

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO С МИКРОДОБАВКАМИ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ

В. М. Колешко¹, А. В. Гулай¹, А. А. Шевченко², В. А. Гулай¹, Т. А. Кузнецова², М. А. Андреев²

¹Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

²Институт порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь

Поступила 25.08.2011 г.

Разработан способ получения распыляемых керамических мишеней на основе оксида цинка путем импульсного и статического прессования порошка ZnO с добавками соединений редкоземельных элементов в количестве 1–4 мас.%. Исследован процесс ионно-лучевого распыления указанных мишеней и электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка при легировании их оксидами и фторидами редкоземельных элементов.

Введение. Оксид цинка – полифункциональный оксидный материал с уникальными характеристиками – используется для изготовления компонентов целого ряда микро-нанoeлектронных устройств. Несмотря на очевидную простоту состава, физико-химические свойства оксида цинка варьируются в очень широких пределах в зависимости от условий синтеза или последующей обработки. Изменение физических характеристик объясняется особенностями этого материала: существенной нестехиометрией состава (избыточное количество атомов цинка или наличие вакансий кислорода); большим интервалом изменения удельного сопротивления (от 10^1 до 10^{12} Ом · см); достаточно просто реализуемыми методами легирования как в результате классического изоморфизма, так и при внедрении дополнительных ионов в междоузлия; возможностью получения *n*- или *p*-типа проводимости [1–2].

В последние годы интенсивно развиваются технологии получения тонких пленок (толщиной от 5–10 нм до 2–5 мкм) оксида цинка для микро-наносенсорики. С целью повышения чувствительности сенсорных элементов на основе тонких пленок ZnO к контролируемым параметрам используется введение в их состав различных легирующих элементов [2]. Способы легирования данных пленок, как правило, обуславливаются технологией их нанесения, а также свойствами легирующих материалов. С учетом вышеизложенного формирование тонких пленок

с приемлемыми электрофизическими свойствами осуществляли путем вакуумного (ионно-лучевого, магнетронного) распыления керамических мишеней оксида цинка, легированных соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ). Введение РЗЭ позволяет повысить электрофизические параметры чувствительных тонкопленочных наноструктур.

Значительный интерес представляет исследование свойств исходных порошков оксида цинка и редкоземельных соединений, параметров формируемых на их основе керамических мишеней, а также процесса их вакуумного распыления при получении тонких пленок. Важным представляется изучение характеристик сверхтонких пленок (толщиной 2–200 нм) оксида цинка с микродобавками редкоземельных соединений как активных сенсорных элементов: диэлектриков МДП и МДМ наноструктур; пьезоэлектриков для наноструктур на поверхностных акустических волнах.

Физико-механические свойства распыляемых керамических мишеней ZnO с микродобавками соединений РЗЭ. Получение керамических материалов с заданной структурой и свойствами требует тщательного изучения закономерностей прессования и спекания, которые, в свою очередь, зависят от свойств порошков, во многом определяемых их физико-химической предысторией. Это касается таких параметров, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц, их

активность и гранулометрический состав, что в итоге определяет функциональные свойства изделий. В качестве основы исходного материала для получения мишеней нами использовался оксид цинка марки «ЧДА» (ГОСТ 10262–73, изм. 4). Проведенный анализ степени чистоты, элементного состава, формы частиц и их распределения по размерам, полученный с использованием сканирующего электронного микроскопа («CamScan», Англия) и анализатора изображения «Минимаджискан», показал, что исходный порошок ZnO был 99,90% чистоты, суммарное содержание примесей в котором не превышало 0,1 мас.%. Весовой процент цинка в порошке – 80,3%, кислорода – 19,7%. В основной массе частицы оксида цинка были продолговатой формы (длиной 0,2–0,5 мкм, шириной 0,2–0,4 мкм, средний размер – 0,25 мкм, фактор формы ~0,85). Удельная поверхность исходного порошка ZnO, измеренная методом БЭТ, составила 3,5 м²/г, а измельченного – 5,3 м²/г. Традиционно используемые мишени для получения тонких пленок, как правило, не содержат легирующих добавок, что сужает и сдерживает многообразные применения тонких пленок в микроэлектронном производстве. В то же время, исходя из изучения электронной и атомной структуры элементов, показано, что введение микродобавок соединений редкоземельных элементов в концентрации 0,1–5,0% (по массе) позволяет улучшить электроакустические и оптические свойства пьезоэлектрических тонких пленок, в частности диэлектрическую проницаемость, электрическую прочность, коэффициент электромеханической связи. Более того, микродобавки в значительной степени определяют влияние физических и химических параметров на геометрические, электрические и упругие свойства чувствительного пьезоэлектрического слоя микро-сенсора на поверхностных акустических волнах.

Проведено изучение закономерностей формирования экспериментальных образцов мишеней из исходного порошка оксида цинка и этого порошка, молотого в планетарной шаровой мельнице «САНД» с халцедоновыми шарами и чашами при скорости вращения последних 340 мин⁻¹ в среде этилового спирта в течение 2 ч и таким же образом приготовленных смесей ZnO – 1–5 мас.% соединений РЗЭ.

Анализ полученных зависимостей «давление прессования–плотность» показал, что без

использования связующих традиционным статическим методом невозможно достичь относительных плотностей прессовок из исходного порошка ZnO (дисперсностью ~ 250 нм) более чем 66% ($\rho \sim 3,75$ г/см³). Помолом в планетарной шаровой мельнице удалось активировать исходный порошок, измельчить его примерно в 1,5 раза ($d_{ср} \sim 180$ нм) и увеличить относительную плотность прессовок до 69% ($\rho \sim 3,9$ г/см³). Композиции на основе оксида цинка с добавками соединений РЗЭ прессовались несколько хуже ($\rho_{отн} \sim 63\%$).

Известно [3], что оптимальными функциональными свойствами обычно обладает мелкокристаллическая высокоплотная керамика. Поэтому перед спеканием прессовок из наноразмерных порошков добиваются максимально возможной степени уплотнения. В этом случае высокая плотность позволяет проводить процессы спекания при относительно низких температурах, исключая существенное укрупнение зерна. С этой целью нами проведены эксперименты по взрывному компактированию по плоской схеме нагружения ($p \sim 4$ ГПа) оксида цинка, без использования связующего и предварительного гранулирования. Эти экспериментальные образцы имели максимальную плотность после прессования ($\rho_{отн} \sim 75\text{--}83\%$). Преимущество взрывного компактирования по сравнению с традиционным статическим в достижении более высоких плотностей прессовок (примерно на 15–20%) свидетельствует о значительном снижении роли сил адгезии частиц порошка в условиях динамического сжатия, т. е. при быстром перемещении частиц. Кроме того, в этом случае уплотнение порошков ZnO обусловлено процессами хрупкого разрушения агломератов частиц и других структурных элементов, их переукладкой, механическим зацеплением, расклиниванием, а также адиабатическим характером процесса.

Для практического использования мишеней необходимо добиваться, чтобы оксидная керамика сочетала в себе целый комплекс физических и механических свойств. Одним из путей улучшения их является увеличение плотности материала, снижение общей пористости и значительное повышение трещиностойкости, создание мелкокристаллической микроструктуры с равномерным химическим составом без посторонних включений и трещин.

Исследование влияния температуры спекания на плотность экспериментальных образцов на основе ZnO показало, что с ростом температуры спекания от 1000 до 1200 °C плотность (относительная плотность) спрессованных статическим методом образцов из исходного ультрадисперсного порошка ZnO возрастала от 4,82 г/см³ (85%) до 5,46 г/см³ (96%), а для образцов, полученных из молотых в течение 2 ч порошков ZnO, – от 4,88 г/см³ (86%) до 5,52 г/см³ (97,5%). Плотность образцов из композиционных порошков с добавкой Y₂O₃ была несколько ниже и составляла соответственно 5,42 г/см³ (ZnO + 1 мас.% Y₂O₃) и 5,28 г/см³ (ZnO + 5 мас.% Y₂O₃).

Все образцы на основе ZnO с легирующими добавками, полученные взрывным прессованием, даже после спекания на воздухе при температуре 1000 °C имели относительную плотность 98–99%. Такие высокие значения плотности очень важны для мишеней, поскольку это существенно упрощает методы их крепления и охлаждения, а также в дальнейшем определяет свойства осажденных пленок, скорости их роста, скорости откачки вакуумной системы и др.

Проведенная оценка физико-механических свойств экспериментальных образцов, полученных в различных режимах, показала, что микротвердость ZnO по сравнению с другими оксидными керамическими материалами (Al₂O₃ и ZrO₂) невысокая. Однако полученные значения H_v выше, чем указанные в литературе, примерно в 1,3–1,8 раза [4], а коэффициента трещиностойкости – выше в 2,5–6 раз. Более высокие, чем у других авторов, значения микротвердости и коэффициента трещиностойкости обусловлены использованием ультрадисперсных порошков и взрывного метода нагружения, который создает высокую плотность дислокаций.

Исследование эволюции микроструктуры полученных экспериментальных образцов на основе ZnO в зависимости от режимов изготовления и типа легирующей фторидной добавки показало, что после спекания при 1100 °C 1 ч для керамики состава ZnO–4 мас.% HoF₃ начинается процесс припекания кристаллов, образуется каркасная структура. Размер кристаллитов составлял 1,2–1,8 мкм, а размер пор, связанных друг с другом и протяженных, – около 0,5 мкм. С ростом температуры спекания до 1200 °C пористость образца уменьшалась, наблюдался рост

размера кристаллитов, размер пор, достаточно равномерно распределенных по объему образца, составлял 0,5–0,6 мкм. При температуре 1300 °C процесс спекания завершился. Формировалась практически беспористая структура с размером кристаллитов 2–3 мкм. Легирующая добавка на основе гольмия была равномерно распределена по объему, преимущественно по границам кристаллитов. Ее размер составлял 0,5–0,6 мкм. Эти данные были подтверждены микрорентгеноспектральным анализом.

Аналогичные закономерности наблюдались с ростом температуры до 1300 °C для состава ZnO–4 мас.% ErF₃. Однако для данного состава при 1300 °C уже наблюдались крупные кристаллиты с отдельными внутризеренными порами (0,5–0,6 мкм). Вероятно, при такой температуре для данного состава уже начинался процесс интенсивной собирательной рекристаллизации. Для состава ZnO–4 мас.% YF₃ при 1200 °C процесс рекристаллизации еще не начинался. Размер кристаллитов составлял 1–2 мкм, размер многочисленных пор ~0,5–0,6 мкм (рис. 1).

Получение тонких пленок оксида цинка с микродобавками редкоземельных соединений. Исследованы электрофизические характеристики тонких пленок, полученных из указанных мишеней, на подложках кремния в зависимости от технологических режимов напыления. Напыление тонких пленок на основе ZnO проводили на установке УВНИПА-1-001 с двухлучевым ионным источником. Ток соленоида – 8 А, параметры источника $U_{ист}$ – 3 кВ, $J_{ист}$ – 0,1 А, рабочее давление в камере – $6 \cdot 10^{-2}$ Па. Время напыления варьировали от 5 до 60 мин, угол наклона потока ионов к подложке составлял 60 и 90°. Толщина пленок измерялась при помощи микроскопа МИИ-4, а также рассчитывалась исходя из спектрального положения интерференционных полос, наблюдаемых в области прозрачности в спектрах пропускания пленок. Сопrotивление покрытия измерялось прибором ИУС-2.

С использованием сканирующей электронной микроскопии исследованы морфология поверхности и особенности микроструктуры тонких пленок на основе ZnO с легирующими добавками соединений редкоземельных элементов, сформированных методом ионно-лучевого распыления на кремниевых подложках ориентации (111) (рис. 2). Установлено, что с увеличением времени напыления от 6 до 18 мин толщина

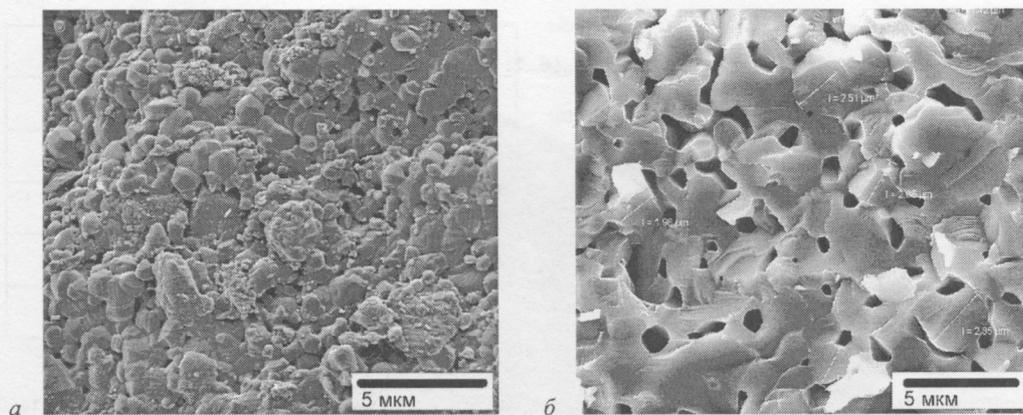


Рис. 1. Микроструктура распыляемых мишеней: *а* – ZnO–4 мас.% Y_2O_3 , взрывное прессование, спекание при 1100 °С 1 ч; *б* – ZnO–4 мас.% YF_3 , статическое прессование, спекание при 1200 °С 1 ч

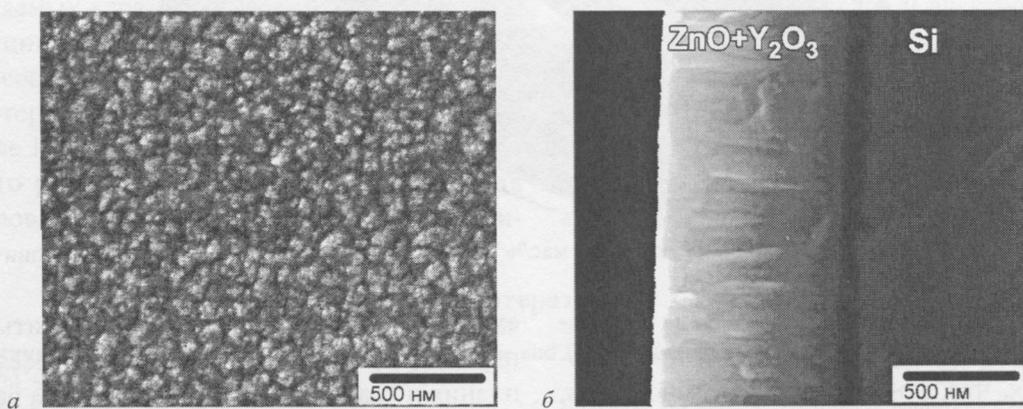


Рис. 2. Морфология поверхности (*а*) и излома (*б*) тонких пленок оксида цинка с микродобавками редкоземельных соединений (данные сканирующей электронной микроскопии, TeScan)

формируемого покрытия возрастала от 300 до 800 нм. Состав получаемых тонких пленок соответствовал составу исходной керамической мишени. Поверхность полученных тонких пленок имеет микрорельеф с характерным размером 30–50 нм, а микроструктура тонких пленок имеет вид прорастающих столбчатых кристаллов в направлении, перпендикулярном плоскости кремниевой подложки.

Морфологию поверхности тонких пленок ZnO–4 мас.% Y_2O_3 исследовали также методом атомно-силовой микроскопии с использованием прибора НТ-206 («ОДО Микротестмашины», Беларусь) со стандартными кремниевыми зондами производства «MicroMasch» Со (Россия). Радиус закругления зонда составлял 10 мкм, разрешение по вертикали – 0,2 нм, по горизонтали – 2 нм. Использовались режимы топографии и «Torsion» (или режим латеральных сил), при котором регистрируется величина кручения консоли зонда. Отмечена высокая гладкость полученных по-

крытий ($R_a \sim 8$ нм при размере поля 30 30 мкм). В объеме тонких пленок имеются зерна размером 50–80 нм, однако зеренная структура не является однородной (рис. 3). Зерна выявляются в составе линейных образований, характерных для ионно-лучевых покрытий, нанесенных на подложку с микроследами от механической полировки. Ширина наименьших линейных образований совпадает с диаметром зерен 50–80 нм. Между указанными линейными элементами наблюдаются впадины глубиной до 200 нм. Отсутствие зеренной структуры с непрерывными границами может свидетельствовать о распределении наноразмерных кристаллитов-зерен в аморфной матрице. Вероятно, условия формирования пленки не обеспечили ее полной кристаллизации.

Эксперименты показали, что сопротивление образцов уменьшается при нанесении тонких пленок на нагретую подложку (таблица). Это характерно как для легированных, так и для неле-

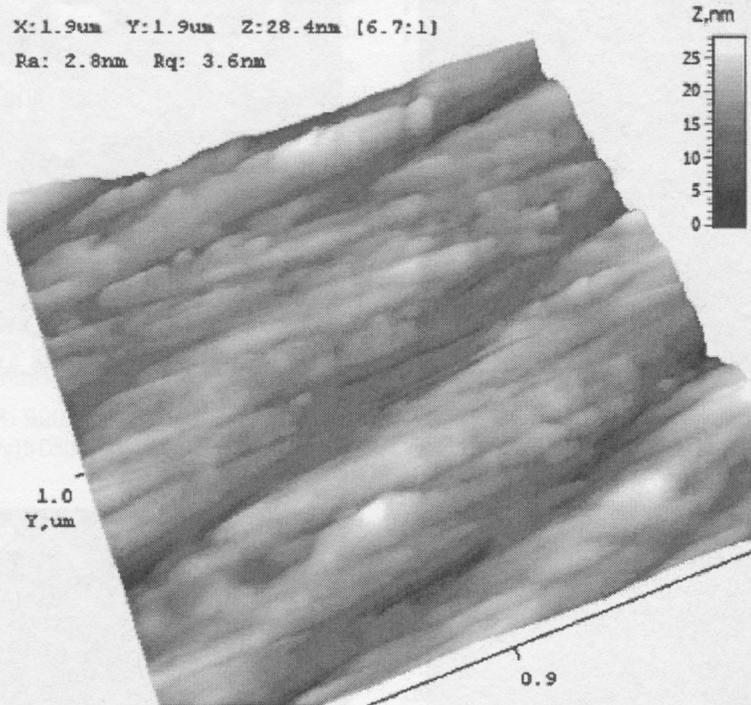


Рис. 3. Микроструктура тонких пленок ZnO –4 мас.% Y₂O₃ по данным атомно-силовой микроскопии

гированных пленок. Добавка кислорода при нанесении пленки приводила к увеличению ее сопротивления, что, по-видимому, связано с тем, что в условиях кислородного насыщения материала пленки и с приближением к полной стехиометрии состава уменьшается концентрация носителей заряда. В легированной пленке, напыленной на нагретую подложку, проводимость также возрастала. Таким образом, электрические свойства пленок ZnO, нанесенных на нагретую подложку, свидетельствуют об улучшении их кристалличности по сравнению с пленками, полученными при комнатной температуре.

Выполнено исследование вольт-амперных и вольт-фарадных зависимостей (измеритель иммитанса E7-20) для тонкопленочных наноструктур ZnO с микродобавками оксидов редкоземельных элементов (рис. 4). С использовани-

ем полученных зависимостей рассчитываются параметры, характеризующие процессы накопления и транспорта носителей заряда на границе раздела пленка–подложка. В качестве одного из методов моделирования полученных наноструктур применяется аппроксимация вольт-амперных характеристик линейными зависимостями в координатах Шоттки–Ричардсона, Пула–Френкеля, Фаулера–Нордгейма. Устанавливаются механизмы переноса зарядов на разных участках вольт-амперной характеристики, т. е. при разных значениях напряженности электрического поля в наноструктуре. При контроле вольт-фарадных зависимостей исследуется напряжение в точке плоских зон и энергетическая плотность поверхностных состояний. Устанавливаются диапазоны температур, в которых указанные параметры имеют минимальное значение.

Влияние условий напыления на толщину и удельное сопротивление пленок на основе ZnO на подложках кремния ориентации (111)

Образец	Мишень	Рабочий газ	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	d , мкм	R , Ом · см
1	ZnO	Ar + O ₂	20	0,26	>10
2	ZnO	Ar	20	0,27	$1,3 \cdot 10^{-2}$
3	ZnO: 4% Y ₂ O ₃	Ar	20	0,25	$1,7 \cdot 10^{-2}$
4	ZnO	Ar + O ₂	230	0,28	1
5	ZnO:4% Y ₂ O ₃	Ar	230	0,34	$3 \cdot 10^{-3}$

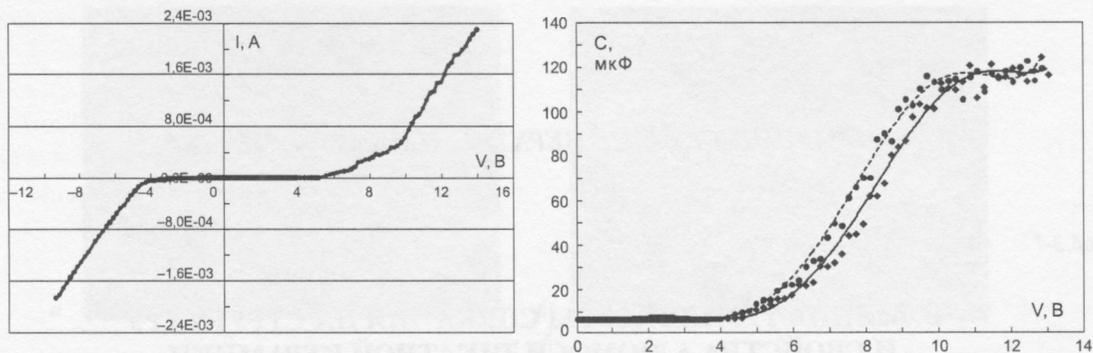


Рис. 4. Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная (б) характеристики сенсорных МДП наноструктур на основе тонких пленок ZnO – 4 мас.% Y₂O₃ (сплошная линия – прямая ветвь C-V характеристики, штриховая линия – обратная ветвь)

Заключение. Разработан способ получения распыляемых керамических мишеней на основе оксида цинка путем импульсного и статического прессования порошка ZnO с добавками оксидов и фторидов редкоземельных элементов в количестве 1–4 мас.%. Исследован процесс ионно-лучевого распыления указанных мишеней для формирования тонких пленок на основе окси-

да цинка в технологии сенсорных наносистем. Изучены микроструктура и электрофизические свойства тонких пленок оксида цинка при легировании их оксидами и фторидами редкоземельных элементов.

Работа выполнена в рамках ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.05 и ГППНИ «Композиционные материалы», задание 4.03.

Литература

1. **Ozgur, U.** Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices / U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 1–103.
2. **Recent progress in processing and properties of ZnO** / S. J. Pearton [et al.] // J. Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50. – P. 294–301.
3. **Андреевский, Р. А.** Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р. А. Андреевский // Успехи химии. – 1994. – № 5. – С. 431–448.
4. **Справочник.** Физико-химические свойства окислов / под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Metallurgy, 1978. – 472 с.

PRODUCTION OF THIN FILMS ZnO WITH ADDITIVES OF COMPOUND RARE-EARTH ELEMENTS FOR SPUTTERING CERAMIC TARGETS

V. M. KOLESHKO¹, A. V. GULAY¹, A. A. SHEVCHENOK², V. A. GULAY¹, T. A. KUZNETSOVA², M. A. ANDREEV²

¹Byelorussian National Technical University, Minsk, Belarus

²Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus

Method of production sputtering ceramic targets on the base of ZnO are developed by impulse and static compaction of ZnO powder with additives (1–4 mas.%) of compound rare-earth elements. Process of ion-beam sputtering of given targets and electro-physical properties of thin films ZnO for doping oxides and fluorides of rare-earth elements are investigated.