

ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С МОДУЛИРОВАННЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ. АНАЛИЗ И ПРОГНОЗЫ

А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, В.В. Беляев, Д.В. Генералов, Э.К. Мурлиев, Д.В. Николаева, В.В. Саенко, Е.А. Сметанин

АННОТАЦИЯ

Выполнен анализ литературных данных о характеристиках и моделях транспорта носителей в трехслойных и многослойных структурах «металл/оксид». Изучено влияние составов и архитектуры сверхрешеток на достигаемые величины подвижностей носителей заряда и величины оптического пропускания.

Выдвинуты предложения по низкотемпературному синтезу металлических и аморфных оксидных слоев с высокой плотностью и однородностью. Определены оптимальные методы формирования аморфных слоев. Проанализированы перспективы использования многослойных структур «оксид/металл» и структур с модулированным легированием в индустрии ЖК (OLED) дисплеев и, в целом, в прозрачной электронике.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ПРОЗРАЧНЫЙ ЭЛЕКТРОД, МНОГОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ, ЛЕГИРОВАНИЕ, ПОДВИЖНОСТЬ

TRANSPARENT ELECTRODES WITH MODULATED DOPING. ANALYSIS AND FORECASTS

A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akmedov, V.V. Belyaev, D.V. Generalov, E.K. Murliev, D.V. Nikolaeva, V.V. Saenko, E.A. Smetanin

ABSTRACT

The analysis of literature data on the characteristics and models of carrier transport in three-layer and multilayer metal/oxide structures has been carried out. The influence of the compositions and architecture of superlattices on the achievable values of charge carrier mobilities and optical transmission has been studied. Proposals have been put forward for the low-temperature synthesis of metallic and amorphous oxide fibers with high density and uniformity. The optimal ways of forming amorphous layers are determined. The prospects for using the “oxide/metal» multilayer structure and the structure with modulated doping in the display, as well as transparent electronics industries are analyzed.

KEYWORDS

TRANSPARENT ELECTRODE, MULTILAYER STRUCTURES, DOPING, MOBILITY

ВВЕДЕНИЕ

Доминирующими функциональными слоями прозрачной электроники (ПЭ) в современном производстве ЖК (OLED) дисплеях, в тонкопленочных солнечных преобразователях и в светоизлучающих структурах являются однородные слои на основе простых и сложных (двойных, тройных и т.д.) легированных широкозонных оксидов. Среди множества альтернативных технологий (углеродные нанотрубки, графен

органические полупроводники и др.) использование оксидов обеспечивает наилучшую комбинацию электрофизических, оптических и механических свойств и технико-экономических показателей.

Предыстория. В перечне насущных задач индустрии дисплеев следовало бы выделить ряд вопросов, относящихся к функциональным материалам индустрии дисплеев и новым требованиям к технологиям их синтеза. Многие годы функциональные слои ЖК (OLED) дисплеев, устройств оптоэлектроники базировались на материалах простых легированных оксидов. В первую очередь это относится к прозрачным электродам на основе широкозонных оксидов ITO (In-Sn-O) и к более доступным альтернативным материалам: FTO (Sn-F-O), AZO (Zn-Al-O), GZO (Zn-Ga-O) и других (см, напр., [1, 2]). Создание новых видов систем отображения информации ставит новые экономические и технические задачи. Среди них:

- переход к перспективным гибким устройствам на полимерных носителях требует снижения температур синтеза до 100°C;
- растет потребность в создании новых материалов (в частности, для каналов транзисторов) с высокими подвижностями носителей заряда в активноматричных структурах;
- сохраняется актуальность поиска альтернативных материалов без использования редких и дорогостоящих материалов.

Значительной преградой на пути дальнейшего совершенствования характеристик слоев TCO является существенное рассеяние носителей заряда в легированных полупроводниках, приводящее к снижению подвижности при попытках увеличения электропроводности.

Прологом к решению этих задач явилось, в частности, создание фирмой Sharp аморфного функционального материала IGZO (In-Ga-Zn-O) для формирования каналов активноматричных транзисторов с высокой подвижностью. В настоящее время продолжаются исследования, направленные на дальнейшее совершенствование этого материала. В настоящее время предпринимаются попытки создания материала IGZTO (In-Ga-Zn-Sn-O), для транзисторов с подвижностью до 65 см²/В с.

Поиски новых материалов и технологий для решения названных выше задач привели к активным исследованиям многослойных структур и сверхрешеток на основе низкоразмерных слоев, синтезируемых при температурах, близких к комнатным. Это сделало актуальной задачу создания нового класса аморфных низкотемпературных функциональных слоев для ПЭ. Предполагалось, что при этом желательно сохранить (или превзойти) электрические, оптические и многие другие параметры, достигнутые при температурах синтеза до 300°C.

Аморфные функциональные слои. Новые ожидания. Были определены предельные величины концентраций и подвижностей носителей, достижимых в традиционных однородных легированных оксидных слоях [3]. Был предложен и путь преодоления этого предела: он состоял в создании многослойных структур из чередующихся слоев с высокой концентрацией носителя и слоев с высокой подвижностью (например, ZnMgO:Al/ZnO). При этом электроны, поставляемые первыми, транспортируются (переносятся) вторыми [4, 5].

Авторы констатируют, что многочисленные исследования не привели к созданию альтернативного материала для замены ИТО в индустрии дисплеев.

В настоящей работе сделан краткий обзор современных функциональных слоев ПЭ, а также изучены пути создания новых поколений функциональных слоев с иной архитектурой. Особое место при этом уделено изучению структуры и механизмов транспорта в низкоразмерных нанокристаллических и аморфных многослойных структурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пространственная локализация компонентов в поликристаллических слоях ТСО. В [6] приведены результаты исследований пространственной локализации примесей (Ga, Al) с различными величинами стандартных электродных потенциалов в поликристаллических слоях ZnO. Целью исследований являлось изучение механизмов локализации легирующих донорных примесей в объеме зерен и на межзеренных границах (МЗГ). Прикладной решаемой задачей являлось изучение возможности использования пространственной локализации различных донорных центров для увеличения электропроводности слоев ТСО.

Ранее в ряде обзоров были оценены пределы достижимых удельных сопротивлений в легированных оксидных прозрачных слоях [1, 8]. Преградой на пути дальнейшего совершенствования характеристик слоев ТСО является рассеяние носителей заряда, приводящее к снижению подвижности при попытках увеличения концентрации. В настоящей работе предложен возможный путь преодоления этого предела.

В работе [6] авторами установлена роль соотношения величин стандартных электродных потенциалов E_0 основного материала (ZnO) и легирующих примесей (Al и Ga) в закономерностях пространственной локализации. Полученные результаты позволяют достичь увеличения электропроводности прозрачных электродов на основе ZnO, а также, открывают путь к увеличению общего уровня легирования слоев без роста рассеяния электронов на донорных центрах.

Полученные результаты показали (рис. 1), что солегирированные слои, содержащие по 2 ат.% галлия и алюминия характеризуются более высокой кристаллическостью и подвижностью свободных носителей заряда и, как следствие, более низким удельным сопротивлением по отношению к слоям легированным отдельно галлием или алюминием.

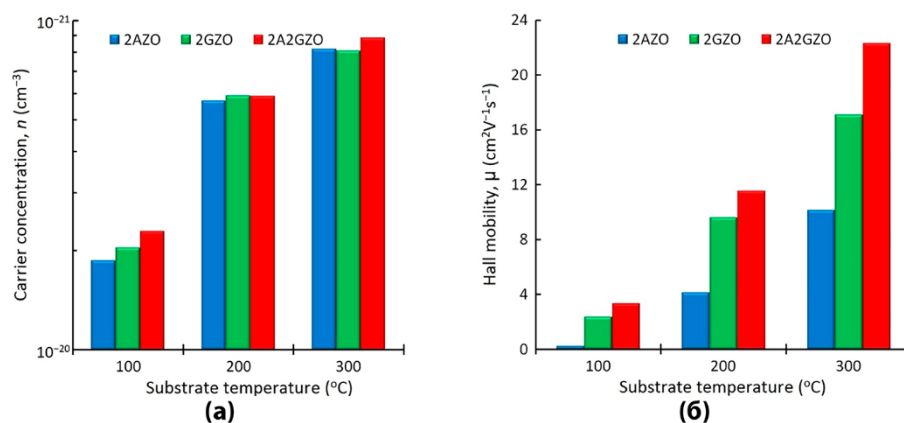


Рис. 1. Концентрация носителей (а) и Холловская подвижность (б) в тонких пленках с отдельным легированием 2AZO [ZnO:(2 at.% Al)] и 2GZO [ZnO:(2 at.% Ga)] и тонких пленках с совместным легированием 2A2GZO [ZnO:(2 at.% Al+2 at.% Ga)] в зависимости от температуры подложки [6]

Различная пространственная локализация примесей с различной величиной стандартного электродного потенциала позволяет сделать два важных вывода:

- Оптимальное замещение атомами галлия атомов цинка в объеме зерен ZnO способствует росту кристалличности слоев. При этом наблюдается рост и концентрации свободных носителей заряда и их подвижности.
- Локализация Al на межзеренных границах приводит к росту кислородных вакансий и вырождению поверхностного слоя зерен. Это способствует формированию дополнительного канала транспорта носителей заряда, по аналогии с промежуточными слоями металла в многослойных структурах «оксид/металл».

Приведенные материалы указывают на новые возможности в улучшении характеристик прозрачных проводящих слоев на основе широкозонных оксидных материалов.

Пространственная локализация компонентов в многослойных структурах.

Проанализируем результаты научных поисков альтернативных материалов для формирования функциональных слоев нового поколения на основе ультратонких и аморфных структур, сверхрешеток, слоев с модулированным легированием. (Примечание. Следует обратить внимание на то, что понятие «сверхрешетки» вошло в обиход при обсуждении многослойных структур на основе поликристаллических и/или аморфных структур).

Трехслойные структуры «оксид/металл/оксид». Синтез этих структур привел к получению практически значимых результатов. Трехслойные структуры «оксид/металл/оксид» нашли практическое применение в формировании электродов в OLED дисплеях и солнечных модулях. Важным обстоятельством является достижение при формировании названных структур рекордных величин поверхностных сопротивлений без принудительного нагрева подложек. Список публикаций, посвященных трехслойным прозрачным электродам весьма обширен. Эти работы перешли в стадию практических разработок коллективов R&D производителей дисплеев. В обзоре [7] приведены достигнутые результаты для трехслойных электродов на основе различных соединений (см. табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные характеристики трехслойных структур на основе различных материалов [7]

Тип структуры	Толщина слоев, нм	Поверхностное сопротивление, $\Omega/\text{кв.}$	Коэффициент пропускания на $\lambda=550$ нм, %
ITO/Ag/ITO	20/7/20	25	97
ITO/Au/ITO	20/8/20	17	88
ITO/Ag/Au/ITO	20/7/7/20	7	84
ITO/Ag/ITO	40/10/40	8	88
ITO/Ag/Cu/ITO	40/5/65	16	79
ZnO/Ag/ZnO	25/8/25	17	77
ZnO/Au/ZnO	25/8/25	17	82
ZnO/Ag/Au/ZnO	25/8/9/25	10	83
ZnO/Ag/ZnO	30/14/30	8	77
TiO ₂ /Au/TiO ₂	30/10/40	10	82
TiO ₂ :Nb/Ag/TiO ₂ :Nb	34/8/42	12	83
NiO/Ag/NiO	42/8/72	16	74
NiO/Ag/NiO 7.6 80	35/11/35	8	80
NiO/Ag/NiO	10/15/30	4	90
MoO ₃ /Ag(film)/MoO ₃	40/10/40	6	70
MoO ₃ /Ag(grid)/MoO ₃	40/10/40	6	77
Zn:SnO ₂ /Ag/Zn:SnO ₂	30/12/30	8	85

Многослойные структуры (сверхрешетки) ZnMgO:Al/ZnO. В работе [5] было выполнено моделирование зонной диаграммы многослойной структуры на основе вложенных слоев ZnMgO:Al/ZnO. Авторам было проанализировано распределения электронной плотности в результате переноса заряда от легирующего слоя (ZnMgO:Al) к транспортному слою ZnO. Показано, что в структурах с модулированным легированием могут быть достигнуты подвижности электронов до $145 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при средней плотности носителей $3,8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Это создает перспективы практического применения многослойных структур в качестве альтернативных прозрачных электродов.

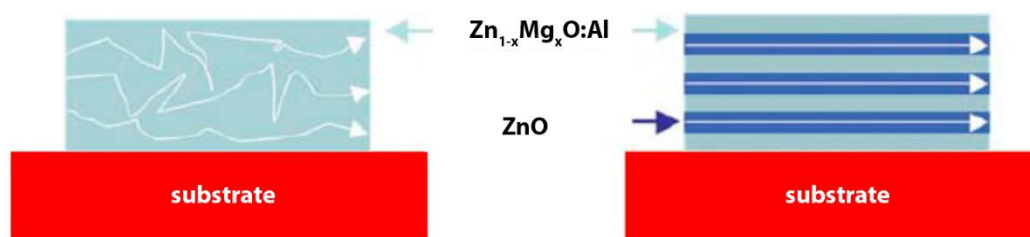


Рис. 2. Транспорт носителей в гомогенно легированной пленке ZnO:Al (слева) и в легированной модуляцией пленке, состоящей из чередующихся легированных пленок Zn_{1-x}Mg_xO:Al и нелегированных пленок ZnO (справа) [5]

Подход модуляционного легирования можно использовать для улучшения свойств ТСО, например, для проектирования прозрачной электроники.

Многослойные структуры $n \times (\text{AZO}/\text{ZnO})$. В работе [8] изучены электрические и оптические свойства многослойных структур $n \times (\text{AZO}/\text{ZnO})$. В таблице 2 приведены электрические характеристики слоев $n \times (\text{AZO}/\text{ZnO})$ в зависимости от n , а на рис. 3 соответственно их дифрактограммы [8].

Таблица 2. Электрические характеристики (поверхностное сопротивление R , удельное сопротивление ρ , Холловская подвижность μ и концентрация n носителей заряда) тонких пленок ZnO и ZnO:Al (AZO) и многослойных структур $n \times (\text{AZO}/\text{ZnO})$ толщиной d , осажденные при 200°C

Тип тонкопленочного образца	d , нм	R , Ом/кв	ρ , 10^{-4} Ом·см	μ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	n , 10^{20} см^{-3}
ZnO	256	89300	22860	0.85	0.032
AZO	440	21	9.2	16.01	4.23
2×(AZO/ZnO)	420	410	172.2	3.95	0.98
10×(AZO/ZnO)	277	374	103.6	5.13	1.22
50×(AZO/ZnO)	300	242	72.6	5.45	1.58

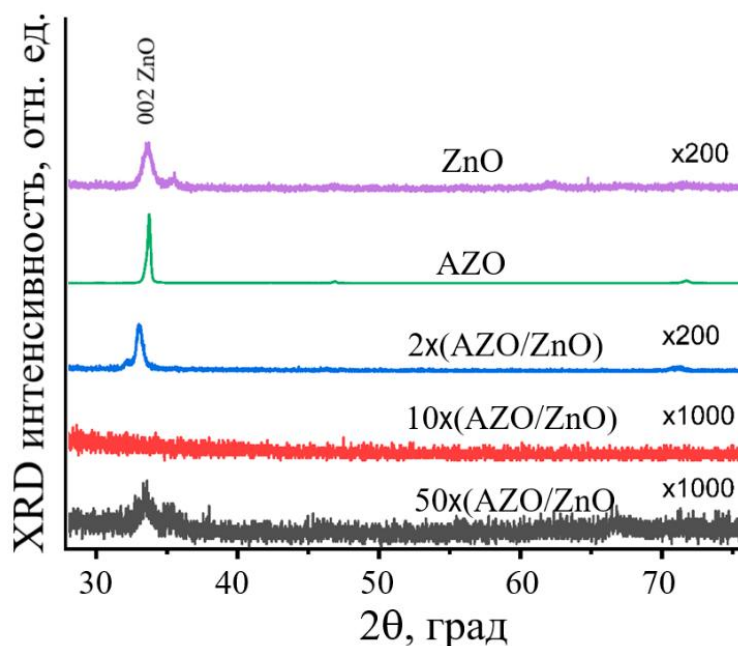


Рис. 3. Дифрактограммы тонких пленок ZnO и ZnO:Al (AZO) и многослойных структур $n \times (\text{AZO}/\text{ZnO})$, осажденных при 200°C [8]

При фиксированном объеме базового (ZnO) и легированного (AZO) тонкопленочного материала увеличение числа пар слоёв приводит к более раннему прерыванию ориентированного роста кристаллитов оксида цинка и, как следствие, к снижению кристаллического совершенства многослойной тонкопленочной структуры, вплоть до полной её аморфизации при 10 парах слоёв. Порог аморфизации лежит в области толщин $10 \div 15$ нм. В аморфных структурах, состоящих из 10 пар слоёв, наблюдается также существенное снижение проводимости, обусловленное ростом сопротивления межслоевых интерфейсов. Дальнейшее увеличение числа пар слоёв до 50 приводит практически полному перемешиванию системы с устранением межслоевых границ. При этом механизм роста слоёв становится близким механизму роста, имеющему место при распылении одной мишени AZO, содержащей 1.5 ат.% алюминия. Для получения многослойной тонкопленочной структуры с минимальным рельефом поверхности и чёткими металлургическими границами единичных слоёв необходимо обеспечить условия для максимально ранней коалесценции зародышей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные свидетельствуют об активизации исследований, направленных на вытеснение из индустрии дисплеев дорогостоящих прозрачных электродов на основе ИТО. Заметное место в ряду альтернативных материалов занимают многослойные структуры на основе вложенных слоев «оксид/металл», а также структуры с модулированным легированием.

Серьезной проблемой на пути их практического использования является адаптация используемых в индустрии дисплеев проходных установок к формированию многослойных функциональных структур.

Наблюдается активизация исследований, направленных на создание совершенных аморфных слоев с высокой подвижностью носителей заряда для формирования каналов тонкопленочных транзисторов и в качестве вложенных слоев в составе многослойных структур. Ожидаемым результатом этих работ является создание эффективных систем отображения информации на полимерных носителях большой площади.

Работа была выполнена в рамках проекта РНФ № 22-19-00157.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hosono, D. C. Paine, D. S. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors". 2010, ISBN: 1441916377, 534.
2. Rakesh AA. Transparent conducting oxide films for various applications: Rev. Adv. Mater. Sci. 53 (2018) 79-8.
3. Ellmer, K.; Mientus, R. Carrier Transport in Polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The Influence of Grain Barriers and Boundaries. Thin Solid Films 2018, 516, 5829–5835.
4. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells. Springer. 2008, 443.
5. D.J. Cohen. S.A. Barnett. Predicted electrical properties of modulation-doped ZnO-based transparent conducting oxides. J. Appl. Phys. 2005, 98, 053705; doi: 10.1063/1.2035898.
6. A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov, M. Kanevsky. On the Effect of the Co-Introduction of Al and Ga Impurities on the Electrical Performance of Transparent Conductive ZnO-Based Thin Films. Materials. 2022, 15(17), 5862; <https://doi.org/10.3390/ma15175862>
7. M. Girtan, B. Negulescu. A review on oxide/metal/oxide thin films on flexible substrates as electrodes for organic and perovskite solar cells. Optical Materials, 2022, 13. DOI:10.1016/j.omx.2021.100122
8. А. Абдуев, А. Ахмедов, Э. Мурлиев, В. Беляев, А. Асваров. Синтез многослойных структур на основе оксида цинка с периодической пространственной локализацией донорной примеси. Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика». 2022, 3, 58-73.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Абдуев Аслан Хаджимуратович – кандидат физико-математических наук, (ORCID: 0000-0002-3948-1206). Государственный университет просвещения, Московская обл. e-mail: a_abduev@mail.ru

Асваров Абил Шамсудинович - кандидат физико-математических наук, (ORCID: 0000-0001-6426-5006). Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала.

Ахмедов Ахмед Кадиевич – кандидат физико-математических наук, (ORCID: 0000-0002-9466-9842). Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала.

Беляев Виктор Васильевич. - доктор технических наук, профессор, Государственный университет просвещения, Московская обл.

Генералов Дмитрий Владимирович – аспирант. Российский университет дружбы народов, Москва. e-mail: 1042200024@rudn.ru

Мурлиев Эльдар Камильевич – аспирант. Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала.

Николаева Дарья Владимировна - аспирант. Российский университет дружбы народов, Москва. e-mail: darnik.dn2@gmail.com

Саенко Владимир Владимирович – аспирант (ORCID: 0009-0009-1529-165X). Российский университет дружбы народов. г. Москва. e-mail: vvsaenko@mail.ru

Сметанин Егор Александрович - аспирант. Российский университет дружбы народов, Москва. e-mail: tujh98@mail.ru.