



Получено: 6.09.2023 г. | Принято: 13.09.2023 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.6.362.368>

Научная статья

АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА АМОΡФНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ZnO ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А.Х.Абдуев¹, доц., к.ф.-м.н., ORCID: 0000-0002-3948-1206 / a_abduev@mail.ru

А.Ш.Асваров², к.ф.-м.н., вед. науч. сотр., ORCID: 0000-0001-6426-5006

А.К.Ахмедов², к.ф.-м.н., вед. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-9466-9842

Э.К.Мурлиев², мл. науч. сотр., ORCID: 0009-0009-7742-8527

Аннотация. Проанализированы процессы магнетронного синтеза нанокристаллических и аморфных слоев на основе оксида цинка. Изучено влияние легирующих компонентов и уровня легирования на степень аморфизации слоев. Рассмотрено влияние водорода в составе атмосферы на структурное совершенство синтезируемых слоев. Показана зависимость структуры слоев ZnO-SnO₂ от соотношения компонентов в распыляемых мишенях. Обсуждены механизмы формирования аморфных слоев на основе ZnO при магнетронных методах синтеза.

Ключевые слова: ZnO, тонкая пленка, напыление, аморфизация, магнетронное распыление, примесь

Для цитирования: А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, Э.К. Мурлиев. Анализ методов синтеза аморфных функциональных слоев на основе ZnO для устройств прозрачной электроники. НАНОИНДУСТРИЯ. 2023. Т. 16, № 6. С. 362–368. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.6.362.368>

Received: 6.09.2023 | Accepted: 13.09.2023 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.6.362.368>

Original paper

ANALYSIS OF DEPOSITION METHODS FOR ZnO BASED AMORPHOUS FUNCTIONAL LAYERS FOR TRANSPARENT ELECTRONICS DEVICES

A.Kh.Abduev¹, Docent, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), ORCID: 0000-0002-3948-1206 / a_abduev@mail.ru

A.Sh.Asvarov², Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, ORCID: 0000-0001-6426-5006

A.K.Akhmedov², Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, ORCID: 0000-0002-9466-9842

E.K.Murliiev², Junior researcher, ORCID: 0009-0009-7742-8527

Abstract. The processes of growth of nanocrystalline and amorphous ZnO-based thin films by magnetron sputtering method are analyzed. The effect of doping components and the level of doping on the degree of film amorphization has been studied. The effect of hydrogen in the composition of the atmosphere on the structural perfection of the deposited ZnO-based thin films is considered. The dependence of the structure of ZnO-SnO₂ thin films on the component ratio in sputtered targets is shown. The mechanisms of ZnO-based amorphous formation films by magnetron sputtering methods are discussed.

¹ Государственный университет просвещения, Москва, Россия / State University of Education, Moscow, Russia

² Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН / Institute of physics, Dagestan Research Center of RAS, Makhachkala, Russia



Keywords: ZnO, thin film, deposition, amorphization, magnetron sputtering, doping

For citation: A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, E.K. Murliev. Analysis of deposition methods for ZnO based amorphous functional layers for transparent electronics devices. NANOINDUSTRY. 2023. V. 16, no. 6. PP. 362–368. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.6.362.368>.

ВВЕДЕНИЕ

Стремительный рост объемов и номенклатуры различных приложений в индустрии прозрачной электроники предполагает поиск новых перспективных материалов и технологий их синтеза. Исследования последних десятилетий показывают явный тренд к переходу от монокристаллической кремниевой электроники к широкому использованию в качестве базового материала различных поликристаллических и аморфных оксидных композиций [1]. Значимой вехой в этом направлении явилось создание канала активноматричных тонкопленочных транзисторов на основе сложной аморфной оксидной системы In-Ga-Zn-O (a-IGZO) [2].

Причины вытеснения кремниевых функциональных слоев из прозрачной электроники различны. Прежде всего, это связано с тем, что кремний – непрозрачный материал. В то же время подвижность носителей в альтернативных аморфных оксидных материалах a-IGZO (около $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) на порядок выше, чем у в слоях на основе аморфного гидрогенизированного кремния (менее $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Внедрение слоев на основе системы a-IGZO в ЖК индустрию привело к активизации работ, направленных на дальнейшее улучшение их электрических и оптических характеристик. Так, в [3] сообщается о значительном росте полевой подвижности носителей заряда в сложной аморфной оксидной системе IGZTO (In-Ga-Zn-Sn-O). Значительному росту интереса к аморфным оксидным системам способствовало также появление и интенсивное развитие нового направления в прозрачной электронике – гибкой электроники на полимерных носителях [4], для которой формулируются и новые дополнительные требования к используемым материалам и технологиям. В частности, применение полимерных материалов предполагает существенное снижение температур синтеза и постобработок функциональных слоев с сохранением их высоких электрических и оптических характеристик. Одним из возможных путей решения задачи низкотемпературного синтеза функциональных слоев с высокими характеристиками является создание нового класса функциональных покрытий на основе многослойных структур с модулированным легированием по толщине [5].

INTRODUCTION

The rapid growth of volumes and nomenclature of various applications in the transparent electronics industry implies the search for new promising materials and technologies for their synthesis. Studies of the last decades show a clear trend toward transition from single-crystal silicon electronics to the wide use of various polycrystalline and amorphous oxide compositions as a base material [1]. A significant milestone in this direction was creation of a channel of active-matrix thin-film transistors based on a complex amorphous oxide system In-Ga-Zn-O (a-IGZO) [2].

The reasons for displacement of silicon functional layers from transparent electronics are various. First of all, it is due to the fact that silicon is an opaque material. At the same time, carrier mobility in alternative amorphous oxide materials a-IGZO (about $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) is an order of magnitude higher than in layers based on amorphous hydrogenated silicon (less than $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Introduction of layers based on the a-IGZO system into the LCD industry has led to the intensification of work aimed at further improvement of their electrical and optical characteristics. Thus, [3] reports a significant increase in the field mobility of charge carriers in the complex amorphous oxide system IGZTO (In-Ga-Zn-Sn-O). The emergence and intensive development of a new direction in transparent electronics – flexible electronics on polymer carriers [4], for which new additional requirements to the used materials and technologies are formulated, also contributed to significant growth of interest in amorphous oxide systems. In particular, the use of polymeric materials implies a significant decrease in the temperatures of synthesis and post-treatment of functional layers while maintaining their high electrical and optical characteristics. One of the possible ways to solve the problem of low-temperature synthesis of functional layers with high characteristics is formation of a new class of functional coatings based on multilayer structures with thickness modulated doping [5]. In this case, the requirements to morphology and structure of single layers are significantly increased. The single layers should have a dense homogeneous amorphous structure with minimal relief, and the technologies used should ensure early coalescence of layers and formation of dense porous interlayer interfaces.

The present work is devoted to the literature data analysis and results obtained by the authors in the study

При этом существенно возрастают требования к морфологии и структуре единичных слоев. Единичные слои должны иметь плотную однородную аморфную структуру с минимальным рельефом, а используемые технологии должны обеспечивать раннюю коалесценцию слоев и формирование плотных беспорядочных межслоевых интерфейсов.

Настоящая работа посвящена анализу литературных данных и результатов, полученных авторами при исследовании механизмов формирования аморфных оксидных слоев различными методами осаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Слой ZnO:Al

В [6] исследовано влияние уровня содержания легирующей примеси на морфологию и структуру слоев ZnO:Al. Авторы показали, что с ростом содержания алюминия до 8,6 ат. % растет толщина формирующегося на подложке нанокристаллического подслоя, способствующего снижению рельефа поверхности слоев и аморфизации их структуры (рис.1).

Нами были исследованы структурные трансформации в слоях ZnO:Al, синтезированных методом спрей-пиролиза [7]. Было показано, что увеличение содержания алюминия в слоях до 10 ат. % приводит к аморфизации структуры. В выдвинутой модели аморфизации предполагается, что атомы алюминия, находясь в ряду активности металлов значительно левее цинка, не встраиваются в решетку ZnO, а локализуясь на поверхности зерен ZnO, создают новые центры кристаллизации, увеличивая удельную поверхность межзеренных границ (рис.2).

Влияние водорода в составе рабочего газа на структуру слоев ZnO

В работе [8] было изучено влияние уровня содержания водорода в составе рабочего газа на структуру слоев ZnO:Ga, синтезированных методом dc магнетронного распыления (рис.3).

Показано, что увеличение содержания водорода в камере до 15% приводит к существенному уменьшению размеров зерен с 24 до 3 нм и росту стабильности электрических характеристик в слоях, синтезируемых при комнатной температуре. Можно полагать, что снижение размеров зерен в слоях, синтезированных в среде водорода обусловлено формированием новых водородных центров кристаллизации.

Нами также были выполнены исследования процессов магнетронного синтеза слоев ZnO:Ga в атмосфере Ar и Ar-H₂ в широком диапазоне температур подложек [9]. В табл.1 приведены

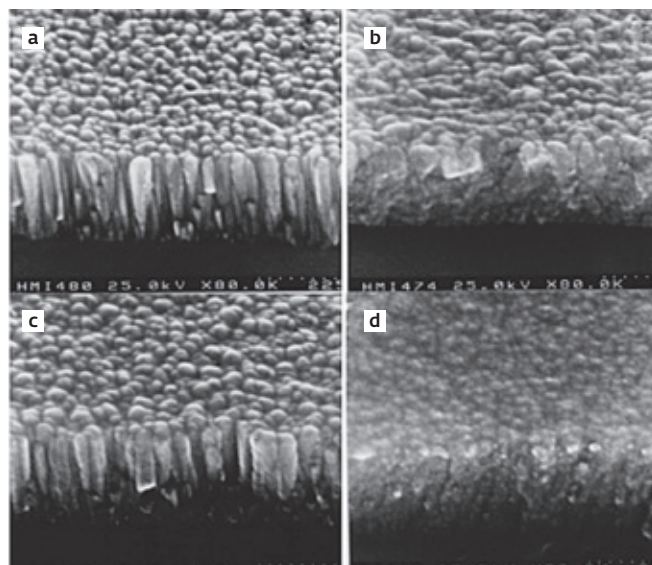


Рис.1. РЭМ-изображения пленок ZnO с различным уровнем легирования алюминием: а – 2,4; б – 4,4; с – 5,6; д – 8,6 ат. % Al
Fig.1. SEM images of ZnO films with different Al impurity content: а – 2.4; б – 4.4; с – 5.6; д – 8.6 ат. % Al

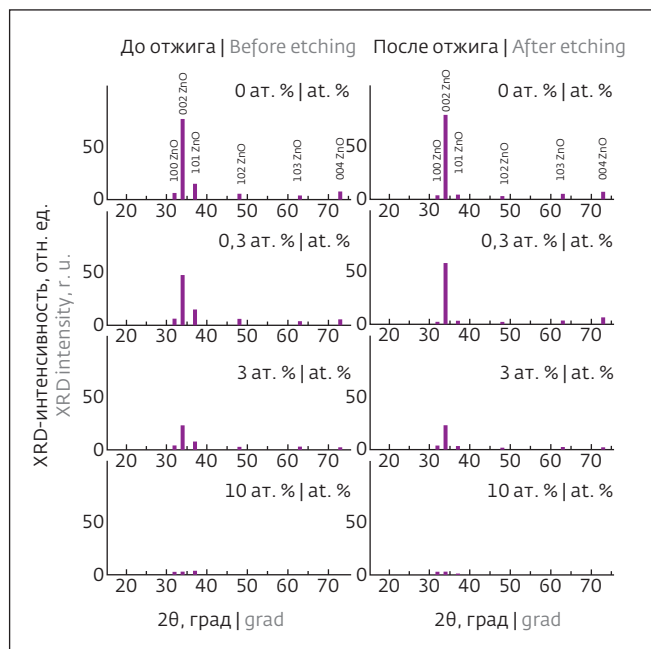


Рис.2. Рентгенодифракционные штрих-диаграммы исходных и отожженных пленок ZnO с различным уровнем легирования алюминием, полученные методом спрей-пиролиза с использованием водорастворимых солей ацетата цинка и хлорида алюминия
Fig.2. XRD line diagrams of as-deposited and annealed ZnO films with different Al doping levels deposited by spray pyrolysis method using water-soluble zinc acetate and aluminum chloride as precursors SEM images of ZnO films with different Al impurity content



сравнительные данные рентгеноструктурных исследований слоев, синтезированных при различных температурах в различных атмосферах.

Слои, синтезированные в среде Ar-H₂ при температуре 50 °С, имеют размеры зерен около 2 нм, что близко к результатам, полученным в [8]. В то же время размеры зерен в слоях, синтезированных в атмосфере чистого аргона существенно выше – около 13 нм. Мы полагаем, что при низких температурах синтез водород, адсорбируясь на поверхности роста, формирует новые центры кристаллизации, уменьшая размер зерен. При увеличении температуры синтеза до 200 °С и более размеры зерен в слоях, синтезированных в аргоне и смеси Ar-H₂ становятся близкими, что может быть связано с десорбцией водорода с поверхности роста и как следствие снижением его влияния на процессы синтеза слоев.

Композитные слои ZnO–SnO₂

Другим относительно простым методом низкотемпературного синтеза гладких однородных аморфных оксидных слоев является метод осаждения в кинетическом режиме, реализующийся при магнетронном распылении композиционных оксидных мишеней, состоящих из равных или близких мольных долей компонентов с минимальной взаимной растворимостью. Нами были исследованы механизмы формирования, морфология и структура слоев ZnO–SnO₂, синтезированных при комнатной температуре путем магнетронного

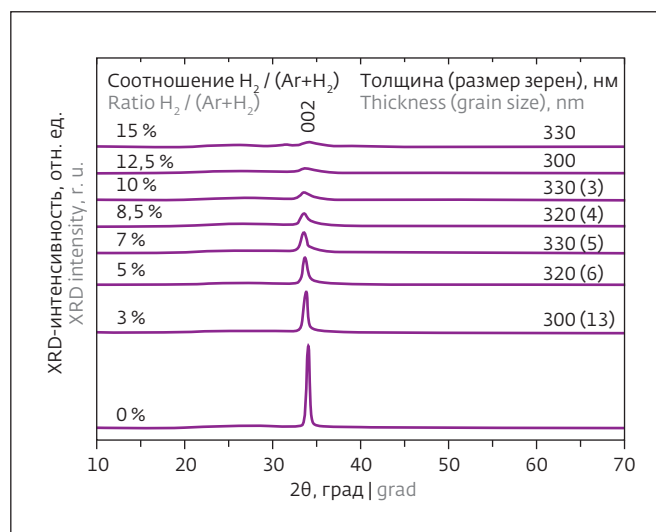


Рис.3. Дифрактограммы пленок ZnO :Ga, напыленных при комнатной температуре и различном содержании H₂ в составе рабочего газа

Fig.3. XRD patterns for ZnO:Ga films deposited on room temperature substrate at various H₂ flow ratios

of the mechanisms of amorphous oxide layers formation by different deposition methods.

RESULTS

ZnO:Al layers

In [6], influence of the alloying impurity level on the morphology and structure of ZnO:Al layers was

Таблица 1. Характеристики рефлексов 002 ZnO (положение рефлекса 2θ, его интенсивность I и интегральная ширина β, а также рассчитанные значения параметра кристаллической решетки c и среднего размера нанокристаллитов D) для слоев ZnO :Ga, синтезированных в средах Ar и Ar–H₂ при температурах подложки 50, 100, 200 и 300 °С

Table 1. Characteristics of 002 ZnO reflections (reflex position 2θ, its intensity I and integral width β, as well as calculated values of lattice parameter c and average size of nanocrystallites D) for ZnO :Ga layers synthesized in Ar and Ar-N₂ media at substrate temperatures of 50, 100, 200, and 300 °C

Состав среды Media composition	Температура подложки, °С Substrate temperature	2θ, градус degree	I, имп. pulse	β, градус degree	c, нм nm	D, нм nm
Ar	50	33,77	34	0,75	0,5305	13
	100	33,81	23	0,78	0,5298	13
	200	34,13	535	0,74	0,5250	14
	300	34,3	48435	0,16	0,5224	87
Ar–H ₂	50	34,14	20	3,62	0,5248	2
	100	34,06	30	2,35	0,5261	4
	200	34,31	5258	0,94	0,5223	11
	300	34,19	61505	0,19	0,5241	81

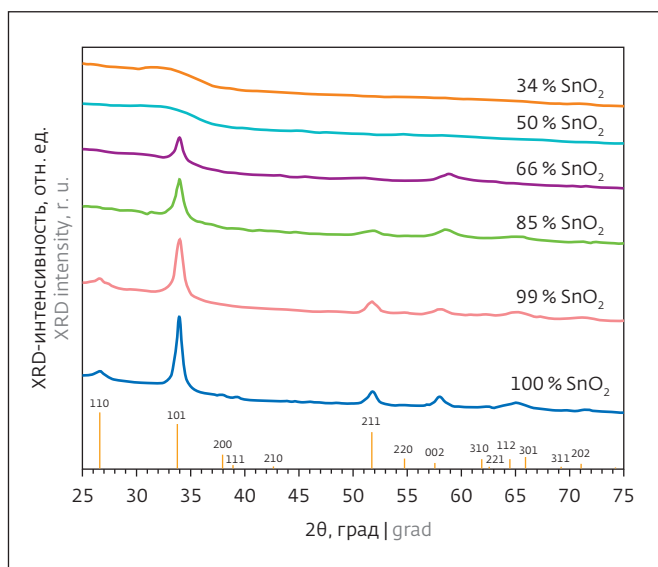


Рис.4. Дифрактограммы пленок ZnO-SnO₂, синтезированных при магнетронном распылении мишеней с различным соотношением оксидов цинка и олова при температуре подложек 50 °C

Fig.4. CXRD patterns for ZnO-SnO₂ thin films deposited by magnetron sputtering of targets with various ZnO/SnO₂ content onto substrates at 50 °C

распыления мишеней с различным соотношением компонент [10]. Рентгеноструктурные исследования показали, что в интервале содержания оксида олова от 34 до 50 мол. % наблюдается аморфизация слоев (рис.4).

На рис.5 представлена микрофотография скола низкотемпературной пленки ZTO, синтезированной при магнетронном распылении мишени ZnO-SnO₂ (50/50). Можно видеть, что пленка имеет гладкую морфологию без видимых признаков структурирования.

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрированы возможные пути низкотемпературного формирования функциональных аморфных слоев на основе оксида цинка для устройств гибкой прозрачной электроники новых поколений.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой

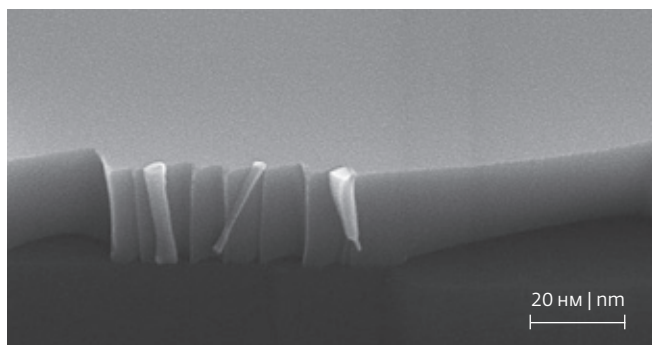


Рис.5. Дифрактограммы пленок ZnO-SnO₂, синтезированных при магнетронном распылении мишеней с различным соотношением оксидов цинка и олова при температуре подложек 50 °C

Fig.5. XRD patterns for ZnO-SnO₂ thin films deposited on room temperature substrate by magnetron sputtering of targets with various ZnO/SnO₂ content ratios

investigated. The authors showed that with increasing aluminum content up to 8.6 at. %, the thickness of nanocrystalline sublayer formed on the substrate increases, contributing to surface topography reduction of the layers and amorphization of their structure (Fig.1).

We have studied structural transformations in ZnO:Al layers synthesized by spray pyrolysis [7]. It was shown that increase of aluminum content in the layers up to 10 at. % leads to amorphization of the structure. In the proposed model of amorphization it is assumed that aluminum atoms, being much to the left of zinc in the metal activity series, are not embedded in the ZnO lattice, but localizing on the surface of ZnO grains, create new crystallization centers, increasing the specific surface area of intergranular boundaries (Fig.2).

Effect of hydrogen in the working gas on the structure of ZnO layers

In [8], influence of the level of hydrogen content in the working gas composition on the structure of ZnO:Ga layers synthesized by dc magnetron sputtering was studied (Fig.3).

It is shown that an increase in hydrogen content in the chamber up to 15 % leads to a significant decrease in grain size from 24 to 3 nm and an increase in the stability of electrical characteristics in layers synthesized at room temperature. It can be assumed that decreasing of grain size in layers synthesized in hydrogen environment is due to formation of new hydrogen crystallization centers.

We have also studied the processes of magnetron synthesis of ZnO:Ga layers in Ar and Ar-H₂ atmospheres in a wide range of substrate temperatures [9]. Table 1 shows comparative data of X-ray diffraction studies of layers synthesized at different temperatures in different atmospheres.

rus-elektronika.ru



ЭЛЕКТРОНИКА РОССИИ

Выставка электронной продукции
российского производства

28|29|30
НОЯБРЯ
2023 МОСКВА
Крокус Экспо



По вопросам участия в выставке обращайтесь,
пожалуйста, в Оргкомитет: +7 (812) 401 69 55, electron@mvk.ru



Организатор:



Официальная поддержка:



Партнеры:



работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Transparent Electronics; From Synthesis to Applications. Ed. by A. Facchetti and T. J. Marks / John Wiley & Sons, 2010, 470 p.
2. Nomura K., Ohta H., Takagi A., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature*, 2004. Vol. 432. PP. 488-492.
3. Yang T., Kuo D., Tang K. n-type Sn substitution in amorphous IGZO film by sol-gel method: A promoter of hall mobility up to 65 cm²/Vs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021. Vol. 553. P. 120503.
4. Flexible Electronics: Materials and Applications. Ed. by W.S. Wong and A. Salleo. Flexible Electronics: Materials and Applications / Springer Science & Business Media, 2009, 462 p.
5. Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Ed. by K. Ellmer A. Klein B. Rech. / Springer Science & Business Media, 2007. 446 p.
6. Sieber I., Wanderka N., Urban I., Dörfel I., Schierhorn E., Fenske F., Fuhs W. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels, *Thin Solid Films*, 1988. Vol. 330(2). P. 108.
7. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Зобов Е.М., Георгобиани А.Н., Шахшаев Ш.О. Влияние алюминия на механизм роста слоев ZnO:Al // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2004. № 2. С. 34-41.
8. Song P.K., Watanabe M., Kon M., Mitsui A., Shigesato Y. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 2002. Vol. 411. P. 82.
9. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Мурлиев Э.К., Асваров А.Ш. Магнетронный синтез тонких слоев ZnO в среде, содержащей водород. Труды XXVIII Научно-технической конференции "Вакуумная наука и техника", Судак, 16-21 сентября 2021 г. С. 182-186.
10. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. Исследование процессов синтеза слоев в системе ZnO-SnO₂ / Журнал нано- и электронной физики. 2018. Т. 10, № 6. С. 06020.

The layers synthesized in Ar-H₂ medium at 50 °C have grain sizes of about 2 nm, which is close to the results obtained in [8]. At the same time, the grain sizes in the layers synthesized in pure argon atmosphere are significantly higher - about 13 nm. We believe that at low synthesis temperatures hydrogen adsorbed on the growth surface forms new crystallization centers, reducing the grain size. When the synthesis temperature increases up to 200 °C and more, the grain sizes in the layers synthesized in argon and Ar-H₂ mixture become close, which may be due to the desorption of hydrogen from the growth surface and, as a consequence, a decrease in its influence on the processes of layer synthesis.

ZnO-SnO₂ composite layers

Another relatively simple method of low-temperature synthesis of smooth homogeneous amorphous oxide layers is the method of deposition in the kinetic regime, which is realized by magnetron sputtering of composite oxide targets consisting of equal or close mole fractions of components with minimum mutual solubility. We investigated the formation mechanisms, morphology and structure of ZnO-SnO₂ layers synthesized at room temperature by magnetron sputtering of targets with different component ratios [10]. X-ray diffraction studies showed that in the range of tin oxide content from 34 to 50 mol % amorphization of the layers was observed (Fig.4).

Fig.5 shows a micrograph of a chip of a low-temperature ZTO film synthesized by magnetron sputtering of a ZnO-SnO₂ (50/50) target. It can be seen that the film has a smooth morphology with no visible signs of structuring.

CONCLUSIONS

This work demonstrates possible ways of low-temperature formation of zinc oxide-based functional amorphous layers for new-generation flexible transparent electronics devices.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (Grant No. 22-19-00157) using the Analytical Center for Collective Use equipment of the DFRC RAS.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



*А. Н. Дементьев, А. О. Жуков,
В. К. Ильков, В. Р. Скрынский*

Метаматериалы в радиоэлектронике: от исследований к разработкам

Под ред. П. П. Мальцева

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2023. – 248 с.
ISBN: 978-5-94836-674-6

Цена 975 руб.

В книге представлен обзор результатов разработок и исследований метаматериалов в радиоэлектронике, который сведен в следующие разделы:

- функциональные элементы СВЧ систем;
- метаматериалы в антенной технике;
- методы улучшения цифровой антенной решетки;
- разработка электрически малых антенн с применением метаматериала;
- дилемма «невидимости» и метаматериалы;
- радиопоглощающие системы на основе метаматериалов;
- инновационный стелс-метаматериал.

Обзор представляет интерес для ученых, инженеров и преподавателей высшей школы, аспирантов и магистров, студентов и бакалавров, специализирующихся в области радиоэлектроники и микросистемной техники.

Как заказать наши книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По факсу: (495) 956-33-46
E-mail: knigi@technosphera.ru
sales@technosphera.ru

ИНФОРМАЦИЯ О НОВИНКАХ
www.technosphera.ru