.19912

Тонкие прозрачные слои на основе композиций оксидов цинка и олова (zinc-tin-oxide, ZTO), являющихся полупроводниками *n*-типа с большой шириной запрещенной зоны (более 3.2 eV) и характеризующихся высокой химической стабильностью свойств, получили широкое распространение в различных областях микро- и оптоэлектроники. В частности, низкотемпературные аморфные слои ZTO используются в качестве канальных и пассивирующих слоев в тонкопленочных транзисторах дисплейных систем отображения информации [1,2], в качестве активного материала газовых датчиков [3,4], буферного слоя в тонкопленочных солнечных элементах [5,6]. Кристаллические слои ZTO рассматриваются также в качестве альтернативных недорогих прозрачных электродов [7], однако их сопротивления пока существенно выше значений, достигнутых в традиционных слоях $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$. Главная проблема здесь заключается в сложности получения высокоориентированного кристаллического состояния в слоях ZTO, обусловленной склонностью олова к кластеризации [8].

В настоящей работе исследованы морфология и оптические характеристики ультратонких низкотемпературных слоев ZTO в контексте возможного их применения в качестве сглаживающих подслоев в составе прозрачных тонкопленочных многослойных структур. Исследуемые параметры: шероховатость поверхности и прозрачность в видимой области (400–700 nm). Распыляемые мишени ZTO диаметром 51 mm и толщиной 4 mm были получены методом искрового плазменного спекания порошковых смесей оксидов цинка и олова в следующих молярных соотношениях $\nu_{\text{ZnO}}/\nu_{\text{SnO}_2}$: ZTO1 — 0.97/0.03; ZTO2 — 0.66/0.34; ZTO3 — 0.50/0.50;

ZTO4 — 0.34/0.66; ZTO5 — 0.03/0.97. Осаждение слоев проводилось на установке барабанного типа [9]. Распыление мишеней осуществлялось в высокочастотном разряде при мощности 100 W в атмосфере особо чистого аргона (99.999%) и газовой смеси Ar/O_2 в соотношении 9/1 при давлении в камере 0.3 Pa. В качестве подложек на держатель были установлены пластины размером $25 \times 26 \times 1.1$ mm из боросиликатного стекла, которая далее использовалась для оптических и рентгеноструктурных исследований, и термически окисленная с поверхности кремниевая пластина размером $25 \times 10 \times 0.5$ mm для последующих измерений толщины, морфологии поверхности и структуры скола методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Нагрев подложек не осуществлялся. Скорость вращения барабана составляла 10 rpm, минимальное расстояние от мишени до подложки 100 mm, длительность процесса осаждения 240 min. Осаждение ультратонких слоев проводилось в атмосфере чистого аргона при тех же режимах, что и осаждение толстых слоев, а варьируемым параметром являлась длительность процесса осаждения.

Сначала было исследовано влияние соотношения компонентов в распыляемых мишенях и состава рабочего газа на структуру, морфологию и оптические характеристики слоев, напыленных в течение 240 min. Рентгеноструктурные исследования (XRD X'PERT PRO PANalytical, Нидерланды) данной серии образцов показали, что только слои, напыленные с использованием мишени ZTO1, характеризовались наличием нанокристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита,

а остальные пленки находились в рентгеноаморфном состоянии. Данные атомно-силовой микроскопии (AFM NTEGRA Spectra, Россия) по средней высоте неровностей и оптической спектроскопии (UV-3600 Shimadzu, Япония) по прозрачности в видимом диапазоне спектра для слоев ZTO в зависимости от состава распыляемой мишени и атмосферы рабочего газа обобщены в табл. 1.

В слоях, полученных при распылении в атмосфере Ar, оптическое пропускание снижается с ростом содержания оксида олова в мишенях, в то время как слои, полученные в аргон-кислородной атмосфере, демонстрируют высокое оптическое пропускание $T_{av} \geq 85\%$ независимо от состава распыляемой мишени. Наиболее гладкую морфологию поверхности ($R_h = 2.455$ nm) имеет слой ZTO3, полученный при распылении в атмосфере Ar мишени с равным мольным содержанием оксидов цинка и олова.

На рис. 1 приведены РЭМ-микрофотография (SEM Leo-1450, Германия) области поперечного скола и ПЭМ-изображение (TEM Tecnai Osiris FEI, США) поперечного среза слоя ZTO3, напыленного в атмосфере Ar. Можно видеть, что слой ZTO3 имеет по всей глубине плотную однородную структуру с минимальным рельефом внешней поверхности, характерную для многокомпонентных оксидных систем с малой взаимной растворимостью компонентов. Отсутствие переходного слоя на границе с подложкой, характерного для низкотемпературных слоев на основе оксида цинка [10], свидетельствует о ранней коалесценции зародышей с формированием сплошного слоя в системе с равным мольным содержанием оксидов цинка и олова.

На рис. 1 можно видеть, что толщина слоя ZTO3 составляет 480 nm, что соответствует средней скорости осаждения 2 nm/min. Данное значение скорости

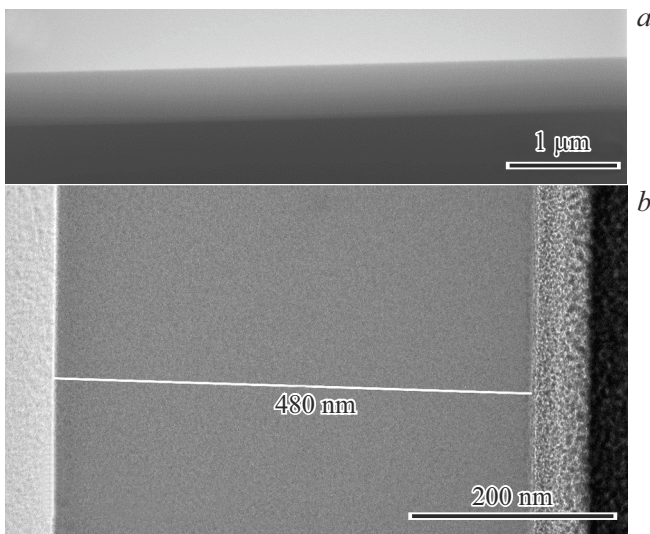


Рис. 1. *a* — РЭМ-микрофотография области поперечного скола образца ZTO3 (наклон образца 60°) на кремниевой подложке; *b* — ПЭМ-микрофотография тонкого среза слоя ZTO3.

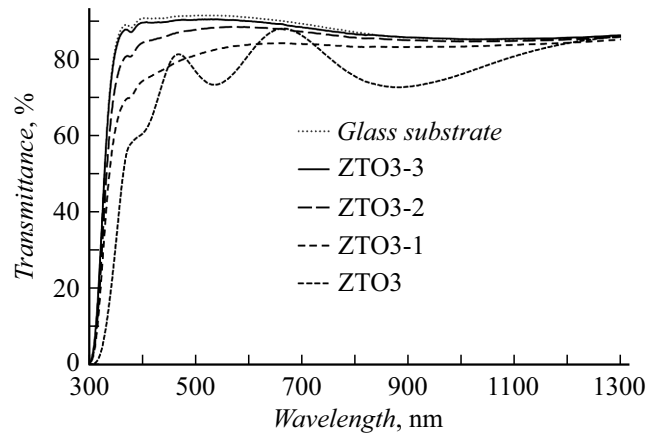


Рис. 2. Спектры оптического пропускания серии слоев ZTO3 различной толщины, осажденных на подложки из боросиликатного стекла.

Таблица 1. Средняя высота неровностей поверхности R_h и средний коэффициент оптического пропускания T_{av} в видимом диапазоне спектра слоев ZTO

Состав мишени	Распыление в Ar		Распыление в смеси Ar+O ₂	
	R_h , nm	T_{av} , %	R_h , nm	T_{av} , %
ZTO1	28.334	85.2	26.275	86.3
ZTO2	4.110	77.2	6.243	85.1
ZTO3	2.455	72.8	4.678	86.1
ZTO4	3.604	70.7	3.015	86.5
ZTO5	9.341	68.8	11.341	85.5

осаждения далее использовалось при напылении серии ультратонких слоев ZTO3, предназначенных для исследования характера зависимости шероховатости поверхности слоев от их толщины. Слои ZTO3-1, ZTO3-2 и ZTO3-3 с расчетными толщинами 30, 15 и 5 nm соответственно были получены в идентичных условиях путем последовательного уменьшения длительности процесса распыления мишени с равным мольным содержанием оксидов цинка и олова в атмосфере Ar.

Исследования слоев серии ZTO3 методом оптической спектроскопии показали (рис. 2), что светопропускание подложки с нанесенным слоем быстро увеличивается с уменьшением толщины ZTO3, причем основной вклад в увеличение среднего коэффициента пропускания в видимой области T_{av} обусловлен ростом прозрачности в коротковолновой области видимого диапазона.

С уменьшением толщины с 480 до 5 nm средний коэффициент пропускания в видимой области слоя ZTO3 увеличивается с 72.8 до 89.7% (табл. 2). Мы полагаем, что такая зависимость прозрачности от толщины обусловлена высокой вероятностью образования в слоях ZTO3 нестехиометрического состояния с дефицитом кислорода, что связано с проведением процесса вакуумного роста в инертной атмосфере. Нестехиометрия сло-

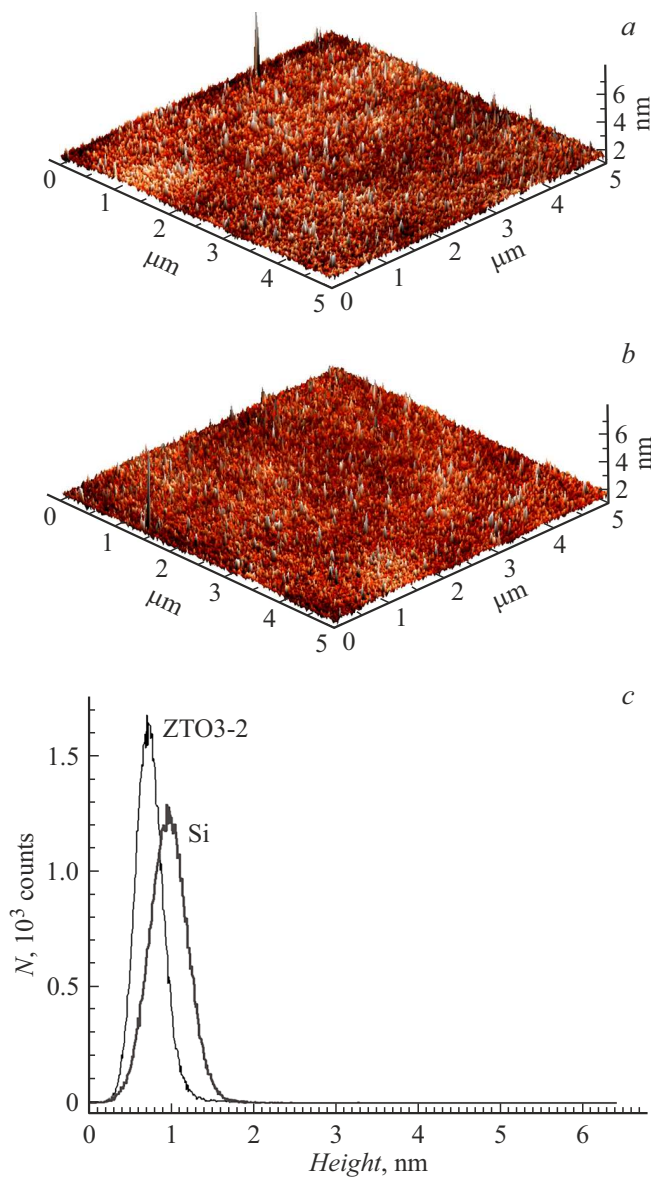


Рис. 3. АСМ-изображения исходной поверхности подложки Si (a), поверхности слоя ZTO3-2 на подложке Si (b) и гистограмма распределения высоты неровностей для чистой подложки Si и слоя ZTO3-2 (c).

ев ZTO3 приводит к довольно высокому коэффициенту поглощения в них с сопутствующим экспоненциальным снижением светопропускания с ростом толщины слоя.

В табл. 2 также представлены результаты АСМ-оценки рельефа поверхности серии слоев ZTO3, которые свидетельствуют о значительном сглаживании рельефа поверхности слоя ZTO3 при толщинах менее 30 нм. С уменьшением толщины с 480 до 30 нм средняя высота неровностей спадает до значения $R_h = 1.829$ нм, тогда как в ультратонких слоях толщиной до 15 нм (ZTO3-2 и ZTO3-3) данный параметр шероховатости снижается еще более чем в 2 раза, достигая значений $R_h \leq 0.760$ нм.

Таблица 2. Средний коэффициент оптического пропускания в видимом диапазоне спектра T_{av} и средняя высота неровностей поверхности R_h в зависимости от толщины слоев ZTO3

Образец	Толщина, nm	T_{av} , %	R_h , nm
ZTO3	480	72.8	2.455
ZTO3-1	30	81.5	1.829
ZTO3-2	15	87.3	0.757
ZTO3-3	5	89.7	0.760

Примечательно, что шероховатость поверхности слоев ZTO3-2 и ZTO3-3 оказалась меньше шероховатости кремниевой подложки, на которую они были нанесены. На рис. 3 приведены АСМ-изображения исходной поверхности окисленного кремния (a) и поверхности слоя ZTO3-2 (b), а также соответствующие им гистограммы распределения высоты неровностей (c). Из схожести АСМ-изображений по характеру и количеству наблюдаемых неровностей можно сделать вывод, что ZTO осаждается по слоевому механизму со сверхнанной коалесценцией зародышей. При этом, согласно данным рис. 3, c, распределение по размерам неровностей при нанесении слоя ZTO становится более узким и положение максимума распределения сдвигается в сторону меньших значений высоты неоднородностей. Здесь речь может идти об эффекте так называемого „полирующего“ осаждения, когда низкие участки на подложке выступают в качестве потенциальных ям для осаждаемых частиц, с заполнения которых начинается формирование сплошного слоя ZTO, в результате чего происходит снижение средней высоты неровностей со значения $R_h = 0.966$ нм, обусловленного качеством поверхности подложки, до $R_h = 0.757$ нм.

На основании полученных результатов можно полагать, что для формирования гладких и плотных прозрачных аморфных слоев в многокомпонентной оксидной системе ZTO необходимо выполнение следующих условий:

- 1) расчетный дефицит кислорода в составе потока реагентов, обеспечивающий необходимую подвижность осаждаемых атомов на поверхности роста, при сохранении высокой прозрачности слоев;
- 2) приблизительно равное содержание атомов цинка и олова в составе потока реагентов;
- 3) минимальная взаимная растворимость и минимальное взаимодействие компонентов при данной температуре на поверхности роста;
- 4) адгезия к подложке для атомов всех компонентов, превышающая когезию в слоях.

При соблюдении этих условий каждый достигающий поверхности роста атом прерывает ориентированный рост кристаллитов и сам становится новым центром кристаллизации.

Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00157) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Kim, S. Kang, Y. Lee, S. Mun, J. Choi, S. Lee, C.S. Hwang, *J. Mater. Chem. C*, **11**, 8254 (2023). DOI: 10.1039/d2tc05090k
- [2] C.H. Kim, Y.S. Rim, H.J. Kim, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 385104 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/38/385104
- [3] M. Shaji, K.J. Saji, M.K. Jayaraj, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **150**, 106927 (2022). DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106927
- [4] S.B. Pagar, T.N. Ghorude, M.D. Deshpande, K.S. Kannan, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **33**, 2752 (2023). DOI: 10.1007/s10904-023-02650-8
- [5] F. Turkoglu, H. Koseoglu, M. Ekmekcioglu, A. Cantas, G. Aygun, L. Ozyzer, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **33**, 10955 (2022). DOI: 10.1007/s10854-022-08075-2
- [6] N.M. Martin, T. Torndall, M. Babucci, F. Larsson, K. Simonov, D. Gaidek, L.R. Merte, H. Rensmo, C. Platzer-Bjorkman, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 13971 (2022). DOI: 10.1021/acsam.2c02579
- [7] M. Morales-Masis, F. Dauzou, Q. Jeangros, A. Dabirian, H. Lifka, R. Gierth, M. Ruske, D. Moet, A. Hessler-Wyser, C. Ballif, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 384 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201503753
- [8] D.L. Young, D.L. Williamson, T.J. Coutts, *J. Appl. Phys.*, **91**, 1464 (2002). DOI: 10.1063/1.1429793
- [9] A.Sh. Asvarov, A.E. Muslimov, A.K. Akhmedov, V.M. Kanevsky, *Coatings*, **10**, 1076 (2020). DOI: 10.3390/coatings10111076
- [10] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schierhorn, F. Fenske, W. Fuhs, *Thin Solid Films*, **330**, 108 (1998). DOI: 10.1016/s0040-6090(98)00608-7