

FIZICĂ ȘI INGINERIE

OBȚINEREA STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnO CU CONDUCTIBILITATE ÎNALTĂ PRIN PULVERIZARE MAGNETRON A ȚINTELOR PREPARATE ÎN VAPORI HALOGENICI

Dumitru RUSNAC

Peliculele subțiri de ZnO sunt pe larg utilizate la producerea celulelor fotovoltaice, senzorilor de gaz, dispozitivelor LED și transformatoarelor piezoelectrice. Metoda de pulverizare magnetron DC este una din cele mai simple metode de depunere a peliculelor subțiri de ZnO. Cu toate acestea, eficacitatea metodei se bazează pe prezența țintelor ceramice cu conductibilitate înaltă, omogen dopate cu impurități de Al_2O_3 . Neajunsul metodelor clasice de sinterizare a țintelor ZnO constă în necesitatea utilizării tehnologiilor de presare la presiuni înalte, temperaturi foarte ridicate de sinterizare (1400°C) și nanopulberii de dopaj costisitoare, precum și micșorarea diametrului ceramicii în procesul de sinterizare până la 20%.

S-a stabilit că țintele obținute prin sinterizarea în aer se caracterizează prin rezistență și conductibilitate scăzută ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) (Fig. 1(a)); descărcarea magnetron a acestor ținte este instabilă. Sinterizarea țintelor într-un mediu CO sau C se caracterizează printr-un efect puternic de lipire pe pereții camerei de creștere și distrugerea parțială a țintelor în procesul de răcire.

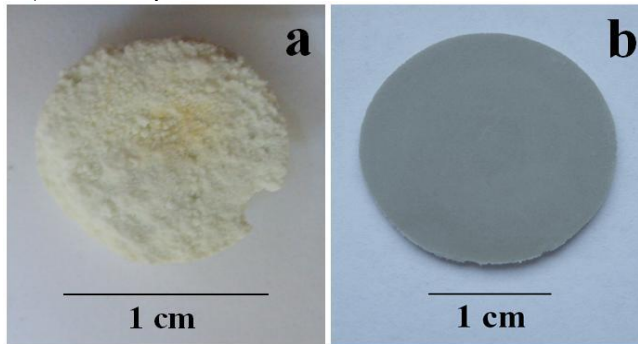


Fig. 1. Țintele de ZnO sinterizate în aer (a) și în atmosferă de $\text{HCl} + \text{H}_2 + \text{C}$ (b)

A fost determinat că prezența HCl în mediul de sinterizare a țintei reduce efectul de lipire, permite obținerea țintelor cu o duritate și densitate înaltă, cu conductibilitate ridicată, atingând $0,5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, la temperatura de sinterizare de 1100°C și presiunea vaporilor de HCl (HCl°) fiind de cel puțin 2 atm. Reducerea efectului de lipire a fost depistată anterior pe parcursul elaborării tehnologice de obținere a monocristalelor de ZnO:HCl. Conductibilitatea țintei este condiționată de impuritatea donoară de clor cu concentrația de ordinul 10^{19} cm^{-3} ($\text{HCl}^\circ = 2 \text{ atm}$). Agentul de transport $\text{HCl} + \text{H}_2 + \text{C}$ utilizat este un agent chimic activ și interacționează eficient nu numai cu ZnO, dar și cu mulți alți oxizi care pot fi adăugați ca material dopant. Acesta permite o bună dizolvare a oxizilor în ținta ZnO și obținerea unei omogenități mai mari a acestor ținte (Fig.1(b))[1].

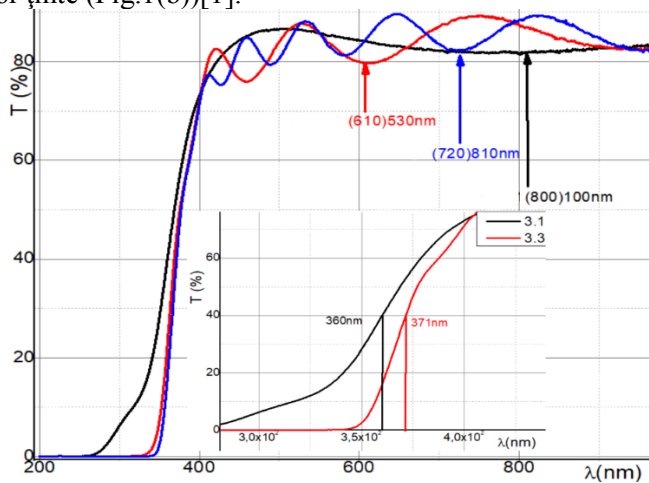


Fig.2. Transmitanța spectrală a probelor ZnO:Al. În inserație este evidențiată transmittanța probelor la diferite concentrații a purtătorilor de sarcină ($3,1:n= 4,52\text{E}+20 \text{ cm}^{-3}$; $3,3:n=1,40\text{E}+20 \text{ cm}^{-3}$)

O serie de probe ZnO:Cl și ZnO:Cl:Al s-au depus prin pulverizare magnetron pe sticlă la diferitele puteri ale curentului camerei de descărcare (10-30 mA). Toate probele au fost împărțite în două părți, jumătate din toate probele tăiate au fost tratate termic în vid. Mai întâi,

s-au măsurat spectrele de transmitanță ale probelor tratate termic, așa cum este reprezentat în Fig. 2. Spectrele obținute sunt tipice pentru oxidul de zinc. Pentru probele obținute la un curent de 20-30 mA, se observă o scădere bruscă a spectrului de transmitanță la o lungime de undă de 340 nm.

Absorbția optică care provoacă acest declin este, de obicei, atribuită autoabsorbției ZnO. Energia corespunzătoare spectrului de transmisie este de $1240/\lambda(\text{nm}) \approx 3,6\text{eV}$. În același timp, lărgimea benzii interzise a ZnO ușor dopat este de 3,3 eV [2]. Creșterea observată a decalajului de bandă obținută prin măsurători optice poate fi atribuită efectului Burstein-Moss: în semiconductori puternic dopați, nivelul Fermi se ridică adânc în banda de conducție, tranzițiile optice din banda de valență se pot termina numai deasupra nivelului de energie Fermi, ceea ce determină o creștere aparentă a lărimii zonei interzise (Fig. 2, inserație).

Dependența rezistenței specifice a peliculelor ZnO:Cl:Al de temperatura suportului, în intervalul 50-420°C, este prezentată în Fig.3.(a) pentru peliculele până și după tratarea termică în vid la temperatura de 420°C. Mărirea temperaturii de creștere considerabil micșorează rezistența peliculelor obținute. Cu toate acestea, influența tratării termice complementare în vid slăbește odată cu creșterea temperaturii. În așa mod, în cele mai conductibile pelicule obținute la temperatura de 420°C, este atinsă valoarea $\rho - 7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Majorarea conductibilității peliculelor cu creșterea temperaturii de depunere este atribuită majorării concentrației purtătorilor de sarcină liberă ce ating valoarea $1,9 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ (Fig.3(b)). Temperatura suportului nu influențează esențial asupra mobilității purtătorilor de sarcină în banda de conducție, ce ating valori cuprinse în intervalul 5-7 cm^2/Vs .

Comparând rezultatele obținute, s-a observat că peliculele ZnO cu diferite nivele de dopare obținute prin depunerea la temperaturi mai mici de 50°C posedă o conductibilitate scăzută. Tratarea termică a probelor de ZnO în vid este necesar pentru a reduce rezistența acestora (Fig. 3(a)). Tabelul rezumă pentru comparație principalii parametri electrici din straturile cele mai conductive de ZnO depuse prin pulverizare magnetron pe sticlă și dopate cu impurități de galiu și aluminiu. În același timp, a fost obținută una dintre cele mai mari

concentrații de purtători de sarcină ($1,9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Această realizare poate fi comparată cu dopajul simultan cu impuritățile Al și Cl. Într-o lucrare recentă [3], s-a arătat că impuritățile cu halogen favorizează introducerea impurităților de bază Al/Ga în nodurile rețelei cristaline de Zn, crescând astfel concentrația donatorilor și a purtătorilor de sarcină liberi de două ori.

Tabel

Parametrii de bază a peliculelor subțiri de ZnO:Ga, ZnO:Al, ZnO:Cl:Al

	$\rho, 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$n, 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$\mu, \text{cm}^2/\text{Vs}$
ZnO:Ga [4]	4	13	14
ZnO:Al [3]	3	10	22
ZnO:Cl:Al	7	19	5

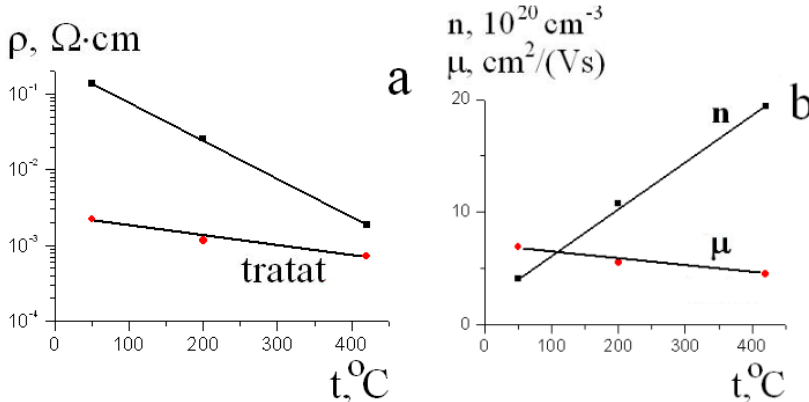


Fig.3 (a) Dependența rezistenței specifice a peliculelor subțiri ZnO:Cl:Al de temperatura de depunere, până și după tratarea termică în vid;
(b) Dependența concentrației purtătorilor de sarcină și mobilitatea lor în straturile subțiri ZnO:Cl:Al tratate de temperatura de depunere

Concluzii

A fost elaborată o nouă tehnologie de sinterizare a țintelor de ZnO în vapori HCl, HCl+H₂, HCl+H₂+C. Țintele ZnO:HCl:Al au fost obținute prin sinterizarea pulberii de ZnO + 2 mol% Al₂O₃ folosind vapori de HCl cu presiunea de 2 atm, la temperatura de 1100°C.

A fost obținută o serie de straturi subțiri de ZnO:Cl și ZnO:Al:Cl prin pulverizare magnetron, pentru densitatea curentului de descărcare cuprins în intervalul (10-40 mA) și la diferite temperaturi (50-400°C). Au fost cercetate proprietățile electrice ale straturilor de ZnO:Al obținute (conductibilitatea, efectul Hall, concentrația purtătorilor de sarcină și mobilitatea lor) până la și după tratarea termică în vid. A fost stabilit că tratarea termică mărește conductibilitatea straturilor subțiri cu două ordine de mărime, până la $\rho=0,02 \Omega\cdot\text{cm}$. Majorarea temperaturii de creștere mărește considerabil conductibilitatea straturilor subțiri, în bază majorării eficacității încorporării donatorilor în rețeaua cristalină a ZnO, și mărește concentrația purtătorilor de sarcină până la valoarea $1,9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Referințe:

1. RUSNAC, D. *Obținerea straturilor subțiri de ZnO cu conductibilitate înaltă prin pulverizare magnetron a țintelor preparate în vapori halogenici* / Teză de master. Chișinău (2019).
2. COLIBABA, G.V., AVDONIN, A., SHTEPLIUK, I., CARAMAN, M., DOMAGAŁA, J., INCULET, I. Effects of Impurity Band in Heavily Doped ZnO:HCl. In: *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2019, vol.553, pp. 174-181.
3. WANG, W.W., DIAO, X.G., WANG, Z., YANG, M., WANG, T.M., WU, Z. Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F codoped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. In: *Applied Surface Science*, 2005, vol.491, p.54.
4. АБДУЕВ, А.Х., АХМЕДОВ, А.К., АСВАРОВ, А.Ш., АБДУЛЛАЕВ, А.А., СУЛЬЯНОВ, С.Н. Влияние температуры роста на свойства прозрачных проводящих пленок ZnO, легированных галлием. В: *Физика и техника полупроводников*, 2010, т. 44, сс. 34-38.

Recomandat
Gleb COLIBABA, dr., conf.-cercet.