

## Приложение на наноламинатни структури от диелектрик–метални наночастици–диелектрик като прозрачни проводящи покрития

П. Витанов, Хр. Диков, Т. Иванова

Централна лаборатория по слънчева енергия и нови енергийни източници, Българска академия на науките, бул. Цариградско шосе 72, 1784 София, България

### 1 Увод

Използването на прозрачни проводящи оксидни (ППО) слоеве, като електрод, е широко разпространено в технологиите за оптоелектронни прибори, дисплеи, тънкослойни слънчеви фотоелементи и електроника на основата на органични полупроводници. Те са на базата на метални оксиди и тяхната електрическа проводимост е от типа на изроден полупроводник. Повечето прозрачни проводящи оксиди (ППО) са двукомпонентни или трикомпонентни съединения, съдържащи един или два метални атома. Комбинацията от проводимост и прозрачност е невъзможно да се постигне в чисти стехиометрични оксиди. Начин да се създаде електронно израждане в широката забранена зона (над 3 eV) на тези оксиди е чрез контролирано въвеждане на дефекти и/или подходящи примесни атоми (допанти) [1]. За легиращи центрове служат свободни кислородни ваканции или примесни атоми. От този вид са метални оксиди, като  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$  и  $\text{ZnO}:\text{Al}$ . Трябва да се отбележи, че с увеличаване на концентрацията на свободните електрически носители над  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  нараства поглъщането на светлината във видимия диапазон [2]. От изискването за прозрачност се оценява теоретично минималната стойност на специфичното съпротивление, която е  $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ , но на практика тя се определя от структурни дефекти в материала и от технологията за отлагане на слоевете. Най-добър компромис между прозрачност и проводимост се постига при използване на индиево-калаен оксид (ITO) покрития, но в този случай недостатък е високата цена на индия.

Друг алтернативен подход, предложен наскоро, е формиране на трислойна структура от ППО/метал/ППО. С цел да се подобри прозрачността и устойчивостта на прозрачни проводящи оксидни (ППО) покрития се използва полупрозрачен метален слой, отложен между два ППО слоя. Тази многослойна структура има предимства в

сравнение с един ППО слой. Добри резултати са постигнати с многослойни структури като: ZnO/Ag/ZnO [3,4], Al:ZnO/Ag/Al:ZnO [5,6], InZnSnO<sub>x</sub>/Ag/InZnSnO<sub>x</sub> [7] и InZnO<sub>x</sub>/Ag/InZnO<sub>x</sub> [8], които са с листово съпротивление до 10 Ω/□ и максимална пропускане в оптичния диапазон около 85% при дебелина 100 nm. По този начин заместването на ITO от алтернативно ППО покритие става възможно със структурата ППО/метал/ППО, тъй като металният междинния слой позволява да се намали общото съпротивление независимо от по-голямото листово съпротивление на съставния ППО слой [9].

В тази статията е представена една нова възможност за получаване на прозрачни проводящи покрития чрез релизиране на наноламинатна структура от типа диелектрик/метални наночастици/диелектрик [10,11]. Изследванията показваха, че, ако се използват два диелектрични слоеве с дебелина до 20 nm и на разделителната повърхност между тях се формира прекъснат слой от метални наночастици (гранулати), се образува наноламинатна структура, която притежава електрическа проводимост и оптична прозрачност до 98% спрямо подложката [11]. Технологията за получаване е последователно магнетронно разпръскване от две мишени и не изисква температурни обработки. Това е едно предимство, което позволява отлагане на прозрачни проводящи слоеве върху органични подложки или фолиа.

## **2   Метод за получаване**

Наноламинатната структурата диелектрик/метални наночастици/диелектрик (ДМД) се реализира като последователно отлагане на слоеве чрез високочестотно магнетронно разпръскване. Инсталацията за магнетронно разпръскване е с три независими мишени с диаметър 75 mm, които са разположени верикално срещу държател с размери 200 mm. Разстоянието между мишена и държателя е 80 mm, в което има подвижен метален екран, за да се осигурява разпръскване само от една мишена. Мишените и държателят се охлаждат с течаща вода с дебит 3 l/min, за да се избегне загряване по време на отлагане на слоя от частици с висока енергия. Държателят може да се върти с различна скорост от 0 до 80 rev/min. Това дава възможност да се постига хомогенна дебелина на отлаганите слоеве. Конструкцията на магнетронната система позволява независимо отлагане на три различни слоя без да се отваря вакуумираният обем на камерата. Мощността на високочестотни генератор може плавно да се регулира, като максималната мощност е 300 W. За всеки диелектрик е разработен режим на отлагане с цел да се получават хомогенни тънки слоеве с контролируема дебелина и максимално пропускане на светлина във видимия диапазон.

### Приложение на наноламинатни структури ...

Дебелината на контролните образци се измерва с елипсометър, а спектърът на пропускане и отражение – със спектрофотометър Shimadzu UV 3300. Със същия прибор се изследват и оптичните характеристики на наноламинатната структура диелектрик/метал/диелектрик. Електрическата проводимост на ДМД структурите се определя с 4-сондов метод, метод на van der Pauw и волтамперни измервания (I-V) върху структурирани резистори.

### 3 Експериментални резултати

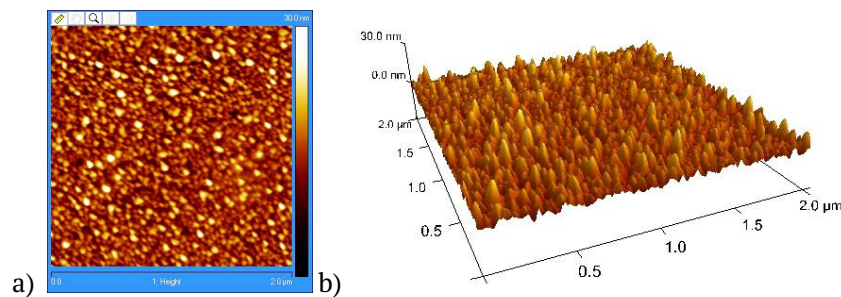
Съществена роля върху оптичните и електрически свойства на наноламинатната структура ДМД има металният слой, разположен между двата диелектрика.

Този слой е с прекъсната структура, тъй като е съставен от метални наногранули с площ до  $50 \text{ nm}^2$  и височина 20 nm. Фигура 1 представя изображение от атомно-силов микроскоп (AFM) на Ag наночастици, получени чрез разпрашване на сребро за 7 s. върху полирана силициева пластина. На Фиг. 2 е представено AFM изображение на границата между две области на наноламинатната структура: лявата страна е без наночастици и дясната с сребърни наночастици.

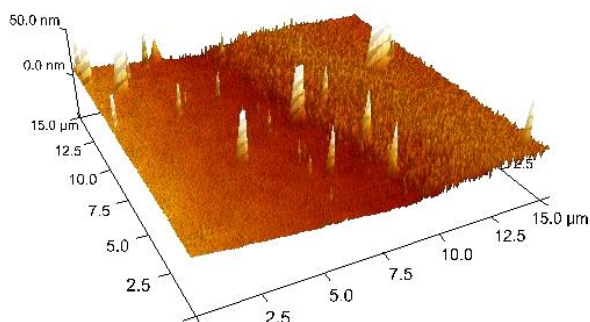
Основен фактор за получаване на проводящи и прозрачни наноламинатни структури е морфологията и плътността на металните наночастици, както и използваният метал. На Фиг. 3 е демонстриран ефекта от различни метали върху оптичните свойства на наноламинатна структура.

За оценка на качествата на прозрачните проводящи покрития се използва показател за качество, който е дефиниран като:

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}}$$



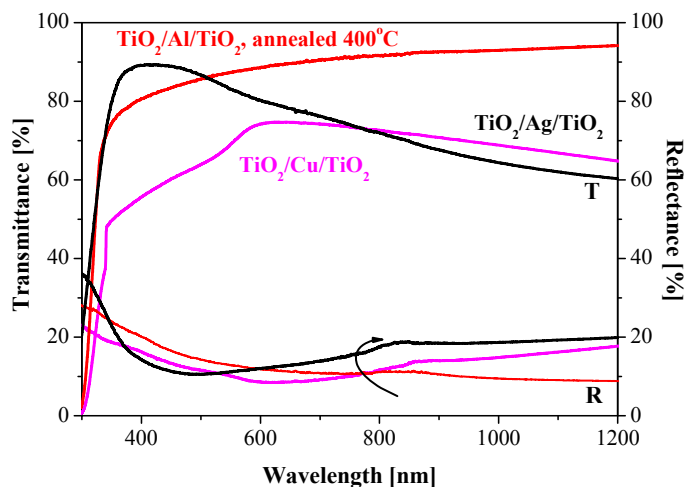
Фиг. 1: Изображение от атомно-силов микроскоп (AFM) на Ag наночастици, получени чрез разпрашване на сребро върху полирана силициева пластина: а) с контрастна скала; б) с 3-D изображение.



Фиг. 2: 3-D AFM изображение на границата между две области : лявата без наночастици и дясната с сребърни наночастици.

където  $T$  е оптичното пропускане при 550 nm, а  $R_{sh}$  е листовото съпротивление. В Таблица 1 са представени резултатите на показателя за качество, който илюстрира възможността за оценка на двата параметъра: прозрачност и електрическа проводимост. Стойности над 10 са характерни за най-добрите прозрачни проводящи покрития на базата на индиев- калаен оксид ( ITO ).

Подборът на метала, от който се формират наночастиците, дава възможност да се модифицира както спектърът на пропускане на светлината, така и проводимостта на слоевете. На практика при избо-



Фиг. 3: Спектър на пропускане и отражение на светлината за наноламинатни структури с наночастици от различни метали.

Таблица 1

| Nanolaminate structure                               | $T$<br>( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) | Листово<br>съпротивление<br>[ $\Omega/\square$ ] | Показател<br>за качество<br>[ $10^{-3} \Omega^{-1}$ ] |
|--|---------------------------------------|--|---|
| TiO <sub>2</sub> /Ag/TiO <sub>2</sub>                | 0.97                                  | 7  | 105.3   |
| TiO <sub>2</sub> /Cu/TiO <sub>2</sub>                | 0.69                                  | 16   | 1.3   |
| TiO <sub>2</sub> /Al/TiO <sub>2</sub> annealed 400°C | 0.87                                  | 40   | 6.3   |

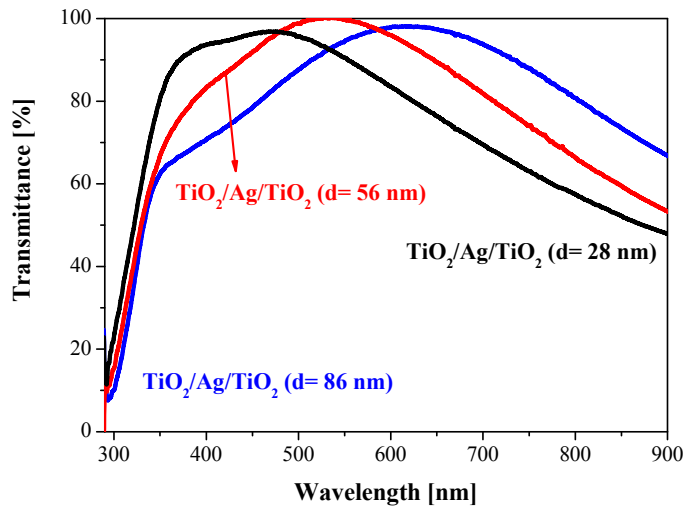
ра на типа метал трябва да се отчита за какви приложения ще бъде предназначено прозрачното проводящо покритие. В повечето случаи изискванията към прозрачното проводящо покритие е да има малко листово съпротивление, голямо пропускане за светлината, устойчивост към външни въздействия и да се формира без температурни обработки. На тези изисквания най-добре отговаря структурата TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>. Тя се получава с много добра възпроизводимост и технологичното време за формиране е 370 s.

На Фиг. 4 е показан спектъра на пропускане на три образца, които имат листово съпротивление 7  $\Omega/\square$ , но се различават по дебелина на втория слой от TiO<sub>2</sub> съответно:

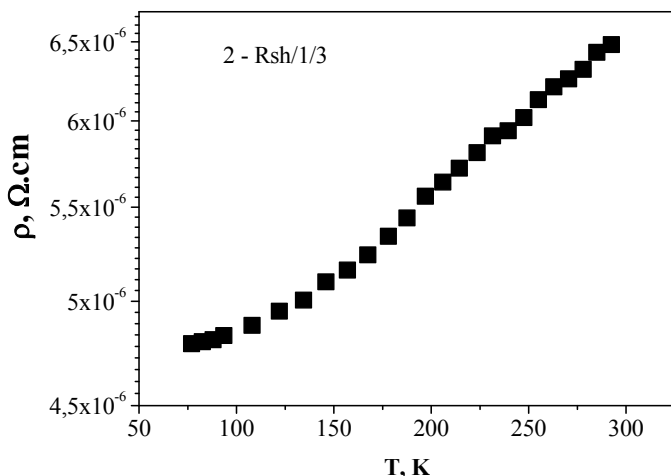
TiO<sub>2</sub> ( $d = 28 \text{ nm}$ )/Ag/TiO<sub>2</sub> ( $d = 28 \text{ nm}$ )

TiO<sub>2</sub> ( $d = 28 \text{ nm}$ )/Ag/TiO<sub>2</sub> ( $d = 56 \text{ nm}$ )

TiO<sub>2</sub> ( $d = 28 \text{ nm}$ )/Ag/TiO<sub>2</sub> ( $d = 86 \text{ nm}$ )



Фиг. 4: Спектъра на пропускане на структури от TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> с различна дебелина на втория слой от TiO<sub>2</sub>.



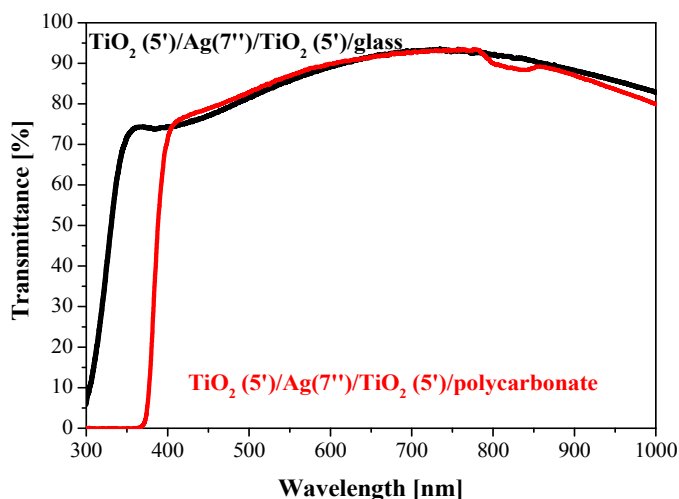
Фиг. 5: Зависимост на специфичното съпротивление от температурата в интервала 50–300°K.

Наноламинатните структури са отложени върху стъклени подложки, а данните за пропускането са по отношение на стъклената подложка. Резултатите показват, че с увеличаване на дебелината на втория слой максимумът на пропускане се премества от 480 nm към 640 nm. Този експеримент илюстрира възможност да се оптимизира спекърът на пропускане в зависимост от приложенията.

Температурната зависимост на специфичното съпротивление на наноламинатна структура  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  е представена на Фиг. 5.

Специфичното съпротивление е определено от измерванията по метода на van der Pauw. При стайна температура за специфичното съпротивление се получава стойност  $6.4 \times 10^{-6} \text{ Ohm.cm}$ . Както се вижда от Фиг. 5 наноламинатна структура притежава метален тип проводимост, т.е. специфичното съпротивление намалява с понижаване на температурата. Това предполага, че концентрацията на свободните носители не се влияе от температурата и върху тяхната проводимост доминира фононно разсейване. Този факт показва съществената разлика в механизма на проводимост между наноламинатната структура с метални наночастици и проводящите оксидни слоеве. Предимство на технологията за получаване на наноламинатни проводящи покрития е, че при използване на наногранулати от определени метали не се изисква температурна обработка. Това позволява тези метали да се отлагат и върху прозрачни подложки от органични материали и гъвкави фолия. Органичният материал поликарбонат, е прозрачен материал, който често се използва като ал-

Приложение на наноламинатни структури ...



Фиг. 6: Спектри на пропускане на наноламинатната структура, измерени спрямо съответните подложки.

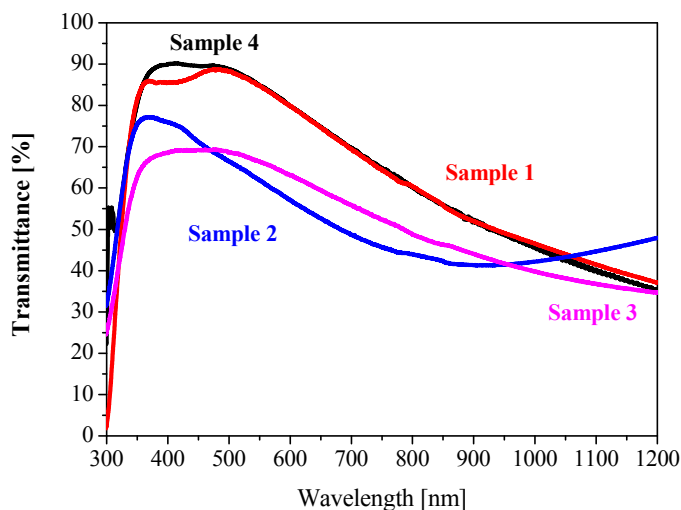
тернатива на плоското стъкло. Изследвана е наноламинатна структура  $\text{TiO}_2 (50 \text{ nm})/\text{Ag NPs}/\text{TiO}_2 (50 \text{ nm})$ , отложена върху лист от поликарбонат с дебелина 1.5 mm. Листовото съпротивление на проводящото покритие е  $10 \Omega/\square$ . На Фиг. 6 е показан спектърът на пропускане в сравнение със стъклена подложка.

Многослойна структура от типа  $\text{TiO}_2 (20 \text{ nm})/\text{Ag NPs}/\text{TiO}_2 (20 \text{ nm})$  е отложена едновременно върху подложки от стъкло, PVC фолио с дебелина 0.3 mm, PVC фолио с дебелина 0.15 mm и PET (polyester) фолио, извесно още като Hostaphan.

Стойностите на листовите съпротивления са представени на Таблица 2. Образите върху PVC фолио имат по-голямо листово съпротивление в сравнение с тези върху стъкло поради по-голямата грапавост на повърхността, което влияе върху равномерното разпределе-

Таблица 2: Листово съпротивление на структурата  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  върху различни подложки

| Образци                             | Листово съпротивление [ $\Omega/\square$ ] |
|-------------------------------------|--|
| Образец 1 – върху стъкло            | 8  |
| Образец 2 – върху PVC фолио 0.3 mm  | 285  |
| Образец 3 – върху PVC фолио 0.15 mm | 375  |
| Образец 4 – фолио Hostaphan 0.1 mm  | 8  |



Фиг. 7: Спектри на пропускане на структурата  $\text{TiO}_2/\text{Ag NPs}/\text{TiO}_2$  за четирите образца. Измерванията са нормирани съобразно подложката.

ние на сребърните наночастици. На Фиг. 7 са показани спектрите на пропускане за тези 4 образца. Резултатите за спектъра на оптичното пропускане на наноламинатната проводяща структура върху стъкло и хостафаново фолио са близки.

Едно от съществените предимства на разработената технология е, че е възможно да селективно да се формират проводящи области в диелектричната структура на покритието. Тези области се реализират със съответна маска, но без да се използва химически процес на травене (ецване). Това дава възможност за широка област от приложения в сензори, оптоелектрони прибори, гъвкави дисплеи и др.

#### 4 Приложения

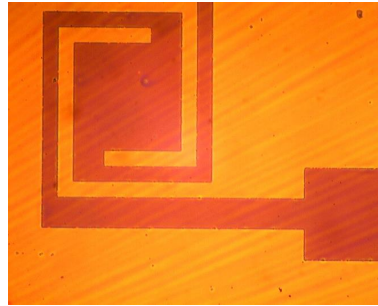
##### 4.1 Селективно формиране на проводящи области в диелектрична структура

На Фиг. 8 е показана резисторна структура върху окислена силициева пластина. Структурата е получена с лакова фотолитография без да се използва ецване. Измерването на резистора става със сонди директно върху контактните площадки. С подобна структура са разработени режими за реализиране на резистори със съпротивления от 5 Ohm до 1 kOhm.



### Приложение на наноламинатни структури ...

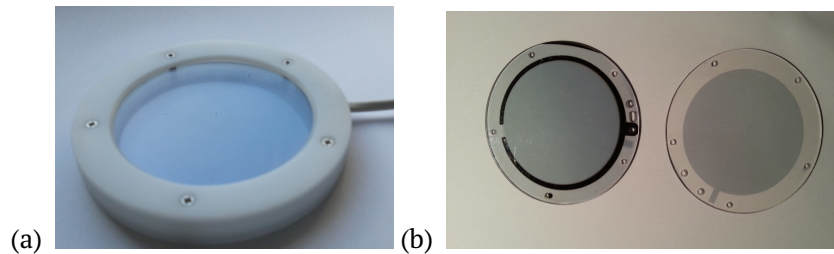
Фиг. 8: Тестова структура на резистор формирана върху диелектрична повърхност.



По аналогичен начин могат да се направят проводящи области с помощта на прорезни маски (стенсали).

#### 4.2 Прозрачни проводящи електроди за йонизационна камера на рентгеново лъчение

На Фиг. 9(а) е представена йонизационна камера, която се използва за контрол на преминалата интегрална доза при рентгенов преглед. От поликарбонатен лист с дебелина 1.5 mm се формират електродите на камерата чрез отлагане на прозрачни проводящо покритие (Фиг. 9(b)). Основното изискване е да се постигне максимална прозрачност.



Фиг. 9: (а) йонизационна камера за рентгеново лъчение; (b) Електроди за камерата формирани върху поликарбонатен лист. Левият електрод е с проводящо покритие от двете страни и върху едното покритие има метален електрод (тъмната част).

#### 4.3 Проводящо наноламинатно покритие като електроди за кварцов резонатор

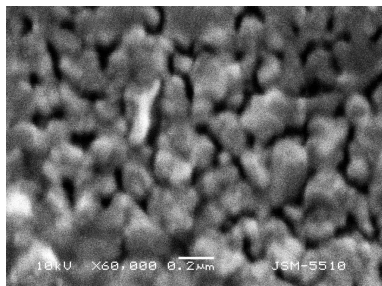
Експериментирана е възможността да се използва проводящо наноламинатно покритие за електроди на кварцов резонатор. Обикновено тези контакти са от злато. Идеята за замяната им с диелектричен

материал е да се използват като газови сензори. Контактът с наноламинатно покритие се реализира с многократно последователно редуване на слой от сребърни наночастици и диелектричен слой с цел да се постигне малко листово съпротивление на покритието, тъй като то влияе на еквивалентното серийно съпротивление на резонатора. За да се постигне листово съпротивление  $0.6 \Omega/\square$ , се отлагат 9 последователно редуващи се слоеве от диелектрик и сребърни наночастици. На Фиг. 10 е показана снимка на един такъв електрод.



Фиг. 10: Електрод на кварцов резонатор от наноламинатна структура.

За да се увеличат сорбционите свойства на повърхността на електрода, чрез химическа обработка се образува порьозна структура, което е едно допълнително предимство на използвания материал за електрод (Фиг. 11).

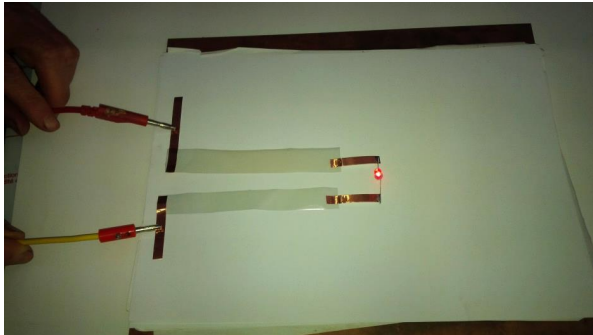


Фиг. 11: Снимка с електронен микроскоп на структурираната повърхност на електрод с наноламинатно покритие.

Предварителните резултати показаха, че чувствителността на подобен сензор за азотен окис нараства с порядъци в сравнение със сензор с метален електрод покрит с диелектричен слой.

#### 4.4 Гъвкави прозрачни проводящи шини

Гъвкави прозрачни проводящи шини могат да се реализират като се използва наноламинатна структура. Фигура 12 илюстрира възможността да се захрани светодиод без да се използват метални проводници.



Фиг. 12: Гъвкави прозрачни проводящи шини.

## 5 Заключение

Предимствата на наноламинатна структура от типа диелектрик/ метални наночастици/ диелектрик като прозрачно проводящо покритие са:

- възможност за технологична оптимизация на оптичното пропускане и електрическата проводимост в зависимост от конкретните изисквания за приложението им;
- селективно формиране на проводящи области с различни размери и форма в диелектричен слой
- не се изисква температурна обработка, което позволява използването им като прозрачни проводящи покрития върху органични материали и гъвкави фолия;
- устойчивост към външни въздействия;
- много добра технологична възпроизводимост на свойствата и качествата им.

## Литература

- [1] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandey (1983) *Thin Solid Films* **102** 1.
- [2] S.A. Knickerbocker and A.K. Kulkarni (1996) *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 757.
- [3] D.R. Sahu, S.Y. Lin and J.L. Huang (2006) *Appl. Surf. Sci.* **252** 7509.
- [4] S. Vedraïne, A. Hajj, P. Torchio and B. Lucas (2013) *Org. Electronics*. **14** 1122.
- [5] C. Guillen and J. Herrero (2010) *Phys. Status Solidi A* **207** 1563.
- [6] I. Crupi, S. Boscarino, V. Strano, S. Mirabella, F. Simone and A. Terrasi (2012) *Thin Solid Films* **520** 4432.
- [7] K.H. Choi, H.J. Nam, J.A. Jeong, S.W. Cho, H.K. Kim, J.W. Kang, D.G. Kim and W.J. Cho (2008) *Appl. Phys. Lett.* **92** 223302.
- [8] J.A. Jeong, Y.S. Park and H.K. Kim (2010) *J. Appl. Phys.* **107** 023111.

П. Витанов, Хр. Диков, Т. Иванова

- [9] C. Guillen and J. Herrero (2011) *Thin Solid Films* **520** 1.
- [10] П. Витанов, Х. Диков, Г. Станчева, Заявка за патент N=111911/27.01.2015 публикувана в бюлетин N=7 на Патентно ведомство от 29.07.2016.
- [11] H. Dikov, P. Vitanov, T. Ivanova and V. Stavrov (2016) *J. Phys.: Conference Series* **700** (1) art. no. 012054.