

## МАГНЕТРОННЫЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ СЛОЕВ ZnO В СРЕДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОРОД

### ZnO THIN FILMS MAGNETRON DEPOSITION IN THE Ar–H<sub>2</sub> MEDIUM

А.Х.Абдуев<sup>1</sup> / a\_abduev@mail.ru, А.К.Ахмедов<sup>2</sup>, Э.К.Мурлиев<sup>2</sup>, А.Ш. Асваров<sup>2</sup>,

A.Kh.Abduev, A.K. Akhmedov, E.K. Murliev, A.Sh. Asvarov

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, г. Москва

<sup>2</sup>Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, г. Махачкала

*Исследованы процессы магнетронного осаждения слоев ZnO:Ga в атмосферах Ar и Ar–H<sub>2</sub>. Изучено влияние наличия водорода в газовой смеси и температур синтеза на структуру, электропроводность и оптическое пропускание слоев. Обнаружено формирование составного рефлекса (002)ZnO в окрестностях температуры 200°C, обусловленное температурным изменением поверхностных реакций. Показано, что управление содержанием водорода в камере роста позволяет формировать слои с заданной степенью структурного совершенства.*

*The processes of deposition of ZnO: Ga thin films by the magnetron sputtering in the presence or absence of H<sub>2</sub> in the working gas are investigated. The effects of H<sub>2</sub> and substrate temperature on the microstructure, electrical conductivity, and optical transmission of the thin films have been studied. The studies revealed the presence of a doublet fitted (002) ZnO peak in the XRD spectrum of ZnO:Ga thin film deposited at substrate temperature of 200°C in the presence of H<sub>2</sub> in the working gas. This may be due to some temperature change in surface reactions. It is shown that control of H<sub>2</sub> content in the growth chamber makes it possible to control the crystallinity of the ZnO-based thin films.*

*Ключевые слова: магнетронное осаждение, температурное изменение, содержание водорода.*

*Keywords: magnetron sputtering, temperature change, H<sub>2</sub> content.*

## ВВЕДЕНИЕ

В число широко используемых компонентов газовой смеси при магнетронном распылении входят Ar, O<sub>2</sub>. При этом аргон обеспечивает ионное распыление мишени, а кислород используется для реактивного распыления металлических мишеней при формировании оксидных слоев, а также позволяет регулировать стехиометрию формируемых оксидных слоев. Внесение в состав газовой смеси водорода решает иные задачи. Так, в [1] была показана возможность улучшения стабильности электропроводности слоев ZnO:Ga (GZO) путем внесения в газовую среду H<sub>2</sub>. Дальнейшие исследования с привлечением квадрупольного масс-спектрометра показали, что внедрение водорода в решетку ZnO [2] показали, что водород адсорбируется на поверхности растущей пленки GZO, предотвращая контакт паров воды с ZnO. Показано также, что водород внедряется в растущие слои ZnO.

Внесение водорода в состав рабочего газа создает перспективы для низкотемпературного формирования слоев на полимерных носителях. Поскольку внедренный в ZnO водород выступает, как мелкий донор, и кроме того позволяет формировать слои с хорошей термостабильностью сопротивления при относительно низких температурах, создается возможность использования данной технологии в низкотемпературной электронике [3].

Особое место занимает влияние водорода на характер распыления мишеней. Известно, что внесение водорода в состав рабочего газа приводит к существенному снижению скорости распыления [4]. Это обусловлено малым атомным весом водорода. Как показано в упомянутой статье, это приводит к формированию газообразного  $ZnH_2$  и снижению содержания цинка.

Весьма привлекательные результаты показаны в [5]: в среде, содержащей водород при температурах в диапазоне 150–250°C синтезированы слои ZnO:H со следующими холловскими параметрами:  $\rho = 4 \times 10^{-4}$  Ом·см,  $\mu = 40$  см<sup>2</sup>/V·с,  $n = 6 \times 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез слоев был выполнен методом dc-магнетронного распыления керамической мишени ZnO, легированной галлием на уровне 3 ат.%, в атмосферах аргона чистотой 5N и газовой смеси Ar (91%) + H<sub>2</sub> (9%) при давлении в камере 0.5 Па при температурах 50, 100, 200 и 300°C. Скорость вращения барабана с подложками составляла 10 об/мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки – 100 мм. Длительность процесса осаждения – 180 минут.

Исследование структуры слоев проводилось методом рентгеновской дифракции с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра PANalytical X'PERT PRO MPD с длиной волны излучения  $\lambda_{CuK\alpha} = 0.15418$  нм. Электрические и оптические характеристики прозрачных проводящих слоев GZO оценивались с использованием стандартного четырехзондового метода (ИУС-3) и оптической спектрометрии (Shimadzu UV-3600), соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены дифрактограммы слоев GZO, синтезированные при температурах подложки от 50 до 300 °C при синтезе в различных газовых средах: в Ar (рис. 1а) и в Ar–H<sub>2</sub> (рис. 1б). Согласно представленным на рис. 1 данным все слои были поликристаллическими с преимущественной ориентацией оси *c* нанокристаллитов ZnO со структурой вюрцита по нормали к поверхности роста. Для детализации на соответствующих вставках приведены участки дифрактограмм в окрестностях расположения рефлекса 002 ZnO. Данные обработки дифрактограмм приведены в таблице 1. Наблюдается аномалия в поведении параметров слоев, синтезированных в атмосфере водорода при 200°C. На вставке рис. 1б можно видеть составной рефлекс 002 ZnO для слоя GZO, напыленного при 200°C. Это может быть связано с ролью водорода в реакциях, протекающих на поверхности роста. В частности, наличие водорода может приводить к поверхностной экзотермической реакции:

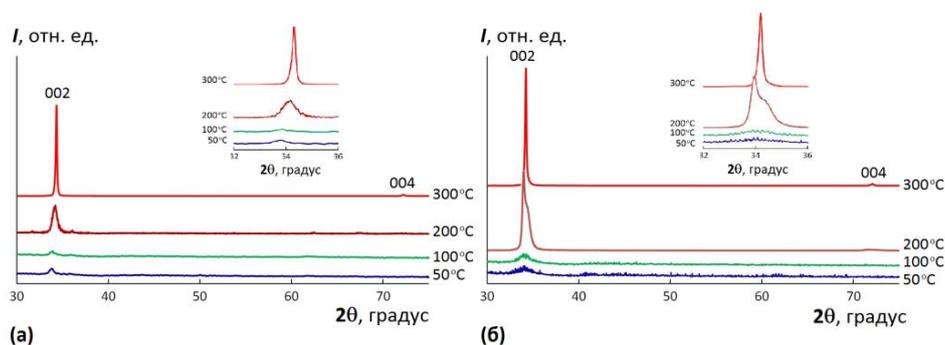
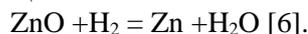


Рис. 1. Дифрактограммы слоев GZO, напыленных в чистом аргене (а) и смеси газов Ar–H<sub>2</sub>. На вставках – области дифрактограмм с рефлексом 002 ZnO.

Результатом данной реакции может являться частичное восстановление формируемого слоя ZnO и образование на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO<sub>1-x</sub>.

Как было показано ранее, это приводит к увеличению длины миграции и росту структурного совершенства формируемого слоя [7]. При дальнейшем росте температуры составной рефлекс (002)ZnO не обнаруживается.

Температурные зависимости параметров рефлекса 002 ZnO можно проанализировать из данных, представленных в таблице 1. Можно видеть, что температурные зависимости значения углового положения рефлекса 002 ZnO существенно различны для слоев, синтезированных в среде Ag и Ag-H<sub>2</sub>. При синтезе в среде Ag по мере увеличения температуры подложки происходит монотонное смещение положения рефлекса 002 ZnO от 33,77° до 34,3° во всем исследованном диапазоне температур. Это может быть обусловлено ростом вероятности окисления атомов цинка на поверхности роста кислорода с последующим формированием слоев с низким отклонением от стехиометрии.

Таблица 1.

Данные обработки характеристик рефлекса 002 ZnO (положение рефлекса  $2\theta$ , его интенсивность  $I$  и интегральная ширина  $\beta$ , а также рассчитанные значения параметра кристаллической решетки  $c$  и среднего размера нанокристаллитов  $D$ ) для слоев GZO, синтезированных в средах Ag и Ag-H<sub>2</sub> при температурах подложки 50, 100, 200 и 300°C.

Состав среды	Температура подложки, °C	$2\theta$ , градус	$I$ , имп.	$\beta$ , градус	$c$ , нм	$D$ , нм
Ag	50	33.77	34	0.75	0.5305	13
	100	33.81	23	0.78	0.5298	13
	200	34.13	535	0.74	0.5250	14
	300	34.3	48435	0.16	0.5224	87
Ag-H <sub>2</sub>	50	34.14	20	3.62	0.5248	2
	100	34.06	30	2.35	0.5261	4
	200	33.93	6742	0.29	0.5279	32
		34.31	5258	0.94	0.5223	11
300	34.19	61505	0.19	0.5241	81	

Составной рефлекс слоев, синтезированных в среде Ag-H<sub>2</sub> при 200°C, состоит из двух фаз (33,93° и 34,31°). Можно предположить, что рефлекс, расположенный на 34,31° соответствует гексагональной фазе ZnO близкой к стехиометрической, а малоугловая компонента составного рефлекса соответствует фазе ZnO с сильным отклонением от стехиометрии в сторону избытка Zn. При температуре синтеза 300°C наблюдается единичный рефлекс 34,19°. Слои, синтезированные в среде Ag-H<sub>2</sub> при 300°C, имеют более высокие интенсивности базовых рефлексов. Размеры зерен в слоях, синтезированных при 50 и 100°C существенно выше у слоев, синтезированных в Ag, а при дальнейшем росте температуры эти различия сглаживаются.

При температурах синтеза до 100°C наличие в атмосфере водорода приводит к существенному смещению рефлекса в область малых углов и уменьшению размеров зерен. Можно полагать, что это обусловлено тем, что на поверхности роста атомы водорода формируют центры кристаллизации, о чем свидетельствует существенное уменьшение размеров зерен. Кроме того, адсорбированный на поверхности водород, оставаясь в решетке ZnO, формирует донорные центры.

На рис. 2 приведены величины сопротивлений слоев, осажденных в различных атмосферах в зависимости от температуры. Характерно, что при температурах до 200°C сопротивления слоев, синтезированных в среде, содержащей водород, остаются практически неизменными. При этом сопротивление слоев, синтезированных в среде чистого Ag, монотонно снижаются во всем диапазоне температур, сохраняя при этом более высокие значения. Неизменность величины сопротивления слоев в диапазоне температур 50–200°C может быть обусловлена, как предложено в [2], пассивированием поверхности

роста водородом. Как показывают данные, приведенные в таблице 2, наличие в среде водорода при температурах до 200°C в процессе синтеза приводит к существенному снижению сопротивления слоев. Это может быть обусловлено также тем, что адсорбированный в процессе формирования водород внедряется в структуру ZnO, формируя мелкие донорные центры [8].

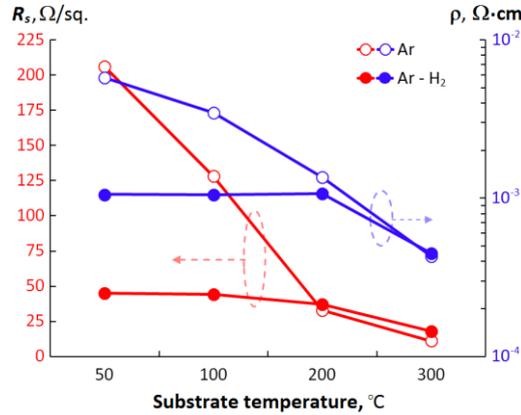


Рис. 2. Зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  и удельного сопротивления  $\rho$  слоев GZO от температур и газовой среды синтеза.

Величины спектров пропускания слоев, синтезированных в различных средах в зависимости от температуры синтеза, приведены на рис. 3. Соответствующие средние величины пропускания, а также величины ширины запрещенной зоны, показаны в таблице 3. Можно констатировать, что синтез в среде, содержащей водород, приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и росту средней величины оптического пропускания  $T$  в спектральном диапазоне 400–750 нм.

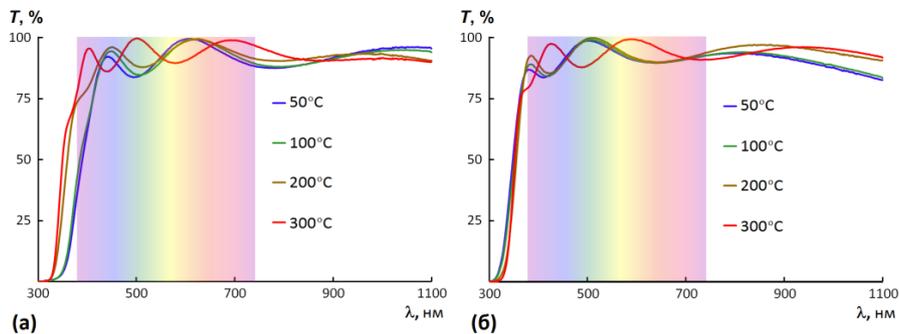


Рис. 3. Спектры оптического пропускания слоев GZO, напыленных в чистом аргоне (а) и смеси газов Ar–H<sub>2</sub>.

Таблица 2.  
Средний коэффициент пропускания  $T_{av}$  и оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  слоев GZO, синтезированных в средах Ar и Ar–H<sub>2</sub> при температурах подложки 50, 100, 200 и 300°C.

Температура подложки, °C	Состав рабочего газа			
	Ar		Ar–H <sub>2</sub>	
	$T_{av}$ , %	$E_g$ , эВ	$T_{av}$ , %	$E_g$ , эВ
50	88.6	3.40	91.6	3.80
100	89.4	3.43	91.8	3.78
200	92.4	3.68	93.0	3.72
300	93.9	3.71	93.4	3.69

## **ВЫВОДЫ**

Проведенные исследования показали:

1. Синтез слоев ZnO при температурах 50 и 100°C в атмосфере Ar–H<sub>2</sub> приводит к существенному уменьшению размеров зерен в результате формирования водородных центров кристаллизации.
2. Слои, синтезированные в температурном створе до 200°C имеют близкие величины удельных сопротивлений, что обусловлено пассивированием поверхности роста водородом, а также формированием в решетке ZnO мелких поверхностных центров.
3. Аморфизация синтезируемых слоев с ростом парциального давления водорода позволяет формировать прозрачные проводящие слои с высокой температурной стабильностью электрических характеристик.
4. Прозрачные электроды GZO, синтезированные при низких температурах в среде Ar–H<sub>2</sub>, представляют интерес для формирования функциональных слоев в структурах на полимерных носителях.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

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.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, second edition. Ed. By R. Doering and Y. Nishi. // CRC press, 2008, 1722 pages.
2. P.K. Song, M.Watanabe, M.Kon, A.Mitsui, Y.Shigesato. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2002, V. 411, P. 82–86.
3. S.Takeda, M.Fukawa. Characteristic of hydrogenated Ga-doped ZnO films grown by DC magnetron sputtering using H<sub>2</sub>/Ar gas. MRS Online Proceedings Library, 2004, V. 813, P. 351–356.
4. M.-C. Li, C.-C. Kuo, S.-H. Peng, S.-H. Chen, C.-C. Lee. Influence of hydrogen on the properties of Al and Ga-doped ZnO films at room temperature. Applied Optics, 2011, V. 50, P. C197-C200.
5. I.S. Edelman, H. Chou, Y.E. Samoshkina, et al. Giant hydrogen effect on the structure and physical properties of ZnO and Co-doped ZnO films fabricated by the RF magnetron sputtering in Ar+H<sub>2</sub> atmosphere. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, V. 429, P. 165461.
6. L.-Y. Chen, W.H. Chen, J.-J. Wang, et al. Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. Appl. Phys. Lett., 2004, V. 85, P. 5628–5630.
7. A.K. Abduev, A.K. Akhmedov, A.S. Asvarov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky. Influence of Nucleation Conditions on the Structure of Zinc Oxide Films. Crystallography Reports, 2020, V. 65, P. 491–495.
8. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, V. Belyaev. (2019), Improved ZnO based materials for to-date flat panel displays. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2019, V. 50, P. 977–980.
9. C.G. Van de Walle. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. Phys. Rev. Lett. 2000, V. 85, P. 1012–1015.