

OBȚINEREA ȚINTELOR DE ZnO CU CONDUCTIBILITATE ÎNALTĂ PRIN REACȚIE CHIMICE DE TRANSPORT

Rusnac DUMITRU

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

rusnacdumitru7@gmail.com

Rezumat. Această lucrare ține de elaborarea unei noi tehnologii de sinterizare a ceramicii de ZnO bazate pe transportul chimic al vaporilor folosind agentul chimic de transport $HCl+H_2+C$. S-au utilizat diferite amestecuri gazoase ca agenți de transport (TA) la intervalul de temperatură 925–1100 °C. Avantajele acestei metode de sinterizare sunt următoarele: temperatura scăzută de sinterizare 1100 °C, diametrul țintei sinterizate reprezintă 99%, duritatea țintei obținute reprezintă 80% din duritatea monocristalului propriu zis, densitatea este de 90-95, lipsa efectului de lipire a ceramicii de pereții fiolei, evitarea grafitizării fiolei de cuarț, evitarea dopării nedorite cu Zn metalic, $ZnCl_2$ sau cu C solid, electroconductibilitate înaltă – $5 (\Omega cm)^{-1}$. Aceasta este o metodă mai simplă și mai eficientă de producere a țintelor magnetronice, straturilor subțiri și a dispozitivelor optoelectronice bazate pe ZnO.

Cuvinte cheie: ținte, sinterizare, pulverizare magnetron, straturi subțiri.

Introducere

Cercetările teoretice și experimentale privind proprietățile materialelor semiconductoare au căpătat o amploare deosebită, rezultatele acestor cercetări fiind imediat urmate de elaborarea principiilor de construcție a dispozitivelor semiconductoare. Printre materialele semiconductoare, un loc important îl ocupă oxizii conductori și transparenti. Aceste materiale, obținute sub formă de straturi subțiri, prezintă un interes deosebit pentru studiu deoarece proprietățile lor fizice le permit pentru a fi utilizate cu succes în diverse domenii precum: oglinzi transparente, celule solare, dispozitive de afișare, senzori de gaz etc. Dintre oxizii transparenti și conductori, oxidul de zinc (ZnO), oxidul de indiu (In_2O_3) și ITO ($In_2O_3:Sn$) reprezintă materialele cele mai intens studiate atât din punct de vedere teoretic cât și aplicativ.

1. Metodologia de obținere a țintelor de ZnO

A fost elaborată o nouă metodologie de obținere a țintelor de ZnO (destinate pulverizării magnetron și producerea de straturi conducătoare subțiri a oxidului de zinc) prin sinterizare datorită reacțiilor de transport chimic. Țintele de ZnO au fost obținute în fiole de cuarț vacumate la presiunea de până la 10^{-4} torr. Pulberile de ZnO au fost sinterizate în diferite medii: aer, CO, C, vapori de $ZnCl_2$, HCl, $HCl+H_2$, $HCl+C$, $HCl+H_2+C$. A fost cercetată eficiența sinterizării țintelor ZnO în dependență de temperatura de tratare termică (900-1100°C), presiunea vaporilor de HCl (1-4 atm), și dimensiunea granulelor materialului ZnO (200-1000 μm).

Ca material de bază servea pulberea de ZnO cu puritatea de 99.8% (produs de Sigma Aldrich). Impuritățile de bază sunt S(0.1%), Pb(0.02) și Zn suprastehiometric. Curățarea pulberii se efectua în fiole de cuarț vacumate, la temperatura de 1080 °C, în timp de 48h. La astfel de temperaturi presiunea vaporilor de ZnS, PbO și Zn – este destul de mare (0.3 torr, 10 torr și 3 atm), ce permite eliminarea efectivă a lor.

Procedura de sinterizare a țintelor de ZnO pe baza reacțiilor chimice de transport include în sine următoarele etape: încărcarea pulberii de ZnO pe fundul planar a camerei de sinterizare; amplasarea deasupra pulberii de ZnO a unei plăci planare cu scopul obținerii a unei grosimi; presarea pulberilor fiind exclusă (Figura 1); vacumarea camerei de sinterizare și introducerea în ea a agenților de transport; instalarea camerei de sinterizare în cuptor la temperatura camerei și

încălzirea ulterioară a lui; tratarea termică în intervalul 900÷1100 °C, cu durata de 48h; răcirea cuptorului cu viteza ce nu depășea 100 °C/h.

Țintele ZnO:HCl:Al,Ga au fost obținute prin coacerea pulberii de ZnO+2mol%Al₂O₃ (sau Ga₂O₃) folosind vapori de HCl cu presiunea de 2 atm, la temperatura de 1100 °C. Diametrul țintelor obținute erau de 25 mm și grosimea de 1mm.

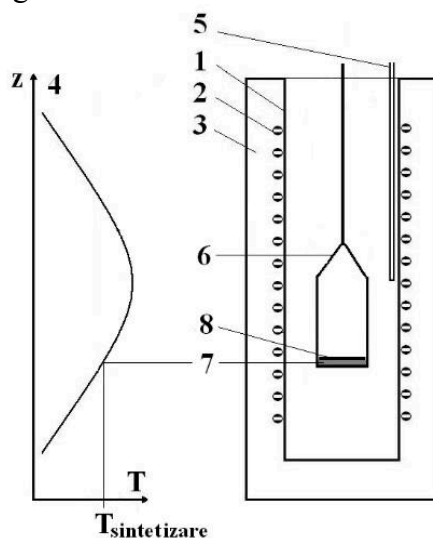


Figura 1. Schema cuptorului electric folosit, profilul axial de temperatură al ei și schema camerei de sinterizare (1 – tubul de ceramică a cuptorului, 2 – bobina electrică de încălzire, 3 – izolator termic, 4 – profilul axial de temperatură a cuptorului, 5 – termocuplu, 6 – fiola din cuarț, 7 – materialul supus sinterizării, 8 – placa de cuarț) [1]

2. Caracteristicile țintelor de ZnO obținute în vapori halogenici

S-a stabilit că țintele obținute prin sinterizarea în aer se caracterizează prin rezistență și conductivitate scăzută ($\sigma \sim 10^{-3}-10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) (Figura 2(a)); descărcarea magnetron a acestor ținte este instabilă. Sinterizarea țintelor într-un mediu CO sau C se caracterizează printr-un efect puternic de lipire pe pereții camerei de creștere și distrugerea parțială a țintelor în procesul de răcire. A fost determinat, că prezența HCl în mediul de sinterizare a țintei reduce efectul de lipire, permite obținerea țintelor cu o duritate și densitate înaltă, cu conductibilitate ridicată, atingând $0.5(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, la temperatura de sinterizare de 1100 °C și presiunea vaporilor de HCl (HCl^0) fiind de cel puțin 2 atm. Conductibilitatea țintei este condiționată de impuritatea donora de clor cu concentrația de ordinul 10^{19} cm^{-3} ($\text{HCl}^0 = 2 \text{ atm}$). Presiunea vaporilor de Zn în acest mediu de sinterizare este 10^{-5} atm . Țintele obținute astfel, nu posedă devieri stehiometrice.

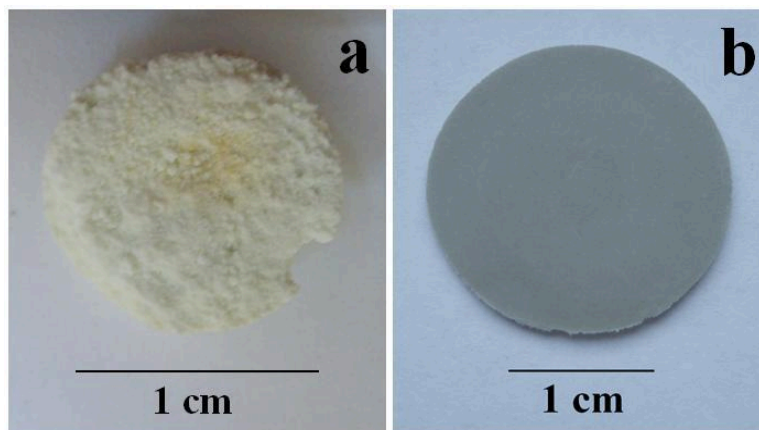


Figura 2. Țintele de ZnO sinterizate în aer (a) și în atmosferă de HCl+H₂+C (b).

Prezența hidrogenului în amestecul HCl+H₂ cu proporția 1:1 mol, favorizează apariția vaporilor de Zn (cu presiunea 0.3 atm) în mediul gazos al camerei de sinterizare, în concordanță cu reacția H₂+ZnO↔H₂O+Zn, și contribuie la apariția excesului de zinc în țintele ZnO obținute, și la creșterea conductibilității lor. Conductibilitatea țintelor obținute în acest caz este 1–2 (Ω·cm)⁻¹ folosind HCl^o (2 atm) + H₂^o (2 atm) (Figura 3(b)). Probe mai conductibile au fost obținute folosind amestecul HCl+H₂+C (Figura 2(b)). Adăugarea C favorizează apariția presiunii înalte a vaporilor de Zn (cu valoarea de 0.7 atm) și mărește conductibilitatea până la 5 (Ω·cm)⁻¹ (ρ = 0.2 Ω·cm) (Figura 3(b)).

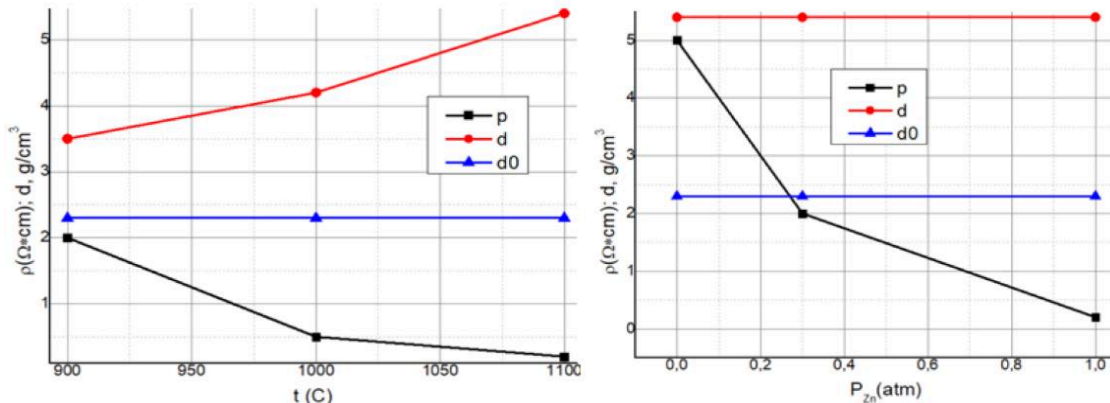


Figura 3. a) Efectul temperaturii de sinterizare asupra rezistenței spețifice (ρ) și densității (d) ceramicii de ZnO; b) Efectul presiunii vaporilor de Zn în mediul de creștere asupra rezistenței spețifice (ρ) și densității (d) a ceramicii de ZnO. Densitatea inițială a pulberii pregătite este notată prin d₀ [2]

Micșorarea temperaturii duce la scăderea vitezei de creștere a cristalelor de ZnO. Analogic, cu micșorarea temperaturii de sinterizare se micșorează gradul de sinterizare și densitatea ceramicii de ZnO, și cu toate aceste brusc scade conductibilitatea. (Figura 3(a)).

Analiza spectrelor XRD ne arată doar maximile ce sunt legate cu ZnO hexagonal (Figura 4). Cercetarea compoziției chimice, efectuată cu ajutorul spectroscopiei razelor Rontgen (EDX), ne arată doar elementele de bază (Figura 5).

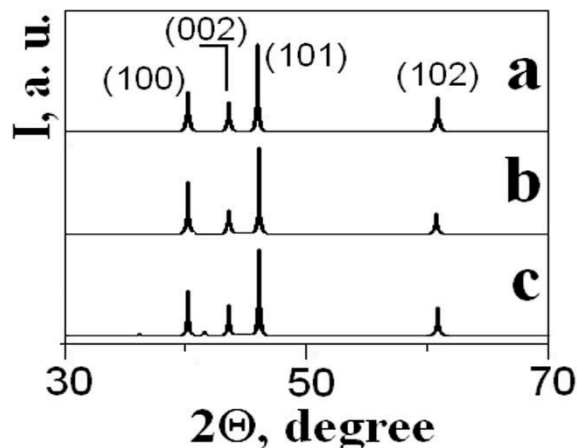


Figura 4. XRD pentru ceramica de ZnO obținute utilizând HCl (2 atm) (a), HCl (2 atm)+H₂ (2 atm) (b), HCl (2 atm) + H₂ (2 atm) + C (1 atm) (c)

În baza țintelor de ZnO:HCl au fost obținute straturi subțiri de ZnO. Însă conductibilitatea acestor straturi nu e mare și are valoarea aproximativ de 10² (Ω·cm)⁻¹. Pentru obținerea straturilor subțiri de ZnO cu conductibilitate ridicată, la fel au fost obținute ținte de ZnO:HCl în cele din urmă dopate cu compușii Al și Ga, prin adăugarea de oxizi corespunzători în pulberea de ZnO, cu o concentrație de 2 mol %. Conductibilitatea unor astfel de ținte dopate crește până la 100 (Ω·cm)⁻¹.

Corespunzător, straturile de ZnO dopate cu Al și Ga, posedă o conductibilitate de $10^3 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, ceea ce face posibilitatea de a le folosi în optoelectronică.

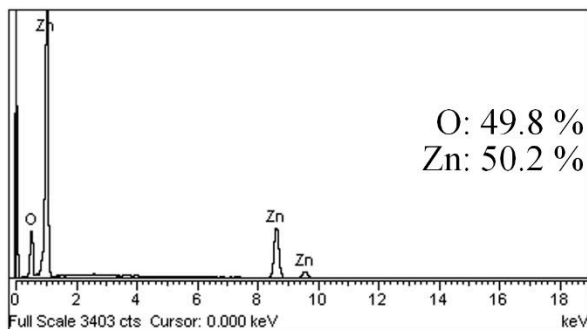


Figura 5. Spectrul EDX a ceramicii de ZnO obținute utilizând HCl(2 atm)+H₂(2atm) +C(1 atm)

Avantajele acestei metode de obținere a țintelor de ZnO și dezavantajele metodelor clasice sunt prezentate în Tabel 1.

Tabel 1.

Avantajele metodei de obținerea a țintelor de ZnO

Nr.	Denumirea	Avantajele metodei HCl+H ₂ +C	Dezavantajele metodelor clasice de sinterizare
1		Lipsa presării	Presarea țintei minim cu 500kg/cm ²
2		Temperatura de sinterizare 1100°C	Temperatura de sinterizare 1400-1500°C
3		99% din diametrul inițial	20% din diametrul inițial
4		80% din duritatea monocristalului	Duritate redusă (1100°C)
5		90-95% din densitatea ZnO	60-70% din densitate (1100°C)
6		Conductibilitatea - $5(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	$10^{-4}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (1100°C)

Concluzii: A fost elaborată o nouă metodologie de obținere a țintelor de ZnO prin sinterizare datorită reacțiilor de transport chimic. S-a stabilit că țintele obținute prin sinterizarea în aer se caracterizează prin rezistență și conductivitate scăzută ($\sigma \sim 10^{-3}-10^{-4}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$). A fost determinat, că prezența HCl în mediul de sinterizare a țintei reduce efectul de lipire, permite obținerea țintelor cu o duritate și densitate înaltă, cu conductibilitate ridicată, atingând $0.5 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, la temperatura de sinterizare de 1100 °C și presiunea vaporilor de HCl (HCl^o) fiind de cel puțin 2 atm. Țintele ZnO:HCl:Al,Ga au fost obținute prin coacerea pulberii de ZnO+2mol%Al₂O₃ (sau Ga₂O₃) folosind vapori de HCl cu presiunea de 2 atm, la temperatura de 1100 °C. Diametrul țintelor obținute erau de 25 mm și grosimea de 1mm.

Mulțumire: Doctorandul, Rusnac Dumitru, țin să îi mulțumesc conducătorului meu științific, domnului Colibaba Gleb, Dr., conf. cercet. pentru acel bagaj de sfaturi, cunoștințe, abilități și aptitudini de lucru în laborator. Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului programa de stat cu cifru 20.80009.5007.16.

Referințe:

1. COLIBABA, G.V. Sintering highly conductive ZnO:HCl ceramics by means of chemical vapor transport reactions. In: *Ceramics International*, 2019, 45 (13), pp. 15843-15848.
2. RUSNAC, D., Obținerea straturilor subțiri de ZnO cu conductibilitate înaltă prin pulverizare magnetron a țintelor preparate în vapori halogenici. In: *Analele științifice ale USM, Științe ale naturii și exacte*, 2019, pp. 23-27.