

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

Dumitru RUSNAC, Vladimir FEDOROV, Gleb COLIBABA
CZU: 539.231 rusnacdumitru7@gmail.com

Straturile 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 straturilor de ZnO. Cu toate acestea, eficacitatea acestei metode se bazează pe prezența țințelor ceramice cu conductibilitate înaltă, despre care s-a vorbit mai sus și pe acei parametri ce țin de perfecționarea metodei de sinterizare a țințelor dopate cu Ga și Cl.

A fost optimizată tehnologia de obținere a țințelor și, în cele din urmă, a straturilor de ZnO transparente și conductive. Țințele de ZnO au fost obținute în fiole de cuarț vacuumate la presiunea de până la 10^{-4} torr. Pulberile de ZnO au fost sinterizate în diferite medii: aer, CO, C, vapori de ZnCl₂, HCl, HCl+H₂, HCl+C, HCl+H₂+C. A fost determinat că, cel mai efectiv este de a folosi HCl, ceea ce ne permite să obținem țințe ceramice cu o duritate înaltă (2 Gpa) și densitatea înaltă (90-95% din calculele teoretice), la temperaturi comparativ scăzute (900-1100°C).

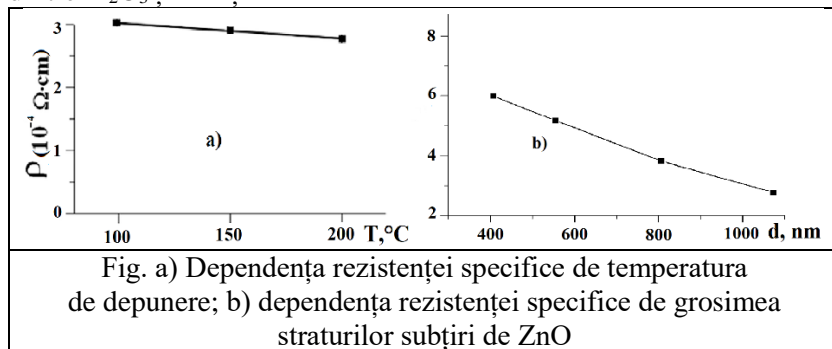
Procedura de sinterizare a țințelor de ZnO pe baza reacțiilor chimice de transport include în sine următoarele etape: încărcarea pulberii de ZnO pe fundul planar al camerei de sinterizare; amplasarea deasupra pulberii de ZnO a unei plăci planare cu scopul obținerii a unei grosimi; presarea pulberilor fiind exclusă; vacuumarea camerei de sinterizare și introducerea în ea a agenților de transport; instalarea camerei de sinterizare în cuptor la temperatura camerei și încălzirea ulterioară a lui; tratarea termică în intervalul 900-1100°C.

A fost obținută o serie de probe ceramice de ZnO dopate cu oxizii Al, Ga și In sinterizați prin transportul de vapori chimici folosind HCl ca agent chimic de transport. S-a cercetat influența tipului și

ȘTIINȚE ALE NATURII ȘI EXACTE

Fizică și inginerie

concentrației impurității, a condițiilor de sinterizare asupra omogenității ceramicii, a conductivității sale electrice, a concentrației purtătorilor de sarcină și a mobilității acestora. Ceramica de cea mai înaltă calitate a fost obținută folosind Ga_2O_3 ca aditiv de aliere. Limita de solubilitate a Ga_2O_3 a fost estimată la aproximativ 3 mol%; la o concentrație mai mare de impuritate, se observă o parte ridicată de spinel ZnGa_2O_4 . Cea mai conductivă ceramică a fost obținută la o concentrație de $\text{Ga}_2\text{O}_3 = 3$ mol%, $\rho = 1.46 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $n = 5.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. S-a constatat că conductibilitatea extrem de ridicată a unor astfel de ceramice rămâne aceeași chiar și tratarea termică la o temperatură de 600°C , cu toate acestea, la un nivel de dopaj mai ridicat, conductibilitatea electrică scade din cauza precipitatelor spinelului. Legarea ceramicii ZnO cu oxid de Al este mai puțin eficientă datorită interacțiunii slabe a HCl cu Al_2O_3 . O mare parte din Al_2O_3 rămâne în formă nedizolvată, ρ ceramicii de ZnO:Al $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Sinterizarea ceramicii de ZnO:In₂O₃:HCl este limitată de specificul interacțiunii dintre In₂O₃ și cuarț.



A fost cercetată detaliat dependența diferiților factori asupra proprietăților de conducție a straturilor subțiri de ZnO (Fig. a, b). S-a cercetat influența tipului și concentrației impurității în țintă, durata sputtering-ului, puterea de descărcare, presiunea gazului de lucru, presiunea reziduală a gazului și temperatura substratului (100 - 250°C) asupra vitezei de creștere a straturilor de ZnO, transmiterea acestora într-o gamă largă de lungimi de undă (300 - 1100 nm), rezistivitatea,

concentrația purtătorilor de curent și mobilitatea lor. A fost stabilit că cei mai puternici factori care determină conductivitatea straturilor sunt grosimea stratului subțire și rata de depunere. Cele mai conductive straturi au fost obținute la o concentrație maximă de impuritate (3 mol%), iar la cele mai mari rate de creștere și temperatura substratului: pentru straturile ZnO:Ga, s-a atins valorarea rezistenței specific de $2.6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, și rezistența la suprafață $3 \Omega/\text{sq}$ având o grosime de 800 nm, care este în rând cu cele mai bune analogii din lume.

Tabel

Avantajele ceramicii și a straturilor obținute

Nr.	Țintelor ceramice	Straturilor subțiri de ZnO
1	Temperaturi scăzute de sinterizare 900- 1100°C	Doparea cu Ga la 100°C este la fel de eficientă ca și la 250°C
2	Păstrarea a 99% din diametrul inițial	Rezistența specifică este de $2.6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
3	80% din duritatea cristalului singular	Concentrația purtătorilor de sarcină - 10^{21} cm^{-3}
4	Obținerea a 95% din densitatea ZnO	
5	Evitarea procesului de presare a pulberii	Mobilitatea ridicată - $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
6	Posibilitatea resinterizării	Rezistență mare la suprafață – $3 \Omega/\text{sq}$
7	Limită ridicată de solubilitate de 3 mol%	

Concluzii:

- Pulberea mixtă de ZnO+Ga₂O₃ a fost sinterizată mai eficient cu ajutorul agentului de transport chimic HCl.
- HCl-ul mărește rata de solubilitate a Ga₂O₃ cu 7 ordine ca mărime.
- A fost optimizată tehnologia de sinterizare și resinterizare pentru diferite concentrații de Ga și Cl, și a fost găsită limita de solubilitate (3 mol%).
- Concentrația sporită de Ga (6 at.%) duce la un nivel ridicat de dopare a straturilor subțiri de ZnO.
- Impuritatea de Cl îmbunătățește încorporarea Ga chiar și la

temperaturi mici de creștere (100°C), crescând transparența, concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină.

Referințe:

1. COLIBABA, G.V. Sintering highly conductive ZnO:HCl ceramics by means of chemical vapor transport reactions. In: *Ceramics International*, 2019, no. 45 (13), pp. 15843-15848.
2. COLIBABA, G.V., RUSNAC, D., FEDOROV, V., PETRENKO, P., MONAICO, E.V. Low-temperature sintering of highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics by means of chemical vapor transport. In: *Journal of the European Ceramic Society*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.002>.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Programului de Stat 20.80009.5007.16.