

На правах рукописи

Ахмедов Ахмед Кадиевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ
МИШЕНЕЙ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Махачкала – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук»

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник **Абдуев Аслан Хаджимуратович.**

Официальные оппоненты:

Высикайло Филипп Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, Акционерное общество "Московский радиотехнический институт Российской академии наук", ведущий научный сотрудник

Палчаев Даир Каирович – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет», профессор кафедры физики твердого тела.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук (ФГБУН ИПЛИТ РАН), г. Шатура

Защита состоится 09 июня 2016 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета, <http://kbsu.ru>.

Автореферат разослан 06 мая 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д. 212. 076. 02



Ахкубеков А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Прозрачные проводящие слои, т.н. слои TCO (Transparent Conducting Oxide) на основе широкозонных оксидных материалов, характеризующиеся высоким оптическим пропусканием в видимом диапазоне спектра и высокой электрической проводимостью, являются важными функциональными элементами различных оптоэлектронных систем.

В настоящее время основным материалом для формирования слоев TCO является твердый раствор оксидов индия и олова, т.н. ITO (Indium tin oxide). Однако высокая стоимость и ограниченные объемы добычи индия делают актуальным поиск новых альтернативных материалов TCO.

Одним из наиболее перспективных материалов TCO является оксид цинка, легированный элементами III группы периодической системы элементов. Благодаря высоким электрическим и оптическим характеристикам, а также высокой коммерческой привлекательности, прозрачные проводящие слои ZnO:Al (AZO) и ZnO:Ga (GZO) уже получили широкое применение преобразователях солнечной энергии.

Среди всего многообразия методов синтеза слоев TCO наибольшее распространение получил метод магнетронного распыления. Структура и характеристики магнетронных слоев в значительной степени определяются составом и стехиометрией распыляемых мишеней. Поэтому для разработки новых материалов и технологий синтеза слоев TCO на основе оксида цинка становится актуальным проведение комплексных исследований по двум взаимосвязанным направлениям:

1. Исследование процессов формирования, структуры и свойств мишеней ZnO с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси.
2. Исследование влияния состава и стехиометрии мишеней на структуру, электрические и оптические свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, синтезированных в широком диапазоне температур подложек.

Основные характеристики слоев TCO на основе ZnO остаются практически неизменными в течение последних двадцати лет. Дальнейшее улучшение характеристик поликристаллических слоев на основе ZnO может быть достигнуто путем совершенствования их кристаллической структуры.

Известно, что кристаллическое совершенство слоев зависит от подвижности осаждаемых атомов на поверхности роста и растет с ростом температуры синтеза. Однако для ряда приложений существуют технологические ограничения по температуре синтеза.

В связи с этим, актуальной научной задачей представляется изучение возможности магнетронного синтеза совершенных слоев ZnO при относительно

низких температурах, в квазиравновесных условиях.

Возможным способом решения этой задачи представляется осаждение слоев через промежуточные легкоплавкие нестехиометрические фазы.

Цель работы

Установление характера влияния состава и стехиометрии распыляемых мишеней, а также условий синтеза на процессы формирования, структуру и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка. Разработка новых материалов и технологий для низкотемпературного магнетронного синтеза прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка в условиях, близких к равновесным.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие взаимосвязанные задачи:

1. Исследование процессов спекания и свойств мишеней AZO и GZO с различным уровнем содержания легирующей примеси.
2. Исследование структуры, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, синтезированных методом dc магнетронного распыления мишеней с различным составом и уровнем содержания легирующей примеси, в широком интервале температур подложек.
3. Исследование влияния соотношения Zn/O_2 в составе потока реагентов на структуру и характеристики слоев оксида цинка.
4. Исследование процессов трансформации фазового состава и структуры порошковых систем оксид – металл при механохимической активации в инертной атмосфере.
5. Разработка технологии формирования двухфазных композитных мишеней GZO - Zn и GZO - C с заданным соотношением фаз.

Научная новизна

1. Установлено, что процесс низкотемпературного спекания керамики ZnO обусловлен термодесорбцией кислорода с поверхности частиц, при температуре выше 200 °C и формированием на МЗГ (межзеренных границах) легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей увеличение скорости диффузии компонентов.
2. Показано, что внесение примеси на уровне, превышающем уровень ее предельной растворимости в ZnO, приводит к формированию на МЗГ барьерной фазы высокотемпературной шпинели $ZnMe_2O_4$, препятствующей диффузии компонентов.
3. Установлено, что рост интенсивности рефлекса (002)ZnO в слоях AZO и GZO сопровождается снижением их удельного сопротивления. Показано, что с ростом температуры синтеза слоев AZO и GZO максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления достигаются при

меньших уровнях легирования. Оптимальное содержание Ga, для слоев GZO, синтезированных при температуре подложек $T_{\text{п}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, составляет 6 ат. %, а при $T_{\text{п}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3 ат. %.

4. Впервые методом механохимической активации порошковых смесей ZnO - Zn в инертной атмосфере получены наноструктурированные композитные частицы, состоящие из кристаллического ядра ZnO, с характерными размерами $15 \div 20$ нм и аморфной цинковой оболочки.
5. Установлено, что увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре $T_{\text{п}} \geq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличивает длину миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и способствует улучшению кристаллической структуры и электрической проводимости слоев. Разработана качественная модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.
6. Разработаны новые композитные мишени GZO - Zn и GZO - C для магнетронного синтеза слоев из потоков реагентов с заданным соотношением Zn/O₂.

Практическая значимость работы

На основании полученных результатов разработаны и запатентованы в России и за рубежом новые материалы и технологии синтеза мишеней и прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка.

1. Разработаны и внедрены в производство на предприятии ОАО «Полема» (г. Тула, УК «Промышленно-металлургический холдинг») патентно-чистые технологии синтеза керамических мишеней TCO на основе оксида цинка для магнетронного формирования прозрачных электродов систем отображения информации и преобразователей солнечной энергии.
2. Разработаны и запатентованы технологии синтеза композитных металлокерамических мишеней на основе оксида цинка. Наноцентром «Дубна», совместно с Центром трансфера технологий РАН и РОСНАНО, учреждено предприятие ООО «Таргет Лабс» по производству композитных трубчатых мишеней для магнетронного формирования низкоэмиссионных покрытий архитектурного стекла.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Низкотемпературное спекание керамики ZnO обусловлено термодесорбцией кислорода и формированием на поверхности зерен легкоплавкой фазы ZnO_{1-x}.
2. С ростом температуры синтеза слоев AZO и GZO максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления достигаются при меньших уровнях легирования.
3. Механохимическая активация порошковых смесей ZnO – Zn в инертной атмосфере приводит к формированию наночастиц с размерами $15 \div 20$ нм, состоящих из кристаллического ядра ZnO и аморфной цинковой оболочки.

4. Увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре подложек $T_n \geq 200$ °С приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и подавлению формирования столбчатых структур.
5. Композитные мишени ZnO:Ga – Zn и ZnO:Ga – C, обеспечивающие магнетронный синтез прозрачных проводящих слоев из потока реагентов с заданным соотношением цинка и кислорода.

Личное участие автора.

Все представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором или при его равноправном участии.

Апробация работы.

Основные результаты докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях:

- II-Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 3-5 июля, 2000 г.;
- V-Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 20 – 27 июня, 2004 г.;
- Международном семинаре НАТО «ZnO as material for micro- and optoelectronic application», Санкт-Петербург, 23 – 25 июня, 2004 г.;
- 13-Международной конференции «II-VI Compounds», Корея, Jeju, 10 -14 сентября, 2007 г.;
- 27-Международной конференции «International Display Manufacturing», Москва, 18-20 сентября, 2007 г.;
- 5-Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии производству 2008», Москва, 2009 г.;
- III-Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH-2010, Москва, 1 – 3 ноября, 2010 г.;
- IV-Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH-2011, Москва, 26 -28 октября, 2011 г.;
- VIII-Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2 -5 июля, 2012 г.;
- IX-Всероссийской научной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 11 – 14 ноября, 2013 г.;
- 12-Российско – Китайском симпозиуме «Advanced Materials and Technologies» Kunming, Китай, 19 – 22 ноября, 2013 г.;
- VIII-Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технологии», Москва, 17 – 18 апреля, 2013 г.;
- IX-Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника материалы и технология», Москва, 15 – 17 апреля, 2014 г.

Публикации.

Основные материалы, представленные в диссертационной работе, изложены в [1-20]. На результаты работ получено 5 патентов Российской Федерации.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Материал изложен на 163 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц и 54 рисунка. Список цитируемой литературы включает 200 наименования.

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели, задачи, научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, дано краткое содержание работы по главам.

В главе 1 проанализированы и обобщены литературные (в том числе и патентные) данные о методах и механизмах формирования прозрачных проводящих слоев на основе ZnO, о перспективных направлениях поиска альтернативных материалов. Принимая во внимание большую значимость магнетронных методов синтеза слоев TCO, детально изучены данные по методам синтеза керамических мишеней для магнетронного распыления. Приведенные данные дают основание рассматривать слои TCO на основе оксида цинка в качестве перспективной альтернативы слоям ITO.

В главе 2 приведены результаты исследования процессов спекания компактированных порошковых систем на основе оксида цинка с различным составом и уровнем содержания легирующих компонентов, а также технологии синтеза мишеней для магнетронного формирования слоев TCO. Далее приведены основные результаты выполненных исследований.

Синтез керамики ZnO. Процесс спекания керамики оксида цинка с его высокой склонностью к отклонению от стехиометрии, имеет существенные

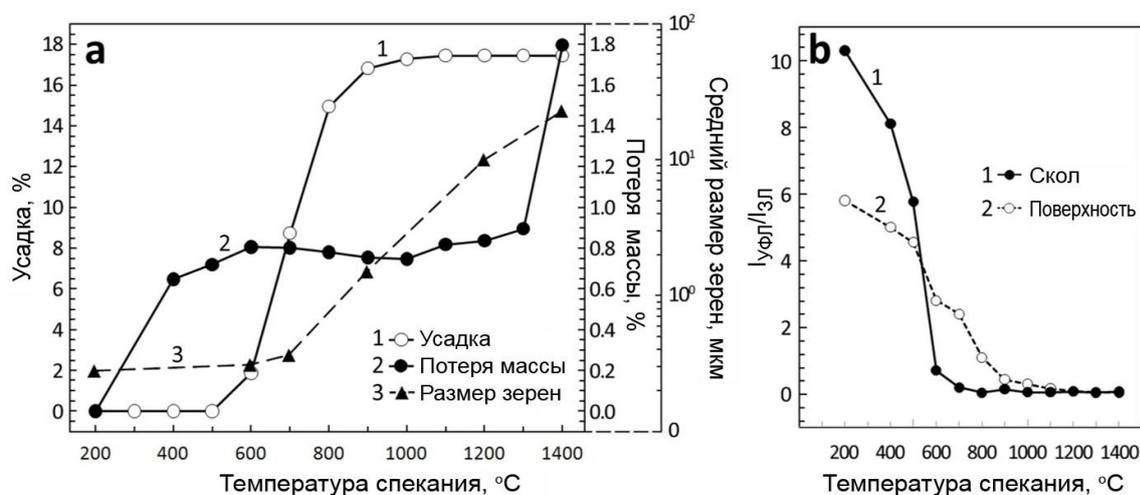


Рис.1. Изменение усадки, потери массы и размера зерен (а) и отношения интенсивности УФЛ/ЗЛ поверхности и скола образцов ZnO (б), в зависимости от температуры спекания.

индивидуальные особенности. Для выяснения механизма формирования керамики при спекании в открытой атмосфере компактированных порошков нелегированного оксида цинка были установлены зависимости усадки, потери массы и роста размеров зерен керамики от температуры синтеза (Рис. 1а).

Известно, что присутствие широкой «зеленой» полосы ($h\nu = 2,4$ эВ) в спектре фотолюминесценции оксида цинка свидетельствует о наличии в кристаллической решетке ZnO кислородных вакансий V_O . Поэтому для изучения процессов десорбции кислорода с поверхности зерен в процессе спекания было исследовано изменение соотношения интенсивностей ультрафиолетового краевого излучения (УФЛ, $\lambda = 380$ нм) и полосы «зеленой» люминесценции (ЗФЛ, $\lambda = 520$ нм). Зависимость отношения интенсивностей УФЛ/ЗФЛ от температуры спекания для поверхности и сколов образцов приведена на рис. 1б.

Для выяснения механизма формирования собственных дефектов в процессе спекания была исследована зависимость сопротивления керамики

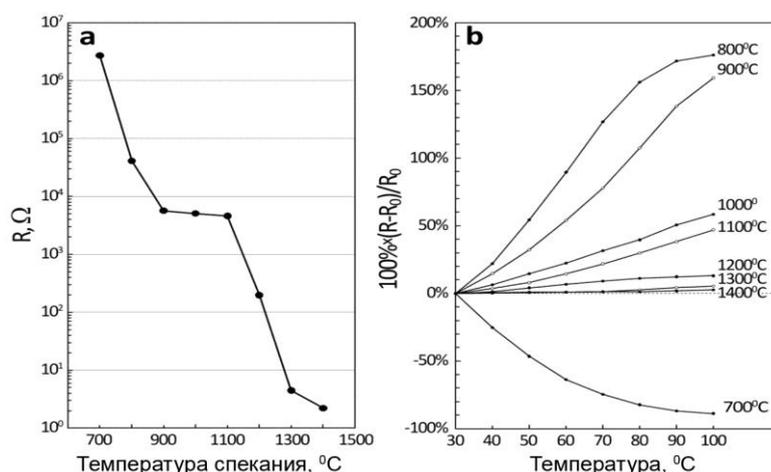


Рис. 2. Электрическое сопротивление (а) и температурная зависимость сопротивления (б) образцов керамики ZnO, синтезированных при различной температуре.

нелегированного ZnO от температуры спекания (Рис. 2а).

Температурная зависимость сопротивления образцов керамики ZnO, синтезированных при различной температуре приведена на рис. 2б.

Анализ полученных данных позволяет выдвинуть следующую модель спекания керамики нелегированного ZnO:

1. С ростом температуры спекания, в результате термодесорбции кислорода, на поверхности зерен ZnO формируются кислородные вакансии.
2. В квазизамкнутых порах в объеме прессовки устанавливается равновесное для данной температуры давление паров цинка и кислорода.
3. Между порами и окружающей средой возникает градиент концентрации паров цинка и кислорода.
4. Различие в коэффициентах диффузии кислорода и паров цинка приводит к увеличению дефицита кислорода в объеме прессовки.
5. Значительный дефицит кислорода приводит к формированию на поверхности зерен нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} с относительно низкой температурой плавления.

6. Дальнейшее спекание протекает с участием поверхностной жидкой фазы, снижающей температуру спекания.

Синтез керамики ZnO:Al (AZO).

Исследовано влияние содержания алюминия на структуру и фазовый состав керамики AZO. Данные рентгенофазового анализа образцов керамики с содержанием алюминия от 1 до 10 ат. % приведены на рис. 3.

Можно видеть, что при уровнях легирования, превышающих уровень предельной растворимости алюминия в оксиде цинка (≈ 1 ат. %), появляются первые признаки зарождения фазы шпинели $ZnAl_2O_4$. Выполненные исследования показывают, что формирование на межзеренных границах фазы $ZnAl_2O_4$ приводит к подавлению роста зерен и снижению

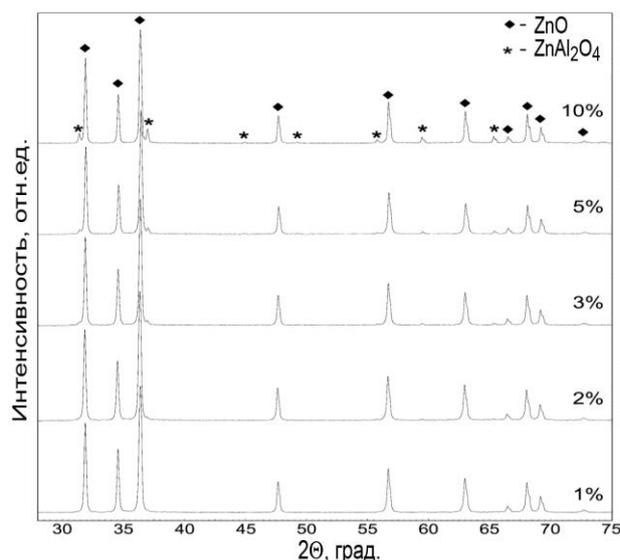


Рис. 3. Дифрактограммы керамик AZO с различным уровнем легирования.

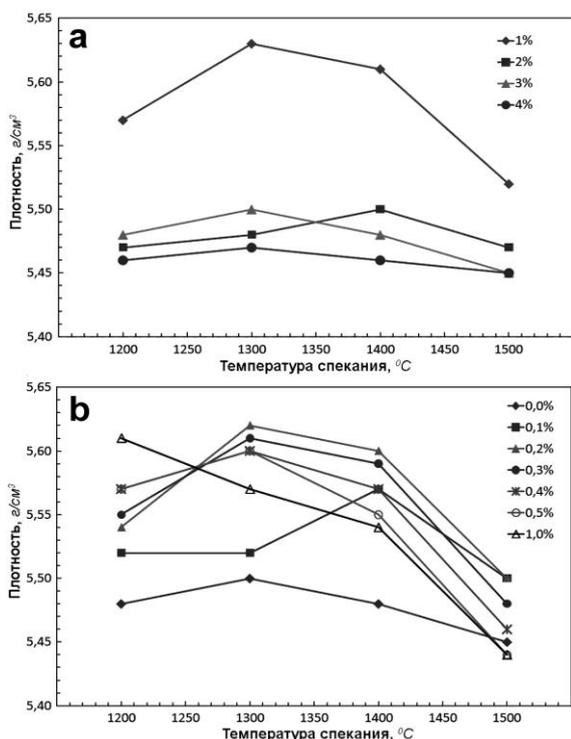


Рис. 4. Зависимость плотности керамики GZO с содержанием галлия 1, 2, 3 и 4 ат. % (а) и зависимость плотности керамики GZOB (3 ат. % Ga) с содержанием бора от 0 до 1,0 ат. % от температуры синтеза (б).

скорости спекания керамики.

Синтез керамики ZnO:Ga (GZO). Для исследования влияния галлия на процессы спекания керамики GZO были синтезированы образцы с различным уровнем содержания легирующей примеси. На рис. 4а показаны зависимости плотности керамики GZO с содержанием галлия 1, 2, 3 и 4 ат. % от температуры спекания. Различия в поведении кривых находятся в прямой связи с уровнем содержания галлия в керамике.

Приведенные на рис. 4а данные позволяют предполагать, что при уровне легирования галлием 1 % весь галлий при температуре 1300 °C растворен в частицах ZnO. В результате спекание протекает в однофазной системе при отсутствии на МЗГ барьерных слоев.

При этом плотность образцов достигает 99 % от теоретической плотности керамики такого состава. Рентгенофазовый анализ показал, что при высоких уровнях легирования, как и в керамике AZO, часть галлия, превышающая уровень предельной растворимости Ga в ZnO, образует на МЗГ барьерную фазу шпинели $ZnGa_2O_4$, препятствующую диффузии компонентов.

Известно, что оксид бора хорошо растворяет оксиды многих металлов. Для исследования влияния уровня содержания бора на процессы спекания керамики GZO были синтезированы образцы керамики GZO (3 ат. % Ga) с содержанием бора от 0 до 1,0 ат. % в диапазоне температур 1200 °C ÷ 1500 °C (Рис. 4b). Можно видеть, что внесение в состав керамики оксида бора приводит

к увеличению ее плотности. При этом с увеличением содержания бора максимум плотности смещается в область меньших температур.

Приведенные данные показывают, что внесение оксида бора приводит к устранению барьерной фазы на основе галлия и способствует эффективному уплотнению керамики.

На рис. 5 представлены графики зависимости потери массы и усадки от температуры синтеза для компактированных образцов нелегированного ZnO, GZO с различным содержанием галлия и GZOB с 3 ат. % Ga и 0,2 ат. % B.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Спекание керамики GZO с различными уровнями легирования протекает с отставанием от нелегированного ZnO, так как на МЗГ формируется барьерная фаза на основе Ga_2O_3 и шпинели $ZnGa_2O_4$, толщина которой растет с ростом содержания примеси.
2. Кривая усадки мишени GZOB смещена вправо относительно кривой усадки нелегированного ZnO, на величину около 200 °C. Это связано с тем, что процесс растворения барьерного слоя Ga_2O_3 начинается при температуре выше 700 °C.

В главе 3 изложены результаты исследования механизмов формирования, структуры, электрических и оптических характеристик слоев AZO и GZO с различным содержанием легирующей примеси, синтезированных методом dc

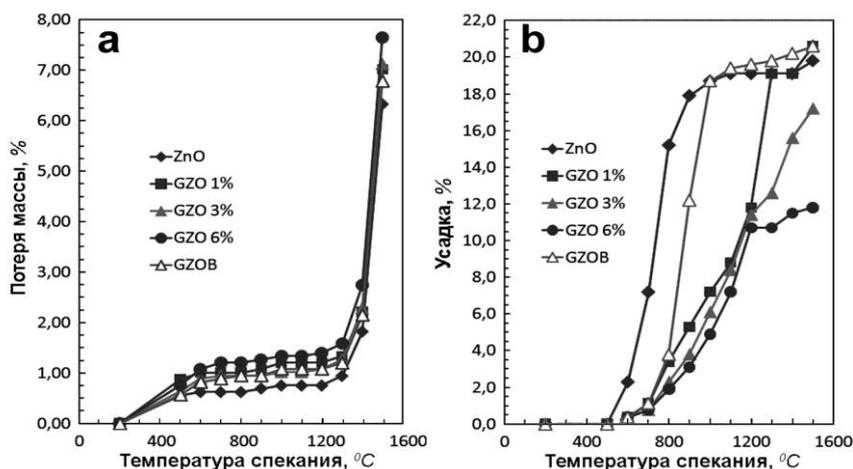


Рис. 5. Зависимости потери массы (а) и усадки(б) керамических материалов ZnO, GZO с различным содержанием Ga и GZOB с 3 ат. % Ga и 0,2 ат. % B от температуры спекания.

магнетронного распыления в широком интервале температур подложек ($T_{\text{п}}$).

Синтез слоев AZO.

Исследованы зависимости структуры и электрической проводимости слоев AZO от уровня легирования и температуры синтеза. Анализ данных рентгеноструктурного анализа показывает, что с ростом температуры синтеза лучшая кристалличность слоев достигается при меньших уровнях легирования.

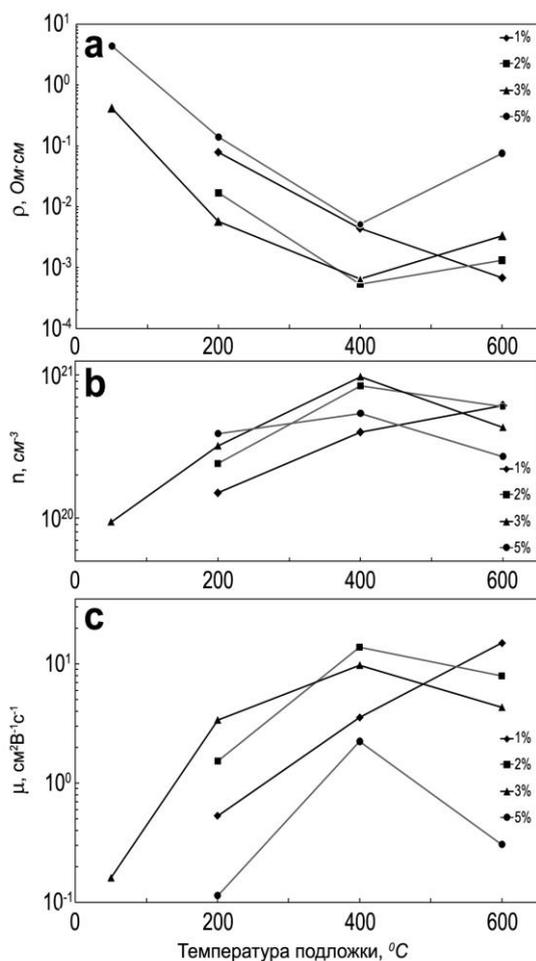


Рис.7. Зависимости удельного сопротивления (а), концентрации свободных электронов (б) и холловской подвижности носителей заряда (с) слоев AZO с различным уровнем легирования от температуры синтеза.

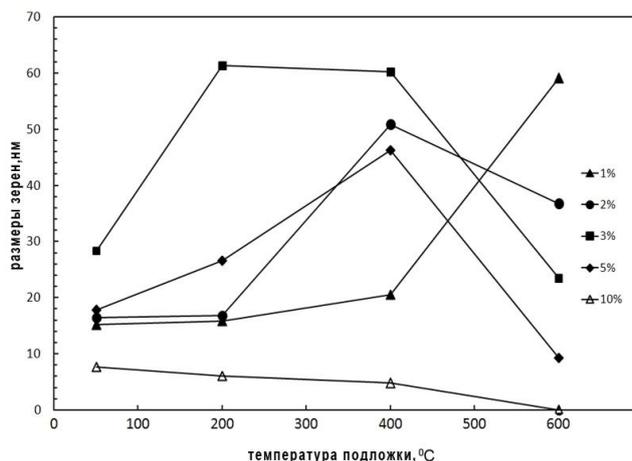


Рис. 6. Зависимость размера зерен в слоях AZO с различным уровнем легирования от температуры синтеза.

При содержании алюминия на уровне 1 ат.% наблюдается монотонный рост зерен с ростом температуры подложки. При увеличении содержания легирующей примеси до 5 ат.% наблюдается рост размера зерен с ростом температуры синтеза вплоть до $T_{\text{п}} = 400$ °C и последующее снижение при $T_{\text{п}} = 600$ °C (Рис. 6). Это связано с сегрегацией при $T_{\text{п}} > 400$ °C части примеси, превышающей уровень ее предельной растворимости в ZnO, на МЗГ с формированием новых центров кристаллизации. По этой же причине увеличение температуры синтеза слоев, содержащих 10 ат.% алюминия, приводит к монотонному снижению размеров зерен, вплоть до полной аморфизации слоев при $T_{\text{п}} = 600$ °C.

На рис. 7 приведены зависимости электрических характеристик слоев AZO с различным уровнем легирования от температуры синтеза. Можно видеть, что с ростом температуры синтеза минимум удельного сопротивления смещается в область меньших концентраций примеси.

Зависимость концентрации носителей от содержания примеси показывает, что по мере роста температуры до 400 °С возрастает доля примеси, замещающей атомы цинка в узлах решетки. Однако при увеличении температуры синтеза до 600 °С концентрация носителей в слоях с содержанием примеси более 1 % снижается. При этом также снижается и их подвижность.

Это связано с тем, что при температурах выше 400 °С часть примеси, превышающая уровень предельной растворимости, локализуется на МЗГ в виде самостоятельной барьерной фазы. В результате снижается и концентрация носителей и их подвижность. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа, по зависимости размеров зерен в слоях от температуры синтеза, представленными на рис.6.

Синтез слоев GZO. Исследование влияния уровня легирования и температуры синтеза на структуру и характеристики слоев GZO показало наличие как общих для слоев AZO и GZO закономерностей, так и некоторых различий в деталях. Зависимость удельного сопротивления слоев, синтезированных при различных температурах подложек, от уровня содержания галлия показана на рис. 8а.

В поведении кривых можно выделить три характерные температурные области:

1. $T_n \leq 150$ °С. В данном диапазоне температур удельное сопротивление монотонно снижается с ростом содержания галлия.
2. $T_n = 150 \div 200$ °С. Кривые имеют минимум при содержании галлия на уровне 4 ат. %.

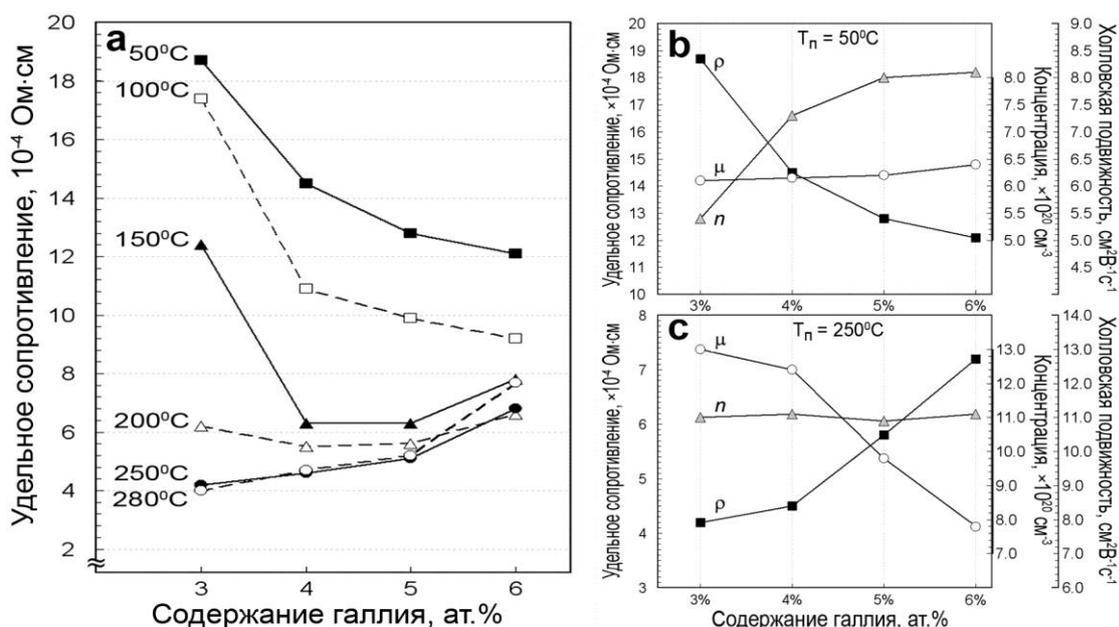


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления слоев GZO, синтезированных при различных температурах подложек, от уровня содержания Ga(a) и холловские параметры слоев, синтезированных из мишеней GZO с 3, 4, 5 и 6 ат. % Ga при температуре подложки 50 °С (b) и 250 °С (c).

3. $T_{\text{п}} \geq 280$ °С. Удельное сопротивление возрастает в диапазоне от 3 до 6 ат % Ga.

Приведенные данные показывают, что с ростом температуры синтеза минимальное удельное сопротивление достигается при меньших концентрациях галлия. При низких температурах роста значительная часть галлия остается в неактивированном состоянии. С ростом температуры, как и в слоях AZO, происходит формирование двухфазной системы в результате сегрегации избыточной примеси в область межзеренных границ.

На рис. 8b приведены данные измерения холловских параметров слоев, синтезированных из мишеней GZO с 3, 4, 5 и 6 ат.% Ga. При температуре подложки $T_{\text{п}} = 50$ °С концентрация свободных носителей линейно растет с ростом содержания галлия вплоть до насыщения при 5-6 ат. %. Холловская подвижность при этом остается практически неизменной. При температуре синтеза $T_{\text{п}} = 250$ °С максимальная концентрация носителей достигается при содержании Ga около 3 ат. %. Дальнейшее увеличение галлия ведет к локализации избыточного галлия на границах зерен и уменьшению подвижности. Эти данные находятся в согласии с результатами рентгеноструктурного анализа.

На рис. 9 представлен общий вид спектра XRD для слоев GZO с 3 ат. % Ga. Можно видеть, что слои GZO имеют преимущественную ориентацию (002)ZnO и не обнаруживают иных фаз. Во вставке на рис. 9 показаны профили рефлексов (002)ZnO для слоев GZO, содержащих от 3 до 6 ат. % Ga, синтезированных при температуре подложек 50 и 250 °С.

Характерно, что интенсивность рефлекса (002) ZnO при $T_{\text{п}} = 250$ °С имеет ярко выраженный максимум, в слоях с содержанием 4 ат. % Ga, а в слоях, синтезированных при $T_{\text{п}} = 50$ °С наблюдается монотонный рост интенсивности вплоть до 6 ат. % Ga.

Различия в структуре слоев AZO и GZO с различным уровнем

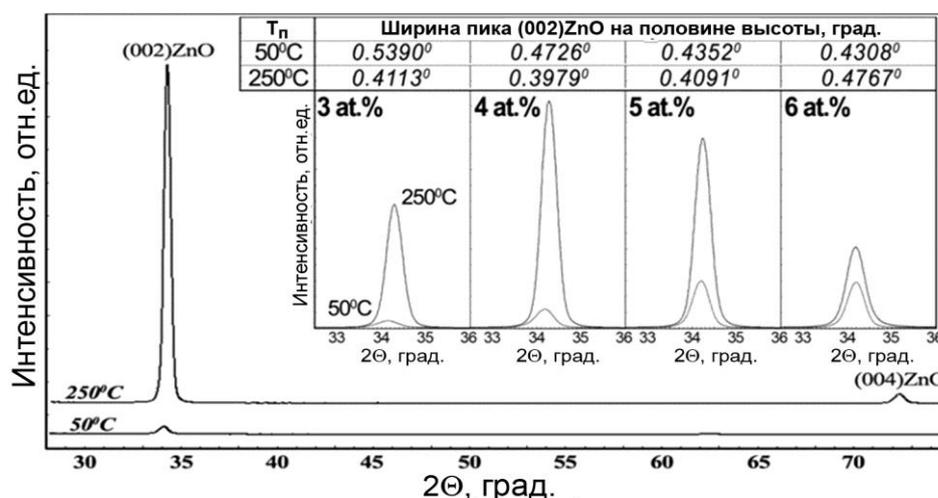


Рис. 9. Дифрактограммы слоев GZO с 3 ат.% Ga, синтезированных при 50 и 250 °С. На вставке: профили рефлексов (002) ZnO слоев GZO с различным содержанием галлия.

легирования, синтезированных при $T_{\text{п}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно объяснить большей подвижностью атомов галлия на поверхности роста.

В главе 4 приведены результаты исследования влияния соотношения Zn/O_2 в составе потока реагентов на структуру и свойства слоев GZO. Согласно литературным данным по статистическому моделированию методом Монте-Карло, структура слоев определяется длиной миграции осаждаемых атомов по поверхности роста (Рис.10. a,b,c). На основании проведенных исследований показано, что при сораспылении керамической мишени GZO и металлической мишени цинка, увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при $T_{\text{п}} \geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, способствует росту однородности и снижению рельефа слоев (Рис.10. a1,b1,c1).

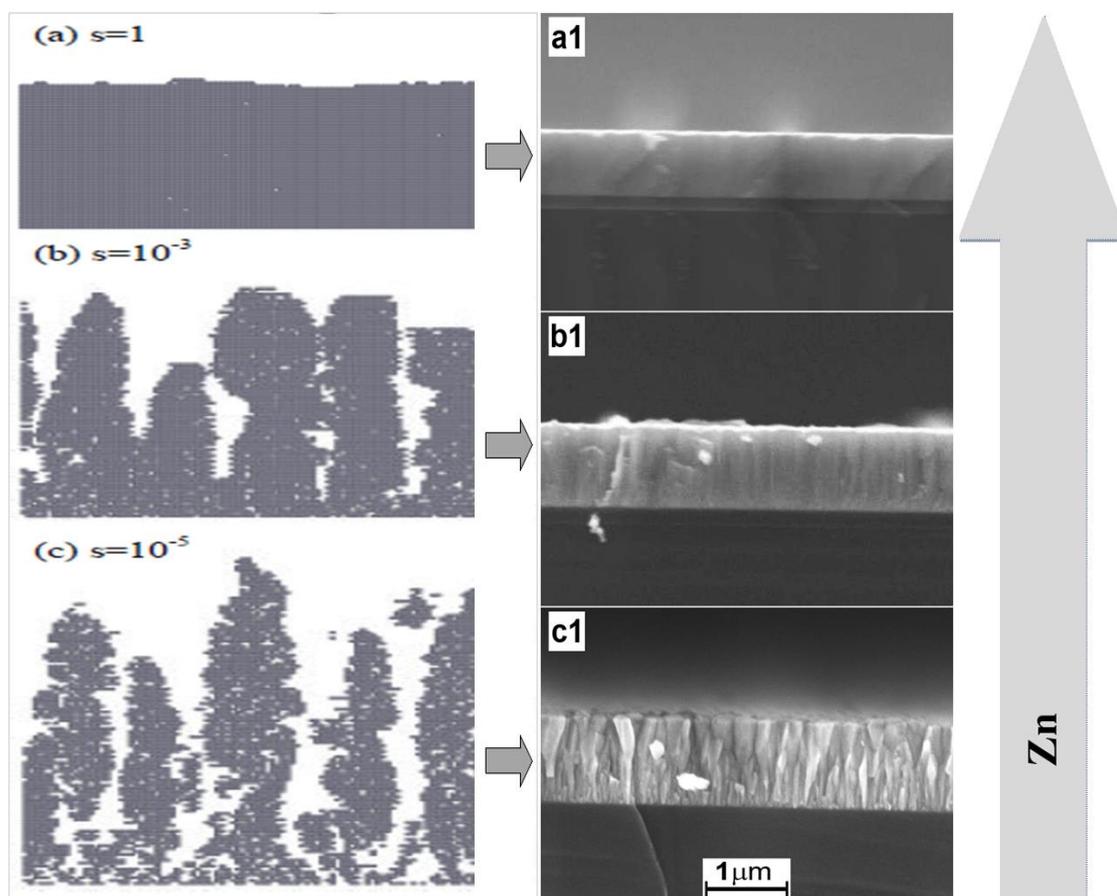


Рисунок 10 – результаты статистического моделирования методом Монте-Карло зависимости структуры слоев от длины миграции атомов (a,b,c) [G. H. Gilmer, H. Huang, T. D. de la Rubia, J. D. Torre, F. H. Baumann // *Thin Solid Films*. – 2000. – № 365(2). – P. 189.] и микрофотографии поперечных сколов слоев GZO, синтезированных при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, путем сораспыления керамической мишени GZO и металлической мишени Zn, в зависимости от тока разряда цинковой мишени: a1 – $I_{\text{GZO}} = 50\text{ mA}$, $I_{\text{Zn}} = 50\text{ mA}$; b1 - $I_{\text{GZO}} = 50\text{ mA}$, $I_{\text{Zn}} = 25\text{ mA}$; c1 - $I_{\text{GZO}} = 50\text{ mA}$, $I_{\text{Zn}} = 0\text{ mA}$;

Разработана качественная модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов, согласно которой наличие избыточного цинка в составе потока реагентов, при $T_{\text{п}} > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, приводит к

формированию на поверхности роста динамической нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} , температура плавления которой снижается с ростом величины x . По мере роста температуры подложки вероятность десорбции цинка с поверхности монотонно растет. Однако высокое давление паров цинка над поверхностью роста способствует сохранению нестехиометрии в поверхностных слоях. В результате возрастает подвижность осаждаемых атомов на поверхности роста, что приводит к подавлению роста столбов.

Таким образом, показано, что при относительно низких температурах подложек возможен рост однородных поликристаллических слоев в квазиравновесных условиях, обусловленных формированием нестехиометричной поверхностной фазы ZnO_{1-x} .

Композитные мишени GZO – Zn. Сораспыление оксидной и металлической мишени сопряжено со значительными проблемами, связанными со стабилизацией ВАХ двух независимых разрядов, поэтому для оптимизации соотношения Zn/O_2 в составе потока реагентов был разработан новый класс композитных металлокерамических мишеней GZO-Zn, с различным содержанием сверхстехиометричного цинка.

Синтез исходных пресс-порошков производился путем механохимической активации в инертной атмосфере порошковых смесей оксида цинка, легирующих компонентов и металлического цинка. Рентгеноструктурные и SEM исследования показали, что механохимическая активация порошковых систем оксид – металл способствует эффективному диспергированию исходных компонентов, гомогенизации состава и формированию наноструктурированных композитных частиц, состоящих из кристаллического ядра с характерным размером $15 \div 20$ нм, с высокой степенью разупорядочения решетки и аморфной металлической оболочки.

Спекание многофазных систем из материалов с резко различающимися значениями температур плавления и давления насыщенных паров невозможно провести в равновесных условиях. Поэтому для синтеза металлокерамических мишеней была изготовлена лабораторная установка искрового плазменного спекания (SPS – spark plasma sintering). Синтез мишеней проводился в атмосфере аргона в графитовых пресс-формах при одновременном воздействии на порошковый материал одноосного механического давления до 60 МПа и мощных кратковременных импульсов тока, плотностью до 1000 А/см^2 .

Синтез слоев из мишеней GZO-Zn. Исследованы структура, электрические и оптические свойства слоев GZO с 3 ат. % Ga, полученных путем распыления композитных металлокерамических мишеней (МКМ) GZO - Zn с различным содержанием избыточного цинка. По данным рентгеноструктурного анализа увеличение содержания цинка в мишенях при $T_n \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к существенному росту размера зерен в слоях (Таблица 1).

Таблица 1. Размеры зерен в слоях GZO, синтезированных из мишеней с различным содержанием сверхстехиометрического цинка.

Состав мишени	Размеры зерен, <i>нм</i>			
	$T_n = 50\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 100\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 200\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 300\text{ }^\circ\text{C}$
GZO	40.1	35.9	54.7	80.6
GZO – 5%Zn	36.3	33.7	76.9	130.9
GZO – 10%Zn	30.7	38.0	131.7	137.9
GZO – 20%Zn	25.8	49.1	139.2	135.3
GZO – 30%Zn	26.1	40.4	155.2	134.1

Сравнительный EDX – анализ уровня содержания примеси в слоях, полученных путем распыления МКМ с 30 % Zn и мишеней GZO, показал некоторый рост уровня содержания примеси в слоях из МКМ (Таблица 2). Это может быть связано с реиспарением части атомов цинка с поверхности роста.

Таблица 2. Относительное содержание галлия в слоях, синтезированных путем распыления мишеней GZO и GZO–30% Zn.

Состав мишени	Ga / (Zn + Ga), %			
	$T_n = 50\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 100\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 200\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 300\text{ }^\circ\text{C}$
GZO	3.30	3.30	3.34	3.57
GZO–30% Zn	3.36	3.68	4.00	4.01

EDX-анализ стехиометрии слоев показал, что при $T_n \geq 200\text{ }^\circ\text{C}$ избыточный цинк практически не встраивается в пленку, а реиспаряется, увеличивая подвижность атомов на поверхности роста (Таблица 3).

Таблица 3. Отношение содержания металла к кислороду в слоях, синтезированных путем распыления мишеней GZO и GZO–30 % Zn.

Состав мишени	(Zn + Ga) / O, %			
	$T_n = 50\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 100\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 200\text{ }^\circ\text{C}$	$T_n = 300\text{ }^\circ\text{C}$
GZO	1.033	1.008	0.996	1.009
GZO–30% Zn	1.309	1.218	1.034	1.025

Исследованы электрические и оптические свойства слоев, полученных путем распыления МК-мишеней, с различным уровнем содержания сверхстехиометрического цинка. Показано, что внесение избыточного цинка в состав потока реагентов способствует росту и концентрации и подвижности носителей в слоях, и соответственно снижению удельного сопротивления слоев (Таблица 4). Рост концентрации носителей обусловлен тем, что с ростом подвижности осаждаемых атомов на поверхности роста, растет вероятность замещения атомами примеси атомов цинка в узлах решетки. В то же время рост кристаллического совершенства, размеров зерен и связанное с этим снижение количества и толщины барьеров на МЗГ приводит к росту

ПОДВИЖНОСТИ В СЛОЯХ.

Таблица 4. Электрические характеристики слоев GZO, синтезированных путем распыления мишеней GZO с 3 ат.%Ga и GZO - Zn с 3 ат.%Ga и 30 % Zn при температуре подложки $T_{\text{п}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Состав мишени	$n, \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\rho, \times 10^{-4} \text{ }\Omega \cdot \text{см}$
GZO	9.8	18.5	3.5
GZO-30% Zn	14.0	19.4	2.3

При этом, несмотря на содержание в составе потока реагентов избыточного цинка, слои, синтезированные при $T_{\text{п}} \geq 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, обнаруживают высокую прозрачность ($\approx 92 \%$), что свидетельствует об их высоком структурном совершенстве и отсутствии в них самостоятельной фазы цинка.

Композитные мишени GZO – C. Методом искрового плазменного спекания порошковых смесей GZO и графита получены композитные мишени GZO – C, при распылении которых в атмосфере аргона избыток цинка в составе потока реагентов формируется за счет карботермической реакции восстановления цинка: $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$, протекающей в тонком приповерхностном слое зоны эрозии интегрально холодной мишени.

Синтез слоев из мишеней GZO – C. Исследовано влияние температуры синтеза на структуру, электрические и оптические характеристики слоев, полученных путем магнетронного распыления мишени GZO – C, содержащей 3 ат. % галлия и 10 ат. % углерода. Показано, что в температурном диапазоне $T_{\text{п}} = 50 \div 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на подложке формируются текстурированные слои ZnO с преимущественной ориентацией (002) ZnO (Рис. 11).

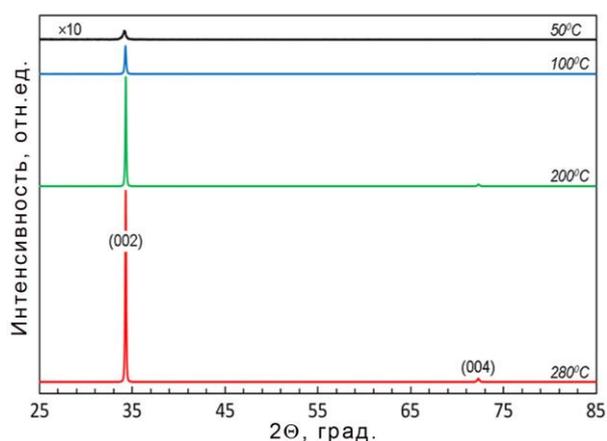


Рис.11. Дифрактограммы слоев GZO, синтезированных при различных температурах подложек, путем распыления мишени GZO – C с 3 ат. % Ga и 10 ат. % C.

В спектрах всех пленок наблюдается только отражение от одной системы атомных плоскостей {001} гексагональной фазы ZnO: интенсивное (002) и менее интенсивное (004). Наличие избыточного цинка в составе потока реагентов при распылении композитной мишени GZO-C подтверждается тем, что при температуре подложки $T_{\text{п}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. в условиях когда химический состав слоев наиболее близок к составу потока реагентов, на

подложке формируется пленка, средний коэффициент пропускания которой в видимой области спектра не превышает 20 % (рис. 12). При увеличении температуры синтеза растет вероятность термодесорбции избыточного цинка с

растущей поверхности, что способствует росту оптического пропускания слоев. SEM – исследования сколов слоев, синтезированных при магнетронном

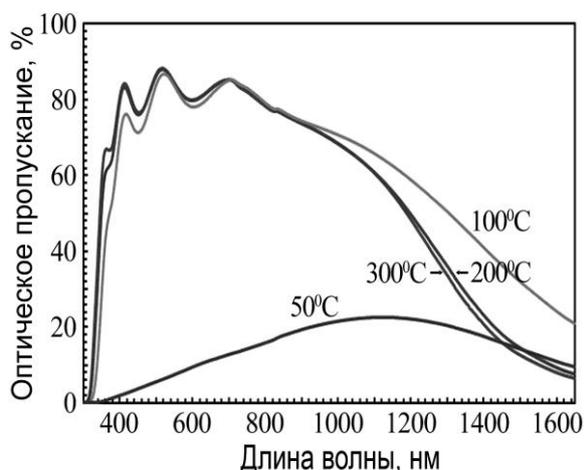


Рис.12. Спектры оптического пропускания слоев GZO, полученных при магнетронном распылении композитной мишени GZO-C.

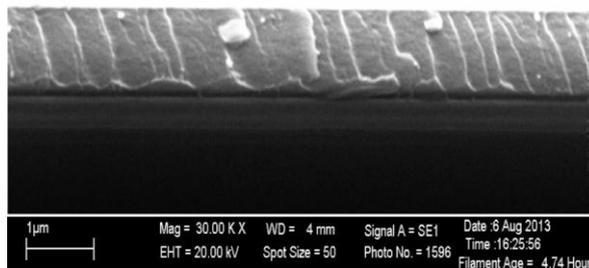


Рис. 13. Микрофотография скола пленки GZO, синтезированной в атмосфере Ar методом dc магнетронного распыления композитной мишени GZO-C. $T_{п} = 300^{\circ}\text{C}$.

происходит эффективное подавление процесса формирования столбчатой структуры слоев (рис.13).

Холловские измерения показали, что с ростом температуры синтеза растут и концентрация и подвижность носителей в слоях, что приводит к существенному снижению удельного сопротивления слоев (Таблица 5).

Таблица 5. Электрические характеристики прозрачных проводящих слоев, полученных путем магнетронного распыления мишени GZO – C.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$n, \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$\rho, \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$
100	8.53	10.9	6.72
200	12.8	15.6	3.12
300	13.8	18.2	2.48

Таким образом, проведенные исследования показали, что наличие избыточного цинка в составе потока реагентов, при распылении композитных мишеней, способствует улучшению структуры, электрических и оптических характеристик слоев TCO на основе ZnO.

Основные результаты и выводы

Выполнены комплексные исследования процессов формирования, структуры и свойств керамических и композиционных мишеней, а также прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка с различным составом и уровнем содержания легирующих примесей, синтезированных в широком интервале температур.

1. Исследованы процессы спекания компактированных порошков нелегированного ZnO. Показано, что процесс низкотемпературного спекания

керамики обусловлен термодесорбцией кислорода с поверхности частиц при температуре выше 200 °С и формированием на МЗГ нестехиометричной фазы ZnO_{1-x} , обеспечивающей увеличение скорости диффузии компонентов.

2. Исследованы процессы спекания керамических мишеней $ZnO:Al$ и $ZnO:Ga$ с различным уровнем содержания легирующей примеси. Установлено что внесение примеси на уровне, превышающем уровень ее предельной растворимости в ZnO , приводит к формированию на МЗГ барьерной фазы высокотемпературной шпинели $ZnMe_2O_4$, препятствующей диффузии компонентов. Показано, что внесение в состав исходной смеси до 1 моль.% B_2O_3 способствует низкотемпературному формированию на поверхности зерен легкоплавкой фазы $ZnO_{1-x}:B:Me$ и достижению плотности выше 99 % от теоретической плотности керамики данного состава.
3. Исследованы механизмы формирования, структура и свойства слоев $ZnO:Al$ и $ZnO:Ga$, с различным уровнем содержания легирующей примеси, синтезированных в широком интервале температур. Установлено, что при низких температурах синтеза ($T_n = 50$ °С), введение в состав слоев ZnO легирующей примеси (алюминия до 3 ат. %, галлия до 6 ат. %) приводит к улучшению кристаллической структуры слоев. Показано, что с ростом температуры синтеза максимум кристаллического совершенства и минимум удельного сопротивления слоев достигаются при меньших уровнях легирования.
4. Исследовано влияние соотношения Zn/O_2 в составе потока реагентов на структуру и свойства слоев, синтезированных путем сораспыления металлической и керамической мишеней. Показано, что увеличение содержания цинка в составе потока реагентов, при температуре $T_n \geq 200$ °С, увеличивает длину миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и обеспечивает подавление процесса формирования столбчатых структур, рост кристаллического совершенства и снижение рельефа слоев. Разработана качественная модель роста слоев в условиях избыточного содержания цинка в составе потока реагентов.
5. Установлено, что при механохимической активации в инертной атмосфере порошковых систем оксид–металл происходит формирование наноструктурированных композитных частиц, состоящих из кристаллического оксидного ядра, с характерным размером $15 \div 20$ нм, и аморфной металлической оболочки, толщина которой зависит от уровня внесения металла.
6. Разработан новый класс металлокерамических мишеней $GZO - Zn$. Исследованы структура и свойства слоев GZO , синтезированных при температурах подложек $T_n = 50 \div 300$ °С, путем распыления металлокерамических мишеней с 3 ат. % Ga и различным уровнем

содержания сверхстехиометрического цинка. Показано, что электрические характеристики слоев GZO, синтезированных при температуре подложки $T_{\text{п}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, путем распыления металлокерамических мишеней GZO - Zn с 3 ат. % Ga и 30% Zn ($n = 1,4 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 19,4 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $\rho = 2,3 \times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), выше аналогичных характеристик слоев, полученных при распылении в идентичных условиях керамических мишеней GZO с 3 ат. % Ga.

7. Методом искрового плазменного синтеза (SPS) получены новые композитные мишени GZO - C, обеспечивающие избыток цинка в составе потока реагентов, путем инициации, в тонком приповерхностном слое зоны эрозии мишени, карботермической реакции восстановления цинка: $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$.

Основные результаты, приведенные в диссертации, изложены в следующих работах:

1. Абдуев, А. Х. Влияние алюминия на механизм роста слоев ZnO:Al / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Е. М. Зобов, А. Н. Георгобиани, Ш. О. Шахшаев // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 2. – С. 34.
2. Абдуев, А. Х. О роли кластеров в формировании слоев оксида цинка / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, И. К. Камилов, Ш. О. Шахшаев // Вестник Дагестанского научного центра. – 2004. – № 16. – С. 18.
3. Абдуев, А. Х. Механизмы синтеза слоев оксида цинка методом магнетронного распыления / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Е. М. Зобов, В. А. Миляев, М. И. Штанчаев. – Москва: Препринт Института общей физики РАН, 2004. – 17 с.
4. Abduev, A. Kh. ZnO layers growth mechanism / A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, I. K. Kamilov, S. N. Sulyanov // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – 2005. – № 194. – P. 15.
5. Abduev, A. Kh. The improved method of synthesis of high-density Ga-doped ZnO ceramics / A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov // International Conference on Advances in Solidification Processes. – Stockholm, 2005 – P. 15.
6. Abduev, A. Kh. The structural and electrical properties of Ga-doped ZnO and Ga, B-codoped ZnO thin films: The effects of additional boron impurity / A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – № 91. – P. 258.
7. Abduev, A. Kh. Investigations of synthesis mechanisms of ZnO thin films in DC magnetron sputter processes / A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, S. N. Sulyanov S // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – № 53(1). P. – 59.
8. Абдуев, А. Х. Влияние температуры роста на свойства прозрачных проводящих пленок ZnO, легированных галлием / А. Х. Абдуев, А. К.

- Ахмедов, А. Ш. Асваров, А. А. Абдуллаев, С. Н. Сульянов // Физика и техника полупроводников. – 2010. – № 44(1). – С. 34
9. Asvarov, A. Effects of a high humidity environment and air anneal treatments on the electrical resistivity of transparent conducting ZnO-based thin films / A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov, A. Abdullaev // Physica Status Solidi C. – 2010. – № 7(6). – P. 1553.
10. Асваров, А. Ш. Прозрачные электроды на основе ZnO: оптимизация состава, условий синтеза и исследование свойств / А. Ш. Асваров, А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2010. – № 1. – С. 31.
11. Абдуев, А. Х. Влияние состава керамических мишеней на структуру и проводимость слоев ZnO, легированных галлием / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, А. А. Абдуллаев, Б. А. Билалов, Г. К. Сафаралиев // Вестник дагестанского научного центра. – 2010. – № 37. – С. 17.
12. Abduev, A. The formation of nanoparticles, ceramics, and thin films of ZnO in the environment of zinc vapor. Abduev, A., Akhmedov A., Asvarov A. // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – № 291. – P. 012039.
13. Асваров, А.Ш. Влияние легирования алюминием на характеристики прозрачных электродов на основе оксида цинка / А. Ш. Асваров, А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. А. Абдуллаев // Перспективные материалы. – 2011. – № 13(2). – С. 826.
14. Abduev, A. Preferred oriented ZnO films growth on nonoriented substrates by CVD / A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, A. Omaev A. // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – № 345(1). – P. 12046.
15. Абдуев, А. Х. Влияние состава потока Zn/O₂ на процессы dc магнетронного синтеза слоев GZO / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов // Сборник трудов VIII Международной научно-технической конференция «Вакуумная техника, материалы и технологии. – Москва, 2013. –С. 40.
16. Asvarov, A. Mechanoactivated preparation of ZnO - Zn cermet powder / A. Asvarov, A. Abduev, A. Akhmedov // "Advanced Metals, Ceramics and Composites" The 12th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. – Kunming, China, 2013. – № I, – P. 320.
17. Абдуев, А. Х. Мишени на основе ZnO для магнетронного формирования прозрачных электродов / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, Е. М. Зобов, М. Е. Зобов, С. П. Крамынин // Вестник Дагестанского научного центра. – 2014. – №53. – С. 22.
18. Абдуев, А. Х. Прозрачные проводящие тонкие пленки на основе ZnO, полученные магнетронным распылением композитной мишени ZnO:Ga – С / А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Ш. Асваров // Письма в ЖТФ. – 2014. – №

40(1). – С. 71.

19. Абдуев, А. Х. Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере / А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, М. Е. Зобов, С. П. Крамынин // Письма в ЖТФ. – 2015. – № 41(3). – С. 42.
20. Abduev, A. A Revised Growth Model for Transparent Conducting Ga Doped ZnO Films: Improving Crystallinity by Means of Buffer Layers / A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, A. Chiolerio // Plasma Processes and Polymers. – 2015.- Vol. 12, № 8. P. 725.

Патенты

1. Пат. 2280015 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/00, С 04 В 35/628. Способ синтеза керамики / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камиров И. К.; заявитель и патентообладатель ОАО Полема. – № 2004105169/03; заявл. 20. 02. 2004; опубл. 20. 07. 2006, Бюл. № 20. – 4с.
2. Пат. 2307713 Российская Федерация, МПК В 05 D 1/02. Способ нанесения оксидных пленок / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камиров И. К.; заявитель и патентообладатель ОАО Полема. – № 2004121656/12; заявл. 14. 07. 2014; опубл. 10. 10. 2007, Бюл. № 28. – 4с.
3. Пат. 2439454 Российская Федерация, МПК F 27 В 3/04, F 27 В 5/04, С 04 В 35/64. Печь для термообработки / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камиров И. К.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. Наук Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН. – № 2010101034/02; заявл. 15. 01. 2010; опубл. 10. 01. 2012, Бюл. № 1. – 8с.
4. Пат. 2491252 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/453. Способ изготовления мишени на основе оксида цинка» /Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш., Ахмедов А. К., Камиров И. К.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. Наук Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН. – № 2011146090/03; заявл. 14. 11. 2011; опубл. 27. 08. 2013, Бюл. № 24. – 7с.
5. Пат. 2568554 Российская Федерация, МПК С23С 14/35, С 04 В 35/453. Мишень для ионно-плазменного распыления / Абдуев А. Х., Абдуев М. Х., Асваров А. Ш, Ахмедов А. К., Камиров И. К.; заявитель и патентообладатель Учреждение Рос. Акад. Наук Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН. – № 2013135515/02; заявл. 30. 07. 2013; опубл. 20.11. 2015, Бюл. № 32. – 5с.

В печать 08.04.2016 Тираж 100 экз. Заказ №_____.

Полиграфический участок ИПЦ КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173