

EFFECTUL CL ASUPRA CONDUCTIBILITĂȚII STRATURILOR SUBȚIRI DE ZNO:GA

Dumitru RUSNAC^{1,2*}, Natalia KOSTRIKOVA², Gleb COLIBABA^{1,2}

¹Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, Departamentul Fizică Aplicată și Informatică, Chișinău, Moldova

²Institutul de Fizică Aplicată, Chisinau, Moldova

*Autorul corespondent: Rusnac Dumitru, rusnacdumitru7@gmail.com

Rezumat. Investigarea influenței diferiților factori tehnologici asupra proprietăților electrice ale straturilor subțiri ZnO, obținute prin pulverizare magnetron DC a țintelor de ZnO:Ga:Cl. Efectul temperaturii de depunere, grosimea stratului și rata de creștere au fost investigate. Au fost analizată de asemenea transparența UV-VIS, cristalinitatea și dimensiunea cristaliță. Dopajul cu Cl este esențial la cele mai scăzute temperaturi, ceea ce poate reduce rezistivitatea straturilor subțiri de 2 ori la o temperatură de depunere de 100 °C. Au fost obținute cu succes straturi subțiri de ZnO cu o rezistivitate de $2.59 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ și o transparență medie în domeniul spectral vizibil de 89 %. Se propune un model teoretic, care ia în considerare clorură mobilă de Galiu pentru a explica avantajul co-dopajului cu Cl.

Cuvinte cheie: pulverizare magnetron, straturi subțiri, dopant cloruri și galiu.

Introducere. Straturile subțiri de oxid de zinc (ZnO) au perspective largi de aplicare, în special în ceea ce privește dispozitivele fotoconductive și emițătoare de lumină [1,2]. Principalele cerințe pentru aceste straturi sunt o rezistivitate scăzută ($\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) și o transparență ridicată în domeniul spectral vizibil ($\geq 85\%$ pentru filmele de pe substraturi de sticlă). Donorii cei mai tipici pentru ZnO sunt B, Al, Ga și In. Avantajele galiului sunt următoarele: (i) este mai puțin reactivă și mai stabil la oxidare decât Al, (ii) razele atomice ale lui Ga și Zn sunt apropiate unele de altele, oferind o scădere a deformării rețelei ZnO chiar și la un nivel ridicat de dopaj [3], (iii) solubilitatea Ga în ZnO poate atinge cel puțin 4.5% [4]. Rezistivitatea (ρ) de aproximativ $4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ a fost obținută pentru straturile obținute la 250 °C prin pulverizare magnetron [4]. Din păcate, la temperaturi de depunere mai mici (~ 100 °C), aceste mostre prezintă, de obicei, o rezistivitate mai mare, de aproximativ $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, datorită eficienței de dopaj mai mici și a mobilității transportatorului de sarcină mai mică [4]. Cele mai conductibile straturi pot fi obținute prin doparea concomitentă a metalelor din grupa a III-a cu fluor [5], dar F este un element agresiv ceea ce este mai greu folosirea lui. Clorul mai puțin activ ar trebui să fie mai potrivit pentru tehnologia semiconductorilor, însă, ZnCl_2 este foarte higroscopice și volatile, ceea ce limitează utilizarea lor ca surse de dopare în ținte ceramice clasice sinterizate în aer. Tehnica de transport a vaporilor chimici (CVT) poate fi propusă ca o abordare alternativă pentru ceramica de sinterizare. În cele din urmă, ceramica ZnO:Ga:Cl dopată uniform cu o rezistivitate de până la $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, a fost obținute cu succes utilizând CVT [6]. Această investigație extinsă abordează efectul factorilor semnificativi de creștere asupra proprietăților electrice ale straturilor subțiri ZnO:Ga:Cl.

1. Metodologia de obținere a straturilor subțiri de ZnO

Straturile subțiri de ZnO au fost crescute pe substraturi de sticlă prin pulverizare magnetron DC. Temperatura de depunere a variat într-un interval de 100-250 °C. Grosimea stratului subțiri au variat între 400–1100 nm. Argonul cu o puritate de 99.998% și o presiune de $2.7 \cdot 10^{-6}$ atm a fost utilizat ca gaz de lucru. Probele ceramice ZnO:Ga:Cl obținute prin intermediul CVT au fost utilizate drept ținte. Detaliile procesului de sinterizare au fost descrise în Ref. [6]. Concentrația de Ga_2O_3 din țintele ceramice utilizate a fost de 3 mol %. Presiunea ZnCl_2 în mediul gazos de

sinterizare a fost 1 atm care corespunde [Cl] aproximativ 10^{19} cm^{-3} . Pentru a efectua un studiu comparativ, mai multe straturi subțiri ZnO:Ga (fără Cl) și ZnO:Cl au fost crescute folosind ceramica clasică ZnO:Ga și ceramica CVT ZnO:Cl.

Rezistivitatea, concentrația purtătorului de sarcină (n) și mobilitatea Hall (μ) a straturilor subțiri au fost calculate din măsurătorile efectului Hall utilizând metoda Van der Pauw (câmp magnetic de 1 T) cu contacte de In. Difractogramele XRD, înregistrate cu ajutorul radiațiilor $\text{FeK}\alpha$ (1.936\AA), au fost utilizate pentru a analiza structura cristalină și compoziția probelor. Spectrele de transmisie ale straturilor subțiri au fost studiate în intervalul spectral de 300-1000 nm. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

2. Rezultatele experimentale

Dependența rezistivității straturilor de ZnO:Ga de temperatura de depunere este arătată în Fig. 1 (curba Ga). Aceasta dependență $\rho(T)$ este tipică pentru ZnO și a fost descrisă în multe publicații [4]: valoarea lui ρ scade de la $6 \cdot 10^{-4}$ până la $4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ odată cu creșterea temperaturii de depunere de la 100 la 250 °C. Temperaturile înalte favorizează o creștere a concentrației purtătorilor de sarcină și a mobilității lor.

Parametrii electrici ai probelor de ZnO, obținute din ceramica de ZnO:Cl, sunt, de asemenea, prezentate în Fig. 1 (curba Cl). Concentrația foarte scăzută a purtătorilor de sarcină confirmă concentrația scăzută de Cl și de donori reziduali în probele utilizate. Dependența $\rho(T)$ de ZnO:Ga:Cl a straturilor subțiri este nesemnificativă (Fig. 1, curba Ga+Cl, $\sim 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$). Efectul co-dopajului cu Cl crește odată cu scăderea temperaturii de depunere. La cea mai mică temperatură (100 °C), co-doparea cu Cl reduce rezistivitatea de 2 ori. Această micșorare a lui ρ este cauzată de majorarea concentrației purtătorilor de sarcină (concentrația donoarelor), cu toate acestea mobilitatea rămâne aproximativ neschimbătoare.

Îmbunătățirea esențială a conductivității și eficienței dopajului în prezența Cl nu este însoțită de o scădere a transparenței straturilor subțiri investigate în limitele spectrului vizibil. În același timp, spectrul ZnO:Ga:Cl este caracterizat de o transparență mai mare în domeniul spectral ultraviolet (decalaj mai mare de bandă optică) în comparație cu spectrul ZnO:Ga. Această creștere, diferența de bandă optică, rezultă din bine-cunoscutul efect Burstein-Moss [7]. Acest lucru confirmă o concentrație mai mare de electroni liberi în straturile subțiri de ZnO:Ga co-dopat cu Cl.

Figura 2 prezintă difractograma XRD al stratului subțire de ZnO:Ga:Cl. Maximul cu poziția (I_{002}) arată că acest strat constă din cristalini orientați de-a lungul axei c a structurii hexagonale. Creșterea grosimii de la 400 la 1100 nm contribuie la îmbunătățirea cristalinității și la o creștere puternică a I_{002} (Fig. 3 (a)).

Dimensiunea cristalinelor (D), estimată cu ajutorul relației Debay-Sherrer ($D = 0.94\lambda/W\cos(\Theta)$), unde λ este lungimea de undă a radiației XRD, W este lățimea picului la jumătate de înălțimea lui și Θ este unghiul Bragg), crește de la 35 la 50 nm prin creșterea grosimii de la 400 la 1100 nm (Fig. 3 (a)). Ca rezultat, atomii depozitați se încorporează mai bine în rețeaua cristalină a ZnO, îmbunătățind eficiența dopajului (concentrația de electroni), în deosebi mobilitatea purtătorilor de sarcină. Mărirea ratei de depunere de la 15 la 44 nm/min crește dimensiunea cristalinelor de la 42 la 48 nm (800 nm grosimea stratului) și, de asemenea, crește valoarea I_{002} de 3 ori (Fig. 3 (b)).

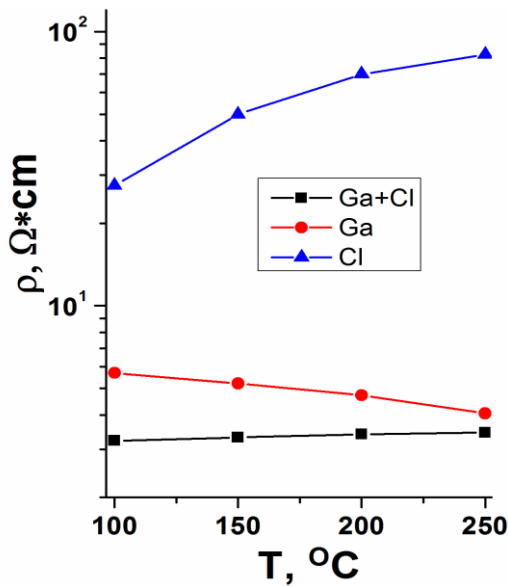


Figura 1. Dependența rezistivității straturilor subțiri de ZnO dopate cu: Cl, Ga și Ga+Cl, de temperature de depunere.

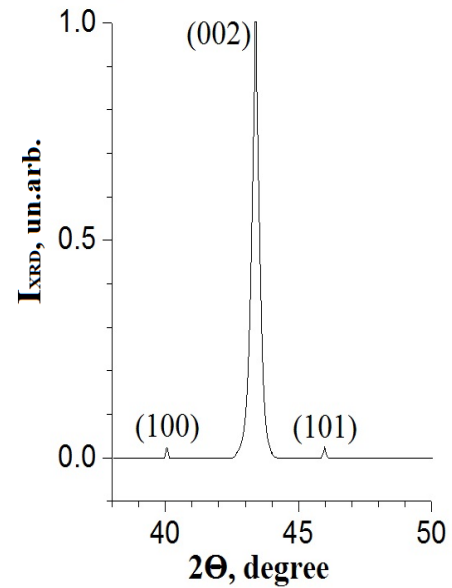


Figura 2. Difractograma straturilor subțiri de ZnO:Ga:Cl.

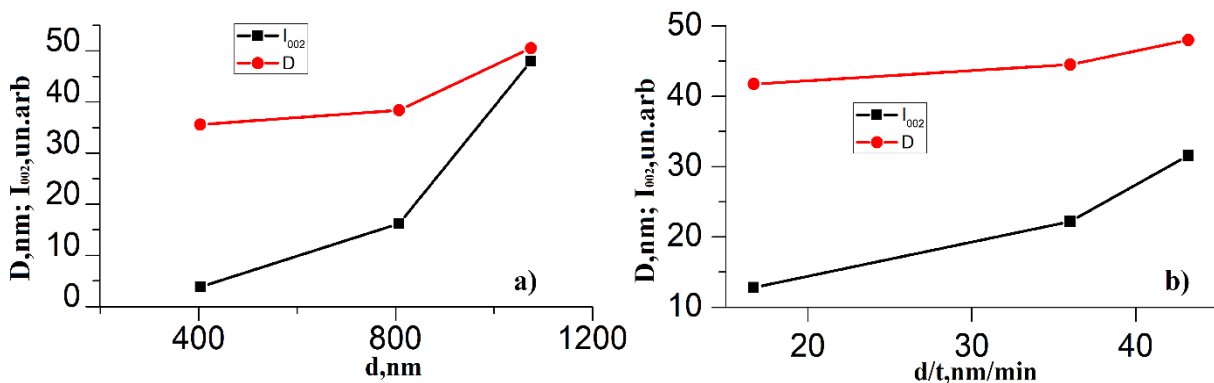


Figura 3. Intensitatea maximului I_{002} și mărimea medie a cristalitelor (D) în dependență de grosimea stratului (a) și rata de depunere (b)

La doparea cu oxizi, o parte semnificativă a moleculelor (particule) dopante, care au mobilitate relativ mică, pot forma diverse incluziuni care se comportă ca centre inactive electric. Acest efect ar trebui să fie mai pronunțat la temperaturi joase de depunere. Cl interacționează cu impuritatea de bază (Ga) formând halogenuri mobile $GaCl_n$. Mobilitatea înaltă a astfel de halogenuri poate explica îmbunătățirea conductivității și eficiența dopării în straturile subțiri de ZnO:Ga:Cl. Atomii metalului dopant, legați cu Cl, au o probabilitate mai mare de a fi încorporați în rețeaua ZnO ca defecte donore. Utilizarea imbinată de ținte ceramice dopate cu Cl și alte metode de reducere a rezistenței deschide posibilitati noi pentru creșterea straturilor subțiri de ZnO înalt conductive.

Concluzii

Această investigație se referă la efectul factorilor semnificativi de creștere asupra proprietăților electrice ale straturilor subțiri de ZnO:Ga:Cl. Straturile subțiri de ZnO:Ga co-dopate cu Cl au o concentrație mai mare a purtătorilor de sarcină și o rezistivitate mai mică. Efectul de

co-dopare poate reduce rezistivitatea de aproximativ 2 ori. Cei mai importanți factori de creștere sunt grosimea stratului și rata de creștere, care măresc orientarea și dimensiunile cristalitelor, totodată măbind mobilitatea purtătorilor de sarcină. Valoarea rezistivității de $2.59 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ se obține pentru straturile, care au o grosime de 800 nm, transparența de 89% și mobilitate de aproximativ $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Atomii metalului dopant (Ga), legați cu Cl, au o probabilitate mai mare de a fi incorporați în rețeaua cristalină de ZnO ca defecte donore cu energia de activare mică.

Mulțumiri: Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului programa de stat cu cifru 20.80009.5007.16.

Referințe

1. K. ELLMER, A. KLEIN, B. RECH. Transparent conductive Zinc oxide, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008
2. Ü. ÖZGÜR, YA.I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M.A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO, H. MORKOÇ. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301
3. M. LALANNE, J.M. SOON, A. BARNABE, L. PRESMANES, I. PASQUET, PH. TAILHADES. Preparation and characterization of the defect–conductivity relationship of Ga-doped ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency–magnetron sputtering. *Journal of Materials Research* 25 (2010) 2407
4. A.KH. ABDUEV, A.K. AKHMEDOV, A.SH. ASVAROV, A.A. ABDULLAEV, S.N. SULTYANOV. Effect of growth temperature on properties of transparent conducting gallium-doped ZnO films. *Semiconductors* 44 (2010) 32
5. FANG-HSING WANG, CHIAO-LU CHANG. Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 370 (2016) 83
6. G.V. COLIBABA, D. RUSNAC, V. FEDOROV, P. PETRENKO, E.V. MONAICO. Low-temperature sintering of highly conductive ZnO:Ga:Cl ceramics by means of chemical vapor transport. *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 443
7. T.S. MOSS. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proc. Phys. Soc. B* 67 (1954) 775