

УДК 661.847.2:621.793.18

ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ КОМПОЗИТНОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ZnO:Ga–Zn: ЧАСТЬ 1

© 2021 г. А. Х. Абдуев^а, А. К. Ахмедов^а, А. Ш. Асваров^{а, б, *}, А. Э. Муслимов^б, В. М. Каневский^б

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, 367015 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: abil-as@list.ru

Поступила в редакцию 23.02.2020 г.

После доработки 30.03.2020 г.

Принята к публикации 07.04.2020 г.

Проведено сравнительное осаждение слоев ZnO:Ga методом магнетронного распыления керамической мишени ZnO:Ga(3 моль %) и композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga(3 моль %)–Zn(20 мас. %) в режиме постоянного тока при температурах подложек 50 и 200°C. Исследование процессов формирования, структуры и функциональных характеристик слоев, полученных при распылении мишеней обоих типов в среде Ar, показывает, что увеличение содержания цинка в потоке реагентов при нагреве подложки до 200°C способствует улучшению структурного совершенства слоев и проводимости при сохранении высокого коэффициента оптического пропускания.

Ключевые слова: ZnO, пленка, прозрачный электрод, магнетронное распыление, мишень, керамика, металлокерамика, структура, проводимость, коэффициент пропускания.

DOI: 10.31857/S1028096021010027

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный поиск путей совершенствования характеристик прозрачных электродов на основе широкозонных оксидов обусловлен в первую очередь возрастающими требованиями разработчиков к структуре, электрическим и оптическим характеристикам функциональных слоев, используемых при создании дисплеев и солнечных панелей новых поколений [1]. Основное внимание уделяется установлению всего комплекса действующих факторов, влияющих на структуру и свойства слоев.

Известно, что парциальное давление кислорода в камере оказывает значительное влияние на механизмы роста, структуру, стехиометрию и функциональные свойства слоев оксида цинка [2–4]. Ключевым фактором, определяющим механизмы формирования и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка при ионно-плазменных методах осаждения, является соотношение парциальных давлений цинка и кислорода вблизи поверхности роста [5–7]. Исследования проводили при инжекции в атмосферу заданного количества кислорода. Это обусловлено тем, что высокой проводимости слоев на основе ZnO можно достичь, добавляя легирующие

донорные примеси, а также за счет наличия собственных дефектов в виде кислородных вакансий [8, 9]. Однако для достижения максимальной электрической проводимости важно не уменьшение, а увеличение отношения парциальных давлений цинка и кислорода [10–12]. В [10] было показано, что одновременное магнетронное распыление керамической мишени ZnO:Ga и металлического Zn приводит к существенному росту электрической проводимости и кристаллического совершенства слоев. Высокая вероятность десорбции избыточного цинка при температурах выше 200°C исключает осаждение двухфазных систем ZnO–Zn [11, 13].

В настоящей работе получены слои ZnO:Ga при магнетронном распылении керамической мишени ZnO с 3 моль % Ga (ZnO:Ga) и композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn(20 мас. %) и изучено влияние температуры подложки на микроструктуру и функциональные свойства таких слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Осаждение слоев проводили на установке “Магнетрон” (Россия) с вращающимся держателем подложек барабанного типа и протяженным

распылительным магнетроном, расположенным вдоль оси барабана. Нагрев подложек осуществляли с помощью блока инфракрасного нагрева, установленного снаружи барабана, параллельно ее образующей. Скорость вращения барабана составляла 30 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки в момент ее прохождения над магнетроном 150 мм.

Распыляемые мишени размером $300 \times 76 \times 4$ мм были изготовлены методом искрового плазменного спекания [14]. В качестве исходных реагентов использовали порошки ZnO и Zn чистотой 99.95% и металлический галлий чистотой 99.999%. На первом этапе в прогреваемой шаровой мельнице расплавленный галлий в количестве 3 моль % равномерно распределяли по поверхности порошка ZnO, после чего в условиях повышенных влажности (~90%) и температуры проводили окисление галлия. Полученную оксидную порошокую смесь использовали для изготовления керамической (К) мишени ZnO:Ga(3 моль %). Для синтеза металлокерамической (МК) мишени ZnO:Ga(3 ат. %)–Zn(20 мас. %) к порошку фазы оксида добавляли порошок металлического цинка (20 мас. % металла), и полученная смесь подвергалась восьмичасовой механической обработке в шаровой мельнице в атмосфере инертного газа [15]. Плотность изготовленных мишеней составляла 99% от расчетной плотности для данного состава, их удельная проводимость ($\sigma > 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) допускала распыление в режиме постоянного тока.

Перед началом распыления мишеней рабочую камеру установки откачивали до остаточного давления 5×10^{-4} Па. Слои осаждали на стеклянные подложки (Corning 1737) размером $25 \times 76 \times 1.1$ мм и подложки из термически окисленного кремния размером $30 \times 10 \times 0.4$ мм. Распыление мишеней проводили в среде аргона при рабочем давлении 0.1 Па и плотности тока разряда 3 мА/см^2 . Длительность процесса осаждения составляла 60 мин. В данных условиях распыления и в отсутствие внешнего инфракрасного нагрева держателя подложки ее температура в ходе напыления слоя не поднималась выше 50°C . Таким образом были синтезированы тонкопленочные образцы четырех типов: два при температуре $T_{\text{подл}} = 50^\circ\text{C}$ (образцы К-50 и МК-50) и два при температуре $T_{\text{подл}} = 200^\circ\text{C}$ (образцы К-200 и МК-200). Образцы К-50 и К-200 были получены при распылении керамической мишени, а образцы МК-50 и МК-200 – металлокерамической.

Морфологию поверхности, толщину и химический состав слоев, выращенных на подложках окисленного кремния, определяли с использованием растрового электронного микроскопа Leo-1450 (Carl Zeiss), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDX INCA Energy-250, Oxford Instruments). Микроструктуру,

электрические и оптические характеристики исследовали на тонкопленочных образцах, осажденных на стеклянные подложки. Рентгеноструктурные исследования проводили на порошковом дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical) с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Электрическое сопротивление слоев измеряли стандартным четырехзондовым методом (ИУС-3, Россия), концентрацию и подвижность свободных носителей определяли методом Холла при комнатной температуре. Оптические спектры пропускания в диапазоне от 250 до 1650 нм регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, проводили сравнительные исследования слоев, осажденных при распылении традиционной керамической и металлокерамической мишеней при двух температурах подложек: 50 и 200°C . Очевидно, что в первом случае из-за низкой вероятности повторного испарения адатомов с растущей поверхности состав формируемого слоя будет близок к составу потока реагентов, образующегося при распылении мишени. Действительно, в случае часового распыления мишени МК в среде чистого аргона при 50°C на подложках формируются темные малопрозрачные слои толщиной 515 нм со средним коэффициентом оптического пропускания T в видимой области спектра (400–800 нм) менее 2%, в то время как слои, синтезированные в аналогичных условиях при распылении мишени К, имели толщину ~390 нм и существенно более высокое оптическое пропускание в видимом диапазоне ($T = 88.1\%$). Это свидетельствует о более высокой скорости осаждения слоев при распылении мишени МК и о том, что при 50°C избыточный цинк, образующийся при ее распылении, в значительной степени встраивается в растущие слои.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), в случае распыления мишени обоих типов при 50°C в формируемых слоях наблюдается структура, состоящая из расширяющихся сверху столбов (рис. 1а, 1б). Отличительной особенностью слоев, полученных при распылении мишени МК, является меньшая однородность структуры и размеров столбов. Исследования образцов методом рентгеновской дифракции показали, что оба слоя, напыленных при $T_{\text{подл}} = 50^\circ\text{C}$, представляют собой нанокристаллическую фазу ZnO со структурой вюрцита (рис. 2а). Как видно из рисунка, на дифрактограммах слоев К-50 и МК-50 доминирует широкий рефлекс 002 ZnO, что свидетельствует о текстуре с преимущественной ориентацией оси c нанокристаллитов ZnO перпендикулярно поверхности подложки, причем в слое, синтезированном при распылении

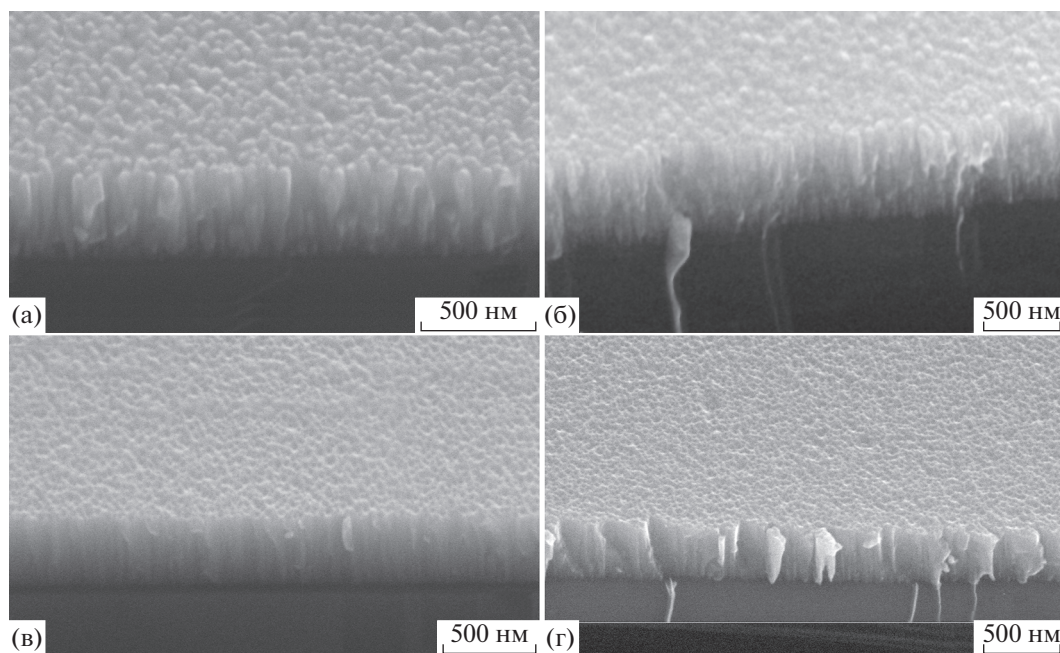


Рис. 1. РЭМ-изображения слоев, напыленных при 50 (а, б) и 200°C (в, г) с использованием мишеней К (а, в) и МК (б, г).

мишени К, текстура более выражена. Примечательно, что на дифрактограмме слоев МК-50 отсутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической фазе цинка. Избыточный цинк в данных слоях, по всей вероятности, находится в аморфном виде, а также частично внедрен в междоузлия кристаллической решетки ZnO. Согласно рентгенодифракционным данным (табл. 1), в условиях избытка цинка в потоке реагентов и его активного встраивания в растущий слой (слой МК-50), рефлекс 002 ZnO имеет меньшую интенсивность I_{002} , большую интегральную ширину β_{002} и сильно сдвинут в область меньших углов $2\theta_{002}$, что свидетельствует о формировании сильно разупорядоченной дефектной структуры нанокристаллической фазы ZnO с увеличенным параметром кристаллической решетки $c = 0.5260$ нм. Оценка вклада в уширение рефлексов, проведенная по методике Вильямсона–Холла [16] с использованием рефлексов 002 и 004 фазы ZnO, показала, что избыток цинка в потоке реагентов в случае низкотемпературного роста приводит к уменьшению среднего размера нанокристаллитов ZnO D_{002} и росту микроискажений $\Delta d/d$ внутри них.

Удельные сопротивления ρ слоев, синтезированных при 50°C при распылении мишеней обоих типов примерно равны и составляют $\sim 3 \times 10^{-3}$ Ом · см. Слой МК-50 характеризуется более высокой концентрацией свободных носителей заряда $n \approx 10^{21}$ см⁻³, что почти в два раза выше, чем в слоях, полученных при распылении керамической мишени К ($n = 5.1 \times 10^{20}$ см⁻³ для слоя К-50). Это обусловлено высокой концентрацией собствен-

ных дефектов донорного типа (межузельный цинк, вакансии кислорода) в слое МК-50, сформированном в условиях избыточного содержания цинка в потоке реагентов при относительно низких температурах. Однако высокая концентрация таких дефектов приводит к существенному снижению холловской подвижности носителей заряда в слоях, синтезированных из мишеней МК ($\mu = 2.2$ В · см² · с⁻¹) относительно их подвижности в слоях, синтезированных при распылении мишени К ($\mu = 3.8$ В · см² · с⁻¹).

Дальнейшие сравнительные исследования процессов роста слоев из керамической и металлокерамической мишеней показали, что снижение вероятности встраивания в растущий слой избыточного металлического компонента в потоке реагентов за счет увеличения температуры подложки существенно изменяет наблюдаемую картину. При увеличении температуры подложки до 200°C скорость роста слоя из мишени К уменьшается незначительно (толщина слоя К-200 составляла 380 нм), а в случае распыления мишени МК наблюдается существенное снижение скорости осаждения распыленного материала по сравнению со скоростью осаждения при 50°C (толщина слоя МК-200-0 была 390 нм). Оба слоя, синтезированных при 200°C в среде аргона, характеризуются средним коэффициентом оптического пропускания T в видимой области более 91%. Наблюдаемое уменьшение скорости роста и увеличение прозрачности с ростом температуры подложки в случае распыления мишени МК свидетельствует о том, что избыточный цинк, присутствующий в

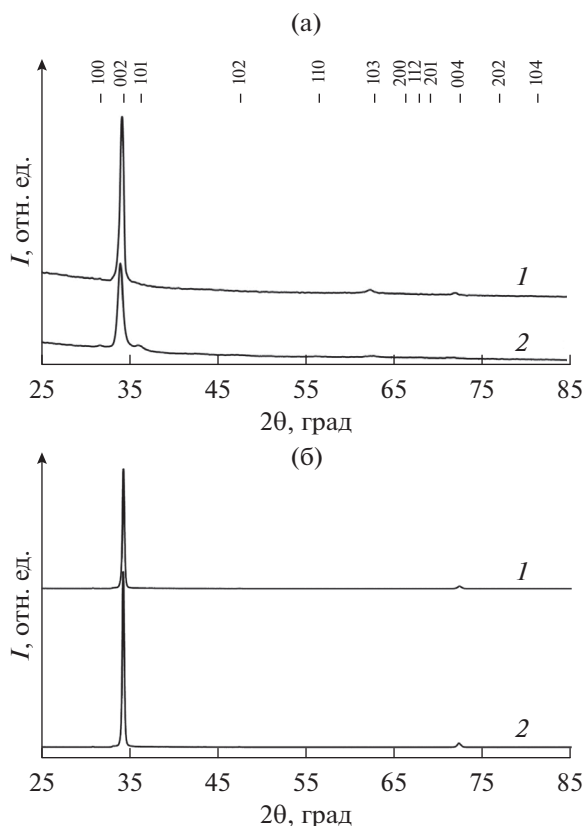


Рис. 2. Дифрактограммы слоев, напыленных с использованием мишеней К (1) и МК (2) при температуре подложки 50 (а) и 200°С (б).

потоке реагентов, при температуре подложки $T \geq 200^\circ\text{C}$ перестает встраиваться в растущий слой.

Исследования РЭМ показали, что увеличение температуры синтеза при распылении мишеней обоих типов приводит к уменьшению шероховатости поверхности и формированию плотных слоев, состоящих из плотно подогнанных столбов с поперечным размером ~ 50 нм (рис. 1в, 1г). Наблюдаемый температурный эффект согласуется со структурной зонной моделью Торнтонна [17]. Значительных морфологических различий между слоями МК-200 и К-200 не наблюдается. Исследование химического состава слоев методом

рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показало, что соотношение Ga/Zn в слоях МК-200-0 и К-200-0 равно 0.033, что близко к соотношению в исходной керамической мишени ZnO:Ga(3 ат. %).

Согласно рентгенодифракционным данным, увеличение температуры подложки до 200°C при распылении мишеней обоих типов приводит к повышению степени кристалличности слоев по сравнению с синтезом в отсутствие нагрева (рис. 2, табл. 1). На дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов 002 и 004 ZnO и подавление остальных рефлексов, уменьшение интегральной ширины доминирующих рефлексов и сдвиг их углового положения в сторону больших значений. В случае слоя МК-200 интенсивность рефлекса 002 ZnO заметно выше, а его интегральная ширина меньше, чем в случае образца К-200, что свидетельствует о формировании более совершенных слоев при наличии избыточных паров цинка у растущей поверхности (распыление мишени МК) и существенном снижении вероятности встраивания избыточного цинка в растущий слой (нагрев подложки $T \geq 200^\circ\text{C}$). Из представленных в табл. 1 данных можно видеть, что в результате синтеза в данных условиях слой МК-200 характеризуется большими по сравнению с К-200 средним размером D_{002} кристаллитов и величиной микроискажений $\Delta d/d$ кристаллической решетки ZnO.

Рентгеновские данные коррелируют с результатами измерения электрических характеристик слоев МК-200 и К-200. Удельные сопротивления слоев МК-200 и К-200 равны 3.7×10^{-4} и 4.9×10^{-4} Ом·см соответственно. Слой, синтезированный в условиях избытка металлического компонента в потоке реагентов, характеризуется более высокой концентрацией носителей и большей их подвижностью ($n = 11.8 \times 10^{20}$ см $^{-3}$ и $\mu = 14.3$ В·см 2 ·с $^{-1}$ для слоя МК-200, $n = 10.2 \times 10^{20}$ см $^{-3}$ и $\mu = 12.4$ В·см 2 ·с $^{-1}$ для слоя К-200). Таким образом, сравнительное исследование свойств слоев, осажденных при магнетронном распылении керамической и металлокерамической мишеней, показало, что наличие избыточного металлического компонента в потоке реагентов к подложке в условиях, препятству-

Таблица 1. Данные обработки дифрактограмм слоев

Слой	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	I_{002} , ипм.	$2\theta_{002}$, град	β_{002} , град	c , нм	D_{002} , нм	$\Delta d/d$, %
К-50	50	6920	34.25	0.43	0.5232	23	0.28
МК-50	50	3517	34.06	0.53	0.5260	17	0.49
К-200	200	327602	34.32	0.19	0.5221	80	0.18
МК-200	200	494724	34.30	0.18	0.5224	82	0.19

Примечание. I_{002} , $2\theta_{002}$, β_{002} – интенсивность, угловое положение и интегральная ширина рефлекса 002 ZnO, c – рассчитанный параметр кристаллической решетки, D_{002} – средний размер кристаллитов, $\Delta d/d$ – величина микроискажений кристаллической решетки.

ющих встраиванию избыточного металла в растущий слой, способствует улучшению функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка.

Ранее было показано, что наличие избыточного цинка в потоке реагентов приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на растущей поверхности, что способствует улучшению структуры пленок [11, 12, 18]. Механизм улучшения может быть связан с фактом того, что при избытке паров цинка резко увеличивается скорость испарения оксида цинка [19]. Можно предположить, что наблюдаемое улучшение структуры слоев происходит за счет многократных актов осаждения материала и его повторного испарения с поверхности роста, что положительно сказывается на подвижности и времени миграции адатомов на поверхности роста. Рост структурного совершенства приводит к снижению потенциальных барьеров на границах зерен и, как следствие, к увеличению холловской подвижности носителей заряда в слоях. Рост концентрации носителей заряда в слоях МК-200 может быть связан как с ростом концентрации собственных донорных центров, обусловленных дефицитом кислорода, так и ростом степени ионизации примеси, обусловленным увеличением подвижности адатомов на поверхности роста. Рост миграционной способности адатомов на растущей поверхности способствует более эффективному встраиванию атомов галлия в катионные узлы кристаллической решетки оксида цинка ($\text{Ga}_{\text{Zn}} + e^-$).

ВЫВОДЫ

Сравнительные исследования процессов роста, микроструктуры, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих слоев на основе ZnO, полученных методом магнетронного распыления традиционной керамической мишени ZnO:Ga и металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn, показали следующее. Магнетронное распыление металлокерамической мишени обеспечивает поток реагентов к подложке с избыточным содержанием цинка. Наличие избыточного цинка в потоке реагентов и создание условий, препятствующих его активному встраиванию в растущий слой, способствуют улучшению структурных и функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев ZnO:Ga.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках Государственных заданий ДФИЦ РАН и ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк, 20-02-00373а) с использованием оборудования ДФИЦ РАН и ЦКП ФНИЦ “Кри-

сталлография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ellmer K.* // Nature Photon. 2012. V. 6. P. 809. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>
2. *Liu C.Y., He F., Zhang Y.F. et al.* // Mater. Technol. 2015. V. 30. № 4. P. 249. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000001>
3. *Kang S.-J., Shin H.-H., Yoon Y.-S.* // J. Korean Phys. Soc. 2007. V. 51. № 1. P. 183.
4. *Fairose S., Ernest S., Daniel S.* // Sens. Imaging. 2018. V. 19. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11220-017-0184-5>
5. *Kim S., Jeon J., Kim H.W. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 12. P. 1194.
6. *Osada M., Sakemi T., Yamamoto T.* // Thin Solid Films. 2006. V. 494. P. 38.
7. *Iwata K., Sakemi T., Yanada A. et al.* // Thin Solid Films. 2003. V. 445. P. 274.
8. *Afre R.A., Sharma N., Sharon M. et al.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 79.
9. *Hu Y.M., Li J.Y., Chen N.Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 8. P. 085302. <https://doi.org/10.1063/1.4977104>
10. *Abduev A.K., Asvarov A.S., Akhmedov A.K. et al.* // Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry / Ed. Nickel N.H., Terukov E. Dordrecht: Springer, 2005. P. 194.
11. *Abduev A.K., Akhmedov A.K., Asvarov A.S.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. P. 618. <https://doi.org/10.1134/S1063785014070153>
12. *Zhou L.Q., Dubey M., Simões R. et al.* // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. P. 682. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3529-z>
13. *Song P.K., Watanabe M., Kon M. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 411. P. 82.
14. *Asvarov A.S., Muslimov A.E., Akhmedov A.K. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2019. V. 62. P. 726. <https://doi.org/10.1134/S0020441219050038>
15. *Asvarov A.S., Akhmedov A.K., Abduev A.K. et al.* // Crystallogr. Rep. 2017. V. 62. P. 144. <https://doi.org/10.1134/S1063774517010059>
16. *Bhardwaj R., Bharti A., Singh J.P. et al.* // Heliyon. 2018. V. 4. № 4. P. e00594. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>
17. *Thornton J.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. V. 11. № 4. P. 666. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
18. *Abduev A.K., Asvarov A.S., Akhmedov A.K. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. P. 1016. <https://doi.org/10.1134/S1063785017110153>
19. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

ZnO-Based Transparent Conductive Layers Deposited by Magnetron Sputtering of a Composite Cermet Target ZnO:Ga–Zn: Part 1

A. Kh. Abduev¹, A. K. Akhmedov¹, A. Sh. Asvarov^{1, 2, *}, A. E. Muslimov², V. M. Kanevsky²

¹*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367015 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: abil-as@list.ru*

Comparative deposition of ZnO:Ga films has been carried out by dc magnetron sputtering of a ceramic ZnO:Ga(3 mol %) target and a composite cermet target ZnO:Ga(3 mol %)–Zn(20 wt %) at a substrate temperature of 50 and 200°C. A study of the formation processes, structure, and functional characteristics of films deposited by sputtering targets of both types in an Ar atmosphere shows that an increase in the zinc content in the reagent flow upon heating the substrate to 200°C improves the structural perfection and conductivity of the films while maintaining a high optical transmittance.

Keywords: ZnO, film, transparent electrode, magnetron sputtering, target, ceramics, cermet, structure, conductivity, transmittance.