

УДК 666.3.015.4

## 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

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН

Выполнены исследования процессов спекания керамических мишеней ZnO, ZnO:Ga и ZnO:Ga:B. Изучена взаимосвязь процессов усадки и потери массы керамики в температурном диапазоне 200–1400°C с изменениями структуры, параметров решетки, люминесцентных характеристик. Показано, что низкотемпературное спекание нелегированного оксида цинка обусловлено десорбцией кислорода с поверхности зерен ZnO в диапазоне температур 200–600°C и формированием на межзеренных границах (МЗГ) при температуре выше 500°C легкоплавкой фазы ZnO<sub>1-x</sub>, способствующей ускорению процессов взаимодиффузии. Процесс спекания протекает при избыточном давлении паров цинка в порах спекаемого материала, возникающем из-за различий в скоростях диффузии кислорода и цинка. Формирование на поверхности частиц ZnO оболочек из Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, шпинели ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> или иных фаз с различным уровнем содержания Ga препятствует процессу взаимодиффузии компонентов керамики и приводит к снижению скорости спекания. Показано также, что внесение в состав керамики оксида бора приводит к растворению барьерного слоя на МЗГ и увеличению плотности керамики.

The article presents the study of sintering of ZnO, ZnO:Ga and ZnO:Ga:B ceramic pellets. The interrelation between the shrinkage and weight loss of the ceramic materials and their phase composition, lattice constants, and luminescent properties have been studied for the 200–1400°C sintering temperature range. It is shown that low-temperature sintering of undoped zinc oxide is due to oxygen desorption from the surface of ZnO grains within 200–600°C temperature range and at the temperature over 500°C to the formation on the grain boundaries of low melting ZnO<sub>1-x</sub> phase that accelerates the process of interdiffusion. The sintering process occurs at superfluous pressure of zinc vapors in the pores of sinter material which results from the differences in the zinc and oxygen diffusion rates. The formation of the Ga-contained oxide shells (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and other more complex phase) on the surface of ZnO particles reduces the interdiffusion of ceramic components and sintering rate. It is also shown that dissolution of barrier layer on the grain boundaries and increase of the density of ceramics can be achieved by adding boron oxide to the ceramic formulation.

Ключевые слова: оксид цинка; керамика; мишень; магнетронное распыление; фотолюминесценция; рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ; прозрачные электроды; тонкие пленки.

Keywords: zinc oxide; ceramics; target; magnetron sputtering; photoluminescence; X-ray diffraction and phase analysis; transparent electrode, thin films.

### Введение

Создание альтернативных материалов для замены дорогостоящих прозрачных электродов TCO (transparent conductive oxide) на основе слоев ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>) является актуальной задачей индустрии ЖК систем отображения информации [1]. Важное место в ряду перспективных TCO занимают слои на основе ZnO, легированные элементами III группы периодической системы элементов [2]. Так, слои AZO (ZnO:Al), GZO (ZnO:Ga) характеризуются малым удельным сопротивлением ( $\rho \approx 10^{-4}$  Ом×см) и высоким оптическим пропусканием ( $T\% \approx 90\%$ ) в спектральном диапазоне 450–700 нм. Дополнительным достоинством ZnO является его нетоксичность и относительно низкая стоимость. Практическое использование слоев TCO на основе ZnO в ЖК экранах сдерживается, в частности, отсутствием надежных технологий получения высокоплотных керамических распыляемых мишеней заданного состава и стехиометрии. Для разработки таких технологий необходимо проведение детальных исследований процессов спекания керамики на основе нелегированного и легированного донорной примесью оксида цинка.

Процессы спекания керамических материалов на основе ZnO в значительной степени зависят от состава и концентрации легирующих компонентов, их растворимости в ZnO, от состава фаз, формирующихся на МЗГ в ходе синтеза. Так, изучение

условий спекания керамики ZnO:Al показывает существенную зависимость кинетики спекания от уровня содержания алюминия [3]. Это связано с тем, что растворимость алюминия в ZnO не превышает 0.5 ат.%, причем избыточное количество алюминия формирует на межзеренных границах фазу шпинели  $ZnAl_2O_4$ , препятствующую процессу взаимодиффузии компонентов [4, 5].

В настоящей работе исследованы процессы спекания керамических мишеней ZnO, ZnO:Ga с различным содержанием галлия, а также мишеней ZnO:Ga:B. Изучено влияние уровня легирования галлием и бором на процессы спекания. Рассмотрены возможные механизмы формирования плотной керамики.

### Эксперимент

Выполнены исследования процессов спекания керамики ZnO, ZnO:Ga, содержащей от 1 до 6 ат. % Ga и керамики ZnO:Ga:B, содержащей 3 ат.% Ga и 0.2 ат.% B. Синтез керамики производился путем спекания в открытой атмосфере исходных прессованных смесей порошка оксида цинка и легирующих компонентов при температурах до 1400°C. В качестве исходных материалов были использованы порошки ZnO (Бювитрум, Россия) и металлический галлий с чистотой 99.99%. Для рентгенофазового анализа использовался дифрактометр Shimadzu XRD-7000 с источником рентгеновского излучения CuK $\alpha$ . Для идентификации фаз была использована база данных PDF-4 (The Powder Diffraction File). Люминесцентные исследования выполнены при возбуждении N<sub>2</sub> лазером ЛГИ 21 ( $\lambda = 337$  нм), регистрация осуществлялась с использованием спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-23.

### Результаты исследований

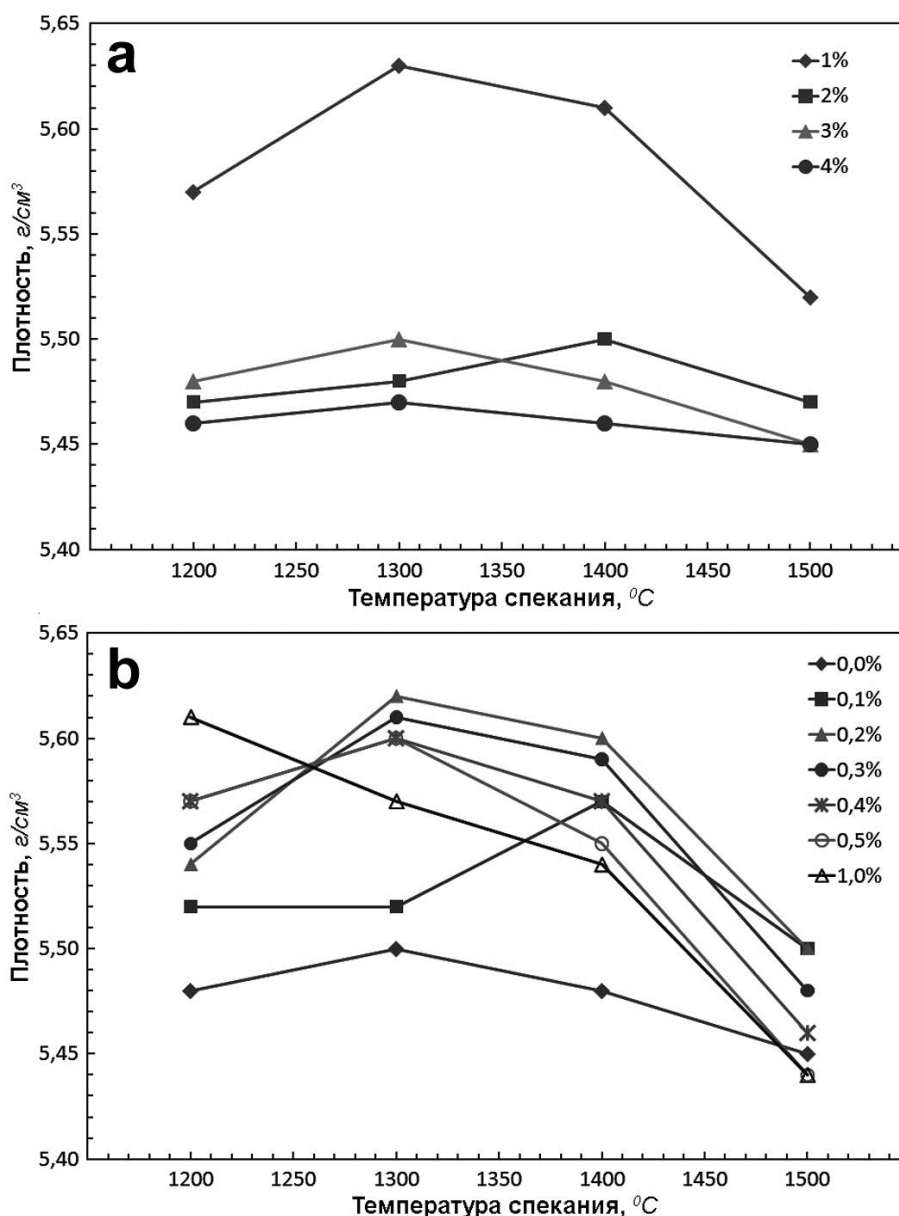
На рис. 1а показаны зависимости плотности керамики GZO с содержанием галлия 1, 2, 3 и 4 ат.% от температуры спекания. Различия в поведении кривых находятся в прямой связи с уровнем содержания галлия в ZnO.

Можно видеть, что кривая спекания керамики с уровнем легирования 1% существенно отличается от кривых, соответствующих высоким уровням легирования (2, 3 и 4%). Так, при уровне легирования 1% и температуре спекания 1300°C достигается плотность керамики около 5.63 г/см<sup>3</sup>, а при уровнях легирования 2, 3 и 4% плотности керамики не превышают величины 5.5 г/см<sup>3</sup>.

Литературные данные о предельной растворимости Ga в ZnO довольно противоречивы. Так, в работе [6] отмечается, что предельная растворимость галлия составляет около 0.5 ат.%, а в [7] приводится величина 2 ат.%. Приведенные на рис. 1 данные позволяют предполагать, что при уровне легирования галлием 1% (кривая 1) весь галлий при температуре 1300°C растворен в частицах ZnO. В результате происходит спекание в однофазной системе, когда на МЗГ отсутствуют какие-либо барьерные слои, препятствующие взаимодиффузии. При уровнях легирования 2, 3, 4% часть галлия, превышающая величину предельной растворимости, образует на МЗГ фазу  $ZnGa_2O_4$ .

Выполненные ранее исследования [8] показали, что внесение в состав керамики оксида бора приводит к формированию слоев ZnO:Ga:B (GZOB) высокой проводимости и высокого оптического пропускания. Для изучения влияния содержания бора на процессы спекания керамики ZnO:Ga (3 ат.%) были синтезированы слои с содержанием бора от 0 до 1.0 ат.% при температурах от 1200 до 1500°C (см. рис. 1б). Можно видеть, что внесение в состав керамики бора приводит к увеличению плотности. При этом с увеличением содержания бора максимум плотности смещается в область меньших температур.

Известно, что оксид бора хорошо растворяет оксиды многих металлов. Приведенные данные показывают, что внесение оксида бора приводит к устранению барьерной фазы на основе галлия, препятствующей взаимодиффузии и спеканию керамики.



**Рис. 1.** Зависимость плотности керамики ZnO:Ga с содержанием галлия 1, 2, 3, 4 ат. % от температуры спекания (а); зависимость плотности керамики ZnO:Ga с различным содержанием бора от температуры спекания (б)

Для изучения влияния состава и содержания легирующих компонентов на процесс спекания выполнены исследования потери массы и усадки керамических материалов ZnO, ZnO:Ga с содержанием галлия 1, 3 и 6 ат. % и керамики ZnO:Ga:B, содержащей 3 ат. % Ga и 0.2 ат. % B в температурном диапазоне 300–500°C. Результаты исследований приведены на рис. 2.

На рис. 2а приведены кривые относительной потери массы керамики с различным содержанием Ga в процессе спекания. Все образцы показывают идентичное поведение во всем диапазоне температур. Так, при температурах до 500°C происходит десорбция газов и органических компонентов, адсорбированных на поверхности зерен. Далее следует участок с относительно небольшой величиной потери массы. Эти потери, как будет показано далее, связаны в значительной степени с десорбцией кислорода (и в меньшей степени цинка) с поверхностей зерен. При температурах выше 1200°C происходит сверхлинейный рост потери массы, связанный с разложением решетки ZnO.

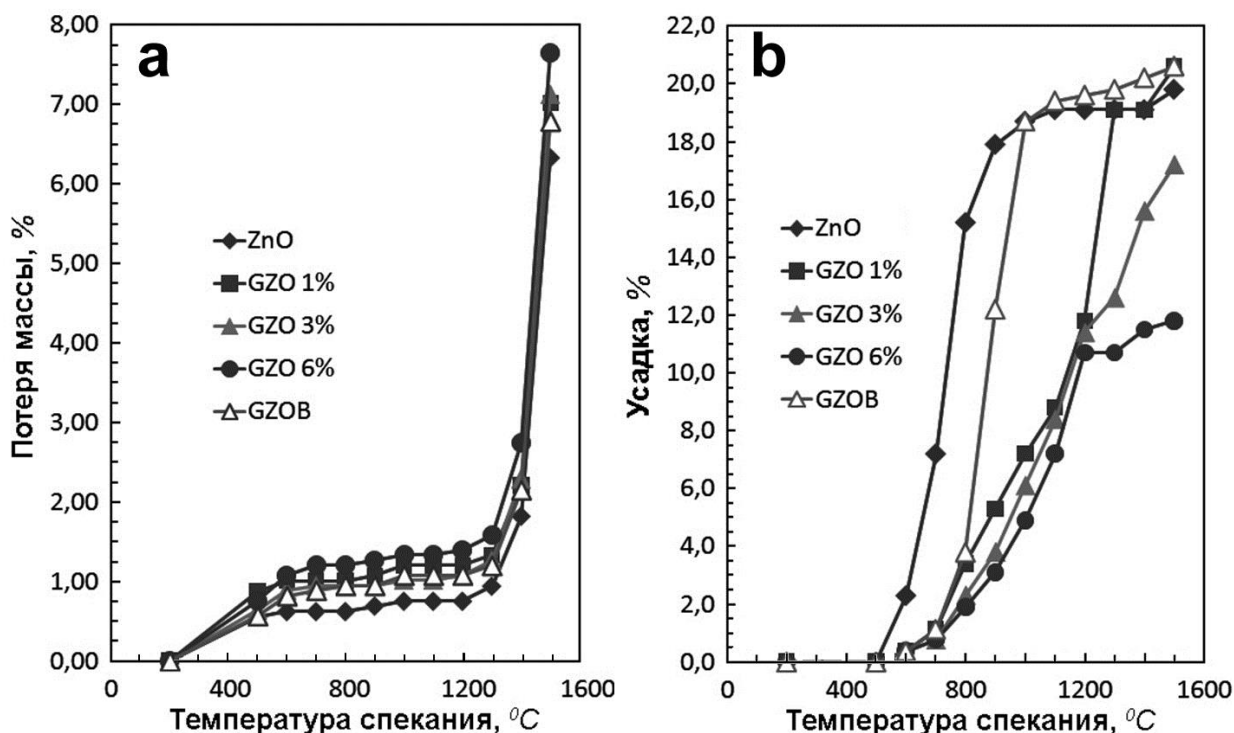


Рис. 2. Температурная зависимость потери массы (а) и относительной усадки (б) керамики ZnO, GZO, GZOB

Зависимости относительной усадки от температуры спекания приведены на рис. 2*b*. Показано, что в значительной степени усадка керамических материалов на основе ZnO происходит при температурах, далеких от температур разложения оксида цинка. Так, при спекании нелегированного ZnO усадка материала составляет около 15% уже при температуре около 800°C.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, позволяет сделать следующие выводы:

1. Процесс спекания мишеней на основе ZnO начинается при температурах выше 500°C.
2. Спекание мишеней GZO с различными уровнями легирования протекает с отставанием от ZnO и GZOB, так как на МЗГ формируется барьерная фаза  $Ga_2O_3$ .
3. Кривая усадки мишени GZOB расположена в температурной области между ZnO и GZO. Это связано с тем, что при температурах выше 600°C оболочка  $Ga_2O_3$ , формирующаяся на поверхности частиц ZnO и препятствующая спеканию, растворяется в жидком  $V_2O_3$ .

Для изучения поведения галлия на МЗГ были исследованы образцы керамики GZO с большим содержанием галлия (около 5%). Результаты рентгенофазового анализа образцов, синтезированных в диапазоне температур 300–1400°C, показаны на рис. 3. При температурах отжига 300–1000°C в спектрах образца помимо интенсивных рефлексов основной фазы ZnO можно видеть незначительные рефлексы в областях углов  $2\theta$  равных 30.0°, 35.5°, 37.0° и 43.0°, которые можно отнести к отражениям от плоскостей (220), (311), (222) и (400) кубической фазы шпинели  $ZnGa_2O_4$ . Интенсивность данных рефлексов с ростом температуры отжига увеличивается, а их положение сдвигается в область больших углов  $2\theta$ , стремясь к табулированным значениям соединения  $ZnGa_2O_4$  из базы данных PDF-4 (PDF card 00-038-1240). Увеличение температуры отжига до 1200°C приводит к практически полному подавлению рефлексов фазы шпинели, значительному снижению интенсивности рефлекса (002) ZnO ( $2\theta = 34.4^\circ$ ), к уширению всех рефлексов фазы ZnO и заметной трансформации формы рефлексов фазы ZnO у их основания, а также появлению нового рефлекса в области  $2\theta = 35.2^\circ$ , кото-

рый не может быть отнесен ни к фазе ZnO, ни к фазе шпинели. Проведенный поиск по базе данных PDF-4 показал, что наблюдаемую трансформацию спектра можно отнести к образованию новой фазы сложного оксида  $Zn_{40}Ga_8O_{52}$  (PDF-card 00-050-0448 и PDF-card 00-048-0484). При этом, за исключением рефлекса в области  $2\theta = 35.2^\circ$ , угловое расположение остальных наиболее интенсивных рефлексов близко к местоположению многих рефлексов ZnO, чем и объясняется трансформация рефлексов ZnO у их основания. Дальнейшее увеличение температуры отжига ( $1400^\circ\text{C}$ ) не приводит к образованию каких-либо новых фаз. При этом интенсивность рефлексов фазы ZnO снижается относительно интенсивности рефлексов сложного оксида  $Zn_{40}Ga_8O_{52}$ .

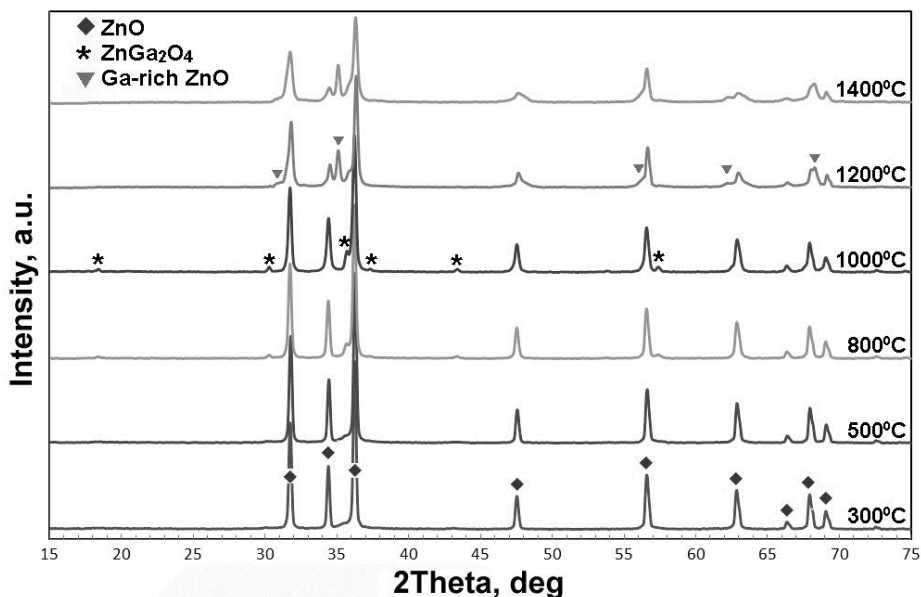


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции керамики GZO (5 ат.% Ga), синтезированной при различной температуре

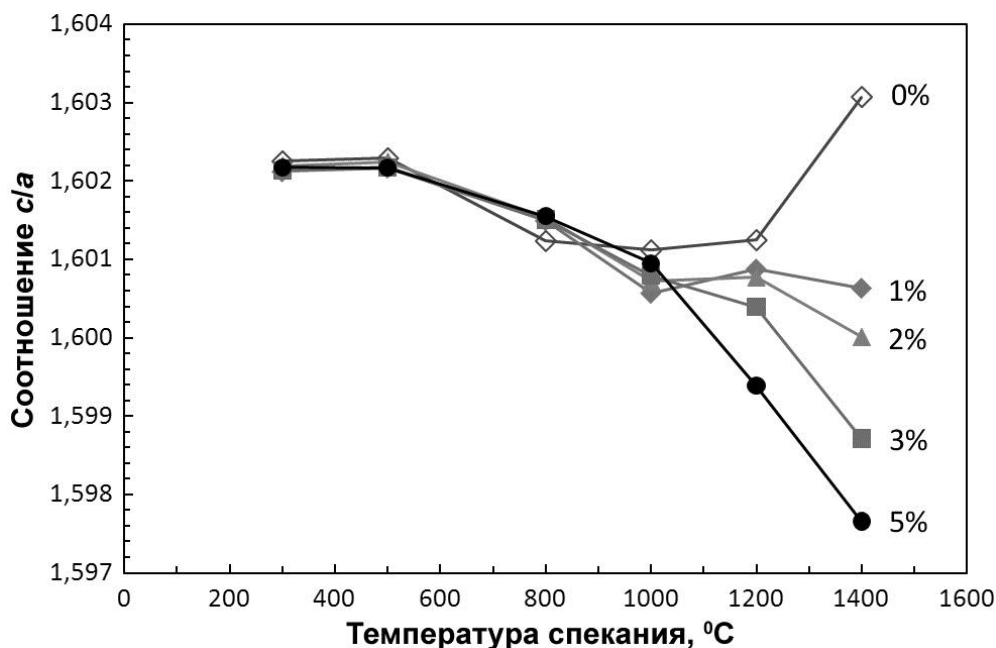


Рис. 4. Трансформация соотношения параметров решетки с/а образцов керамики ZnO и GZO с содержанием галлия 1–5 ат.% в зависимости от температуры спекания

Для выяснения механизма спекания мишеней представляет интерес характер трансформации параметров кристаллической решетки ZnO в исследуемых материалах во всем диапазоне спекания от 300°C до 1400°C, приведенный на рис. 4.

Можно отметить следующие особенности в поведении кривых:

1. В диапазоне до 500°C величина  $c/a$  для всех образцов испытывает небольшое увеличение.

2. От 500 до 1000°C величина  $c/a$  во всех случаях монотонно уменьшается.

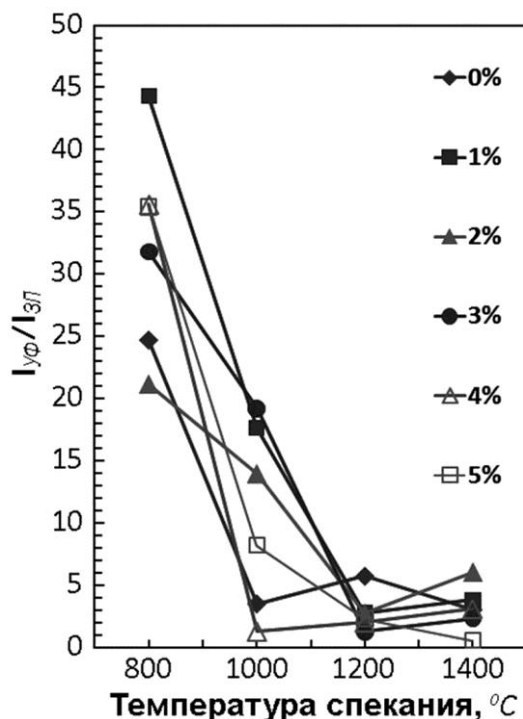
3. При температурах выше 1000°C поведение кривых существенным образом зависит от содержания галлия:

– при отсутствии в составе керамики галлия величина  $c/a$  растет;

– при содержании галлия 1% величина  $c/a$  не претерпевает существенных изменений;

– при содержании галлия 2, 3, 4 и 5% величина  $c/a$  резко уменьшается с ростом температуры; по мере роста уровня легирования ZnO галлием происходит уменьшение величины  $c/a$ .

В [9] показано, что увеличение температуры синтеза слоев ZnO от 200 до 500°C приводило к монотонному уменьшению отношения параметров решетки  $c/a$ , а также к росту концентрации свободных носителей. Мы полагаем, что монотонное уменьшение отношения  $c/a$  при увеличении температуры спекания связано с возникновением кислородных вакансий и формированием на границах зерен легкоплавкой нестехиометричной фазы  $ZnO_{1-x}$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость соотношения интенсивностей краевой и «зеленой» (2.4 эВ) фотолюминесценции склов керамики нелегированного ZnO и GZO с различным содержанием Ga

Хорошо известно, что наличие широкой полосы (около 2.4 эВ) зеленой люминесценции (ЗЛ) свидетельствует о наличии в кристаллической решетке ZnO кислородных вакансий  $V_o$ . Известно также, что термообработка оксида цинка в парах цинка приводит к формированию кислородных вакансий и росту интенсивности зеленой полосы люминесценции [10], а также к росту электропроводности [11].

Для изучения процессов десорбции кислорода с поверхности зерен было исследовано изменение соотношения интенсивностей ультрафиолетового краевого излучения (УФ,  $\lambda = 380$  нм) и полосы ЗЛ ( $\lambda = 520$  нм) в зависимости от состава керамики и температуры спекания. Данные исследований приведены на рис. 5. На рисунке показано, что с ростом температуры от 800 до 1100°C величина отношения интенсивностей полос УФ и ЗЛ существенно падает, что свидетельствует о десорбции кислорода с поверхности зерен керамики.

Рост дефицита кислорода с увеличением температуры спекания керамики может быть обусловлен различием коэффициентов диффузии кислорода и паров цинка. Действительно, при некоей фиксированной температуре в порах керамики устанавливается равновесное давление кислорода и паров цинка. Избыточное давление кислорода и цинка в порах приводит к диффузии избыточного кислорода и паров Zn к поверхности керамики. Поскольку коэффициент диффузии кислорода заметно превышает коэффициент диффузии цинка, в порах устанавливается некоторое избыточное давление паров цинка. Это, в свою очередь, приводит к появлению на поверхности зерен кислородных вакансий и образованию легкоплавкой приповерхностной фазы  $ZnO_{1-x}$ , что подтверждается увеличением интенсивности зеленой люминесценции по отношению к краевой в диапазоне температур спекания 500–1000°C. Наличие легкоплавкой фазы  $ZnO_{1-x}$  обеспечивает существенное снижение температур спекания.

### Заключение

Выполненные исследования процессов спекания керамических мишеней ZnO, ZnO:Ga, ZnO:Ga:В показали, что:

1. Образование на поверхности зерен ZnO нестехиометричной легкоплавкой фазы  $ZnO_{1-x}$  способствует низкотемпературному спеканию мишеней из нелегированного оксида цинка.
2. Внесение в состав мишеней легирующей примеси галлия в объеме, превышающем 1 ат.%, приводит к формированию на межзеренных границах фазы шпинели  $ZnGa_2O_4$ .
3. При увеличении температуры отжига мишеней GZO до 1200°C происходит подавление рефлекса фазы шпинели и образование новой фазы сложного оксида  $Zn_{40}Ga_8O_{52}$ .
4. Внесение в состав мишени ZnO:Ga оксида бора способствует растворению барьерных фаз на межзеренных границах и интенсификации процесса спекания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00919 а.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Minami T.* Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, N 7. P. 1314–1321.
2. *Ellmer K., Klein A., Rech B.* Transparent Conductive Zinc oxide. Berlin: Springer, 2008.
3. Preparation and characterization of solid-state sintered aluminum-doped zinc oxide with different alumina contents / *Y.-H. Chou, J.L.H. Chau, W.L. Wang, C.S. Chen, S.H. Wang, C.C. Yang* // *Bull. Mater. Sci.* 2011. Vol. 34, N 3. P. 477–482.
4. Distribution and Solubility Limit of Al in  $Al_2O_3$ -Doped ZnO Sintered Body / *K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto and J. Hojo* // *J. Ceram. Soc. Jap.* 2007. Vol. 115, N 4. P. 254–261.

5. Dissolution Behavior of Al and Formation Process of  $ZnAl_2O_4$  Phases in  $Al_2O_3$ -Doped ZnO Sintered Bodies / *K. Shirouzu, T. Kawamoto, N. Enomoto, J. Hojo* // *Jap. J. of Applied Physics*. 2010. Vol. 49, N 1. P. 010201.

6. Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO / *M.H. Yoon, S.H. Lee, H.L. Park, H.K. Kim, M.S. Jang* // *J. of Material Science Lett.* 2002. Vol. 21, N 21. P. 1703–1704.

7. Structural and Electrical Properties of Single Crystalline Ga-Doped ZnO Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy / *L. Zhong-Lin, Z. Wen-Qin, X. Ming-Xiang, Z. Feng-Ming, D. You-Wei* // *Chin. Phys. Lett.* 2009. Vol. 26, N 11. P. 2009–2014.

8. *Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A.* The structural and electrical properties of Ga-doped ZnO and Ga, B-codoped ZnO thin films: The effects of additional boron impurity // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2007. Vol. 91. P. 258–260.

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Принята к печати 26.06.2014 г.



---