

## СЕКЦИЯ 2 НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ZnO ПРИ ФИЗИЧЕСКИХ И  
ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА**

**STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES OF ZnO-BASED  
FUNCTIONAL LAYERS DURING PVD AND CVD METHODS**

**А.Х.Абдуев<sup>1,2</sup> / a\_abduev@mail.ru, А.К.Ахмедов<sup>1</sup>, А.Ш.Асваров<sup>1,3</sup>, А.Э.Муслимов<sup>3</sup>,  
В.В.Беляев<sup>2,4</sup>, А.С.Борисова<sup>2</sup>, И.А.Финагина<sup>2</sup>, Л.С. Фляжникова<sup>2</sup>, П.С.С.Часилуиса<sup>2</sup>**

**A.Kh.Abduev, A.K.Akhmedov, A.Sh.Asvarov, A.E. Muslimov, V.V. Belyaev,  
A.S.Borisova, I.A.Finagina, L.S.Flyazhnikova, P.S.S.Chasiluisa**

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, г. Махачкала

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, г. Москва

<sup>3</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

<sup>4</sup>Московский государственный областной университет, г. Москва

*Исследованы и проанализированы процессы формирования функциональных слоев на основе ZnO в качестве компонентов систем отображения информации, солнечных преобразователей и иных приложений. Рассмотрены перспективы их практического использования в устройствах прозрачной (оксидной) электроники. Процессы формирования слоев методами магнетронного распыления рассмотрены в комплексе с характеристиками, составом, стехиометрией распыляемых керамических мишеней.*

*The formation of ZnO-based functional films as components of information display systems, solar cells and other applications are studied and analyzed. The prospects of their practical use in "transparent oxide electronics" are considered. The processes of ZnO thin film deposition by magnetron sputtering methods are considered in combination with the characteristics, composition, stoichiometry of sputtered ceramic targets.*

Ключевые слова: оксид цинка, зарождение, коалесценция, столбчатая структура, межзеренная граница, спекание, мишень.

Key words: ZnO, nucleation, coalescence, columnar structure, grain boundary, sintering, target.

### **ВВЕДЕНИЕ**

На протяжении многих лет оксид цинка остается одним из наиболее перспективных и коммерчески привлекательных материалов прозрачной электроники [1, 2]. Оксидная электроника создает принципиально новые прорывные направления для систем отображения информации новых поколений. Практическое использование сложных оксидов в качестве активных слоев тонкопленочных транзисторов в активноматричных структурах зародило надежды построения систем отображения информации на бескремниевой платформе [3].

Заняв заметное место в индустрии преобразователей солнечной энергии, оксид цинка многие годы не в состоянии составить конкуренцию прозрачным электродам на основе систем  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  (т.н. ITO) в ЖК (OLED) дисплеях, безраздельно господствующих в этой области и непомерно дорогих. В отличие от ITO характеристики слоев на основе ZnO стремительно деградируют при температурах выше  $230^\circ\text{C}$  в открытой атмосфере.

Многочисленные малодоступные обзоры по маркетинговым исследованиям отмечают в последние годы постепенное снижение интереса к ZnO на фоне растущих ожиданий, связанных, например, с графеном, топологическими изоляторами, иными материалами. Мы полагаем, что ключевыми задачами для реализации потенциальных резервов ZnO и других компонентов оксидной электроники являются:

- для широкого практического применения поли-, нанокристаллических функциональных оксидных слоев в системах отображения информации, солнечных панелях необходимо увеличить стабильность электрических характеристик слоев при эксплуатации устройств в среде, содержащей кислород;
- для предотвращения деградации электропроводности оксидных поли-, нанокристаллических слоев необходимо усовершенствовать кристаллическую структуру слоев с целью устранения путей миграции кислорода к поверхности зерен по межзеренным и межстолбчатым границам.

Ниже приведены результаты выполненных авторами исследований, направленных на достижение указанной цели. Представлены результаты совместных комплексных исследований, выполненных коллективами Института физики ДФИЦ РАН, Института кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Московского государственного областного университета и Российского университета дружбы народов.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ**

### **Исследование условий зарождения и коалесценции центров кристаллизации на структуру нанокристаллических тонких оксидных слоев**

Одним из важных этапов формирования структуры и характеристик слоев, является начальная стадия осаждения, т.е., зарождение центров кристаллизации и их коалесценция. Выполненные авторами исследования показали:

- формирование тонких подслоев методом магнетронного распыления из потока реагентов с содержанием легкоплавкой металлической фазы обеспечивает достижение условий для ранней коалесценции [4];
- в качестве материала подслоев использован ZnO:Ga (5 at.%);
- формирование прозрачных электродов ZnO:Ga (3 at.%) на поверхности подслоев ZnO:Ga (5 at.%) обеспечивает безукоризненное сочетание параметров кристаллических решеток слоя и подслоя;
- ранняя коалесценция центров кристаллизации приводит к уменьшению рельефа подслоя и раннему началу роста основного слоя ZnO:Ga (рис. 1а).

Полученные результаты защищены патентом РФ.

Ниже приведены результаты исследований механизмов зарождения слоев ZnO при магнетронном распылении оксидных мишеней в среде Ag и в процессе химического газового транспорта в потоке водорода. Исследования показали:

- синтез слоев ZnO при магнетронном распылении оксидных мишеней в среде Ag и при газотранспортном осаждении в потоке водорода при температурах подложки выше  $450-500^\circ\text{C}$  приводит лишь к формированию отдельных центров кристаллизации на поверхности подложки окисленного кремния;
- максимальное структурное совершенство слоев ZnO достигается при зарождении на поверхности подложки при температурах около  $450^\circ\text{C}$ , обеспечивающих максимальные длины миграции атомов цинка на поверхностях роста (снижение

температуры зарождения слоев приводит к снижению структурного совершенства, а увеличение – к десорбции цинка с поверхности и прекращению роста);

- создание при температурах около 450°C центров кристаллизации позволяет осуществить последующий рост слоев при температурах вплоть до 800-900°C;
- создание буферного подслоя с толщиной более 50 нм приводит к формированию слоев с преимущественной ориентацией буферного подслоя; при этом высокотемпературная десорбция осаждаемых атомов цинка сдерживается взаимодействием атомов цинка с поверхностью растущего слоя ZnO;
- высокотемпературный синтез слоев ZnO на буферных подслоях ZnO обеспечивает формирование слоев в условиях, близких к равновесным, с высоким структурным совершенством.

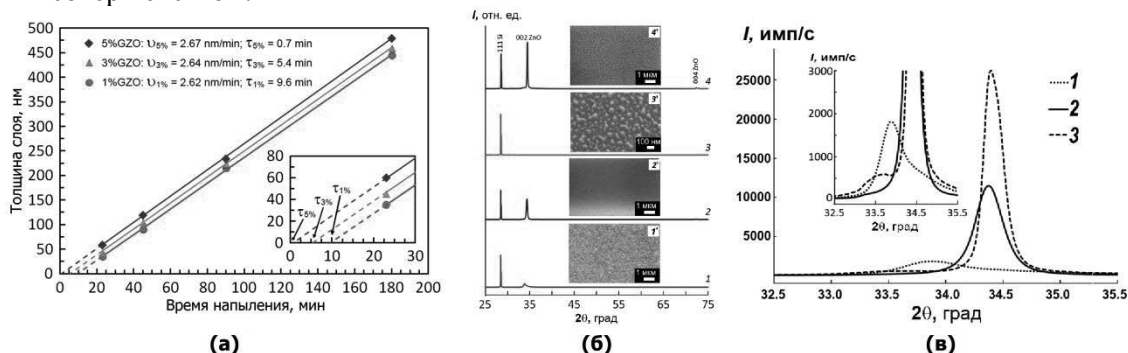


Рис.1. (а) – зависимость толщины пленки GZO с различным уровнем легирования галлием от времени напыления; на вставке представлены линейные аппроксимации на начальных стадиях роста; (б) – дифрактограммы тонкопленочных образцов GZO, осажденных методом магнетронного распыления при температурах 150 (кривая 1), 450 (кривая 2), 800°C (кривая 3), а также образца, полученного при 800°C на подслое, предварительно нанесенном при температуре 150°C (кривая 4); на вставках 1' – 4' приведены соответствующие SEM микрофотографии поверхности тонкопленочных образцов; (в) – профили рефлексов 002 ZnO образцов, синтезированных при температурах 150 (кривая 1), 450 (кривая 2) и образца, полученного при 800°C на подслое (кривая 3)

### Исследование структуры поли-, нанокристаллических слоев на основе ZnO, синтезированных методом магнетронного распыления

Слой GZO. Для совершенствования характеристик прозрачных электродов (TCO) на основе ZnO:Ga (GZO) ведутся активные по оптимизации многочисленных технологических параметров: концентрации галлия, состава газов в камере, давления газа, мощности распыления, состава керамических мишеней и т.д. Однако при промышленном производстве возникают дополнительные ограничения по допустимым температурам, составу газа и т.д. В частности, синтез слоев TCO для C/F должен выполняться при низких температурах [1] для минимизации деструкции нижележащего слоя C/F, а слои для TFT - обеспечивать требуемое качество фотолитографии.

В настоящей работе представлены результаты (рис. 2) исследования характеристик слоев GZO с содержанием галлия от 3 до 6 атомных %, синтезированных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней. Результаты исследований показали:

- с ростом температуры синтеза максимальная проводимость слоев GZO достигается при меньших концентрациях галлия;
- изменение проводимости слоев GZO при изменении концентрации галлия коррелирует с соответствующими изменениями интенсивности дифракционного рефлекса (002) и его интегральной ширины;
- оптимальное содержание галлия в мишенях для формирования слоев при температуре подложки 50°C – 5 ат.% Ga, для синтеза при температурах около 280°C – 3 ат.% Ga.

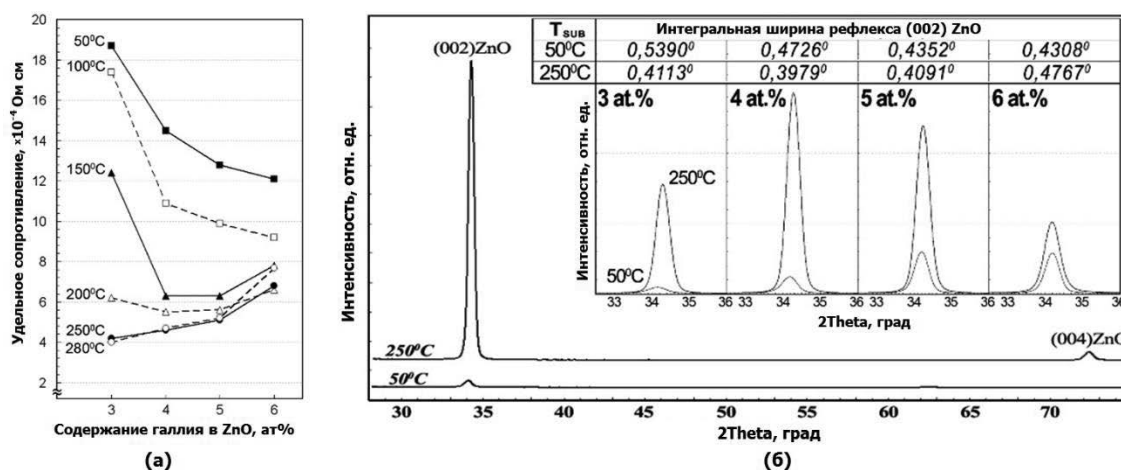


Рис.2. Результаты исследования характеристик слоев GZO с содержанием галлия от 3 до 6 атомных %, синтезированных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней.

Слой AZO. Прозрачные электроды ZnO:Al (AZO) с содержанием алюминия около 2 вес. % нашли широкое применение в солнечных панелях, в низкоэмиссионных энергосберегающих покрытиях (low-E) оконного стекла, в различных оптоэлектронных устройствах. Ключевым фактором, определяющим электрические свойства слоев, является структура межзеренных границ (МЗГ). Для оценки состояния МЗГ были выполнены рентгеноструктурные и холловские исследования слоев, синтезированных методом dc магнетронного распыления керамических мишеней AZO с содержанием алюминия до 10 вес.%. Синтез слоев проводился при температурах 50, 200, 400 и 600°C. Анализ результатов (рис. 3) показал:

- керамические мишени AZO с содержанием Al около 1 вес.% представляют собой однофазную систему, в которой алюминий находится в виде примеси замещения;
- при увеличении содержания алюминия на МЗГ формируется фаза шпинели ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- при температурах синтеза 200–400°C максимальная проводимость и подвижность носителей достигаются при содержании Al 2–3 вес.% (при данных температурах алюминий находится в слоях в качестве примеси замещения, что снижает вероятность формирования потенциальных барьеров на МЗГ);
- увеличение температуры от 400 до 600°C приводит к снижению предельной растворимости от 3 до 1 вес.% и формированию на МЗГ потенциального барьера.

Исследования показали, что в силу своей высокой химической активности Al формирует на поверхности роста новые центры кристаллизации. По мере увеличения уровня легирования слоев алюминием до уровня выше 10 вес.% происходит уменьшение размеров зерен вплоть до аморфизации.

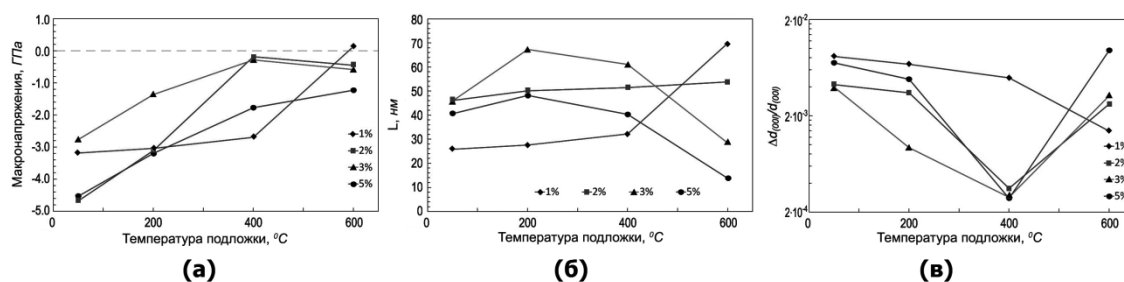


Рис.3. Зависимости макронапряжений (а), среднего размера кристаллитов (б) и микроискажений (в) от температуры синтеза слоев AZO с различным уровнем легирования

### Формирования нанокристаллических слоев со столбчатой структурой

Результаты исследований авторов показывают, что сораспыление мишеней GZO и Zn приводит увеличению подвижности носителей с  $18,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  до  $33,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  и подавлению роста столбчатых структур при увеличении температуры синтеза от 300 до 500°C. Мы полагаем, что процесс формирования слоев протекает по механизму Вагнера «пар-жидкость-кристалл» с участием легкоплавкой фазы  $\text{ZnO}_{1-x}$ .

Исследования процессов формирования прозрачных слоев на основе ZnO при распылении металлокерамических мишеней GZO–Zn показали:

- распыление мишеней GZO–Zn, при температурах выше 400°C, приводит к увеличению размеров зерен, снижению рельефа поверхности слоев и подавлению роста столбчатых структур в результате увеличения длины миграции атомов на растущей поверхности;
- синтез при температурах выше 200°C приводит к росту вероятности реиспарения цинка и обеспечивает достижение высокого оптического пропускания слоев.

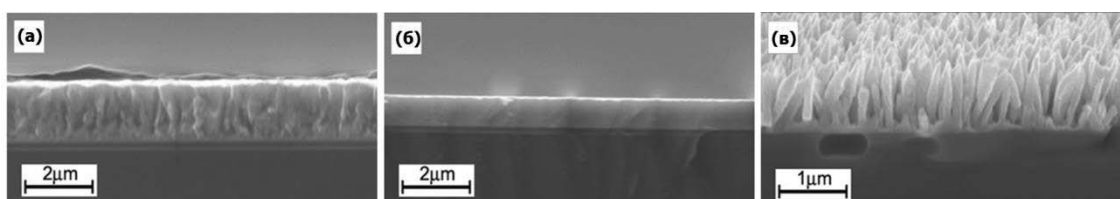


Рис.4. Микрофотографии слоев GZO, полученных сораспылением керамической мишени GZO (3at.%) и металлической мишени Zn при различных температурах: (а) – 300°C; (б) – 500°C; (в) – 800°C.

### Разработка технологий синтеза оксидной керамики методом искрового плазменного спекания

Все исследованные слои были синтезированы путем магнетронного распылением мишеней, изготовленных традиционным двухсторонним прессованием и спеканием в открытой атмосфере [5], а также синтезированных методом искрового плазменного спекания PS (Spark Plasma Sintering). Разработаны и защищены патентами РФ на устройства и способы синтеза мишеней [6], а также на полезные модели [7].



Рис.5. Мишени для магнетронного распыления, синтезированные методом SPS.

### Устранение системы открытых пор в оксидных слоях

В настоящей работе (рис. 6) была предпринята попытка улучшения термостабильности характеристик тонких пленок TCO на основе ZnO. Было показано, что подавление процессов миграции кислорода в пленки ZnO по границам зерен может быть достигнуто следующими способами:

- Внесение в состав потока состава паров цинка. Рост пленки при температуре выше 150°C увеличивает длину миграции атомов вдоль поверхности роста и подавляет образование столбчатых структур при повышении температуры синтеза до 450°C.
- Создание пассивирующих покрытий поверхностей зерен ZnO путем формирования тонкой металлической пленки (In-Sn, In-Ga) на поверхности слоя и последующего отжига.
- Одностадийный синтез структур на основе систем GZO-In, GZO-In-Sn, GZO-In-Ga путем распыления соответствующих композиционных мишеней. При этом создаются условия для образования на поверхности ZnO зерен металлических или частично окисленных оболочек из химически стойкого материала.

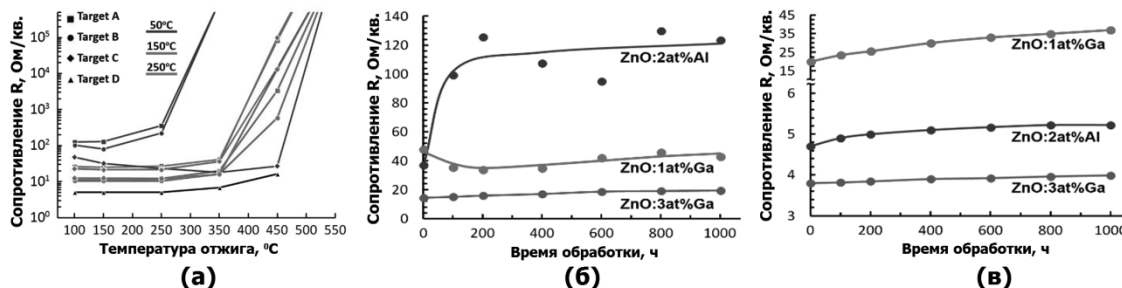


Рис.6. Исследование зависимости сопротивления прозрачных проводящих слоев на основе ZnO от температуры отжига (а). Тестирование стабильности величин сопротивления по стандарту IEC 61646:2005 (1000-часовая обработка при температуре 85°C при влажности 85 %) паров воды) слоев на основе легированного оксида цинка, напыленных при 50°C (б) и 250°C (в)

## ВЫВОДЫ

Разработанные технологии, созданная интеллектуальная собственность и имеющиеся know-how создали реальную платформу для развертывания в России материаловедческой и производственной платформы по производству исходных материалов, а также плоских и трубчатых мишеней для российских потребителей. Создан профессиональный коллектив исследователей и технологов для НИОКР сопровождения работ с привлечением специалистов РАН и ВУЗов.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760\_A, № 19-07-00537\_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M.A. Borysiewicz, ZnO as a Functional Material, a Review, Crystals. 9 (2019) 505.
2. A. Janotti, Ch.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as semiconductor, Prog.Phys. 72 (2009) 126501.
3. J.K. Jeong, The status and perspectives of metal oxide thin-film transistors for active matrix flexible displays, Semicond. Sci. Technol. 26 (2011) 034008.
4. А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, И.К. Камилов, Патент РФ 2531021 «Способ формирования слоев на основе оксида цинка». 20.10.2014. Бюл. № 29.
5. А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, М.Е. Зобов, С.П. Крамынин, Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере, ПЖТФ. 41(3) 2015 42-49.
6. А.Х. Абдуев, М.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, Патент РФ 2704777 «Способ изготовления керамической мишени из порошка». 30.10.2019. Бюл. № 31.
7. А.Х. Абдуев, М.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, Патент РФ 183245 «Пресс-форма». 14.09.2018. Бюл. № 26.