

ЛОКАЛИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В СЛОЯХ ZnO:Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. А. Ш. Асваров¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, В. М. Каневский¹, А. К. Ахмедов², А. Х. Абдуев^{3,*},
З. Х. Калажоков⁴

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
Махачкала, Россия

³Государственный университет просвещения, Мытищи, Россия

⁴Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: a_abduev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 11.01.2024 г.

Исследованы особенности локализации алюминия и механизм формирования донорных центров в слоях ZnO:Al, синтезированных методом высокочастотного магнетронного распыления. Показано, что алюминий преимущественно локализуется на межзеренных границах оксида цинка в собственной оксидной фазе. Механизм окисления Al на межзеренных границах существенным образом зависит от содержания кислорода в рабочей камере: при распылении в атмосфере чистого аргона в условиях дефицита кислорода окисление алюминия происходит в результате взаимодействия с кислородом поверхностного слоя кристаллитов оксида цинка с формированием на межзеренных границах поверхностных донорных центров. С увеличением парциального давления кислорода алюминий преимущественно окисляется кислородом из газовой атмосферы, формируя на межзеренных границах собственную барьерную фазу.

DOI: 10.31857/S0023476124020147, EDN: YSGBUY

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования в области формирования прозрачных электродов для многочисленных приложений обусловлены поиском альтернативных материалов для замены слоев оксида индия-олова In₂O₃:Sn (ИТО), а также новых низкотемпературных решений для гибкой прозрачной электроники на полимерных (рулонных) носителях.

Один из прорывных результатов в данном направлении – создание прозрачных электродов на основе трехслойных тонкопленочных структур оксид/металл/оксид. Эти гибкие ультратонкие структуры, формируемые без принудительного нагрева подложек, характеризуются рекордно низким удельным сопротивлением ($\rho \leq 5 \times 10^{-5}$ Ом·см) при сохранении относительно высокого оптического пропускания ($T \geq 85\%$) в видимом диапазоне спектра [1]. Весьма перспективными представляются также исследования в области формирования прозрачных электродов на основе многослойных систем, в частности систем

с модулированным легированием [2–4]. Однако приведенные выше многослойные решения не могут знаменовать полное исчерпание возможностей улучшения характеристик традиционных однородных поликристаллических прозрачных проводящих оксидных (transparent conductive oxide – TCO) слоев, легированных донорной примесью. Резервы их дальнейшего улучшения могут быть обнаружены при детальном анализе механизмов их зарождения и роста, состава и структуры межзеренных границ.

Низкое структурное совершенство магнетронных слоев TCO обусловлено особенностями магнетронного синтеза в условиях, далеких от равновесных, к которым можно отнести островковый характер формирования зародышей и, как следствие, низкое совершенство слоев на начальной стадии осаждения, агрегацию атомов в газовой фазе, высокоэнергетическое воздействие на поверхность роста ионных потоков и излучения магнетронной плазмы, сложность контроля состава и архитектуры межзеренных границ [5].

Существенным фактором, снижающим структурное совершенство и стабильность слоев, является и склонность легирующих примесей к локализации на межзеренных границах. Сравнительные исследования стабильности функциональных характеристик магнетронных слоев ТСО на основе ZnO при длительной обработке при температуре 85°C и относительной влажности 85% показали более высокую скорость деградации пористых низкотемпературных слоев ZnO:Al в результате диффузии кислорода по межзеренным границам [6].

В [7] были выполнены исследования условий локализации атомов галлия и алюминия при солегировании слоев ZnO. Показано, что наблюдаемое увеличение холловской подвижности и концентрации носителей для солегированных пленок связано с различной пространственной локализацией атомов Ga и Al в слоях. В диапазоне растворимости ионы Ga внедрялись в кристаллическую решетку ZnO, а примесь Al преимущественно локализовывалась на межзеренных границах и формировала новые центры кристаллизации.

Локализация атомов легирующих примесей в слоях ZnO в значительной степени определяется их расположением в ряду активности металлов по отношению к цинку. Другим важным фактором, оказывающим серьезное влияние на поведение примеси на поверхности роста, является уровень содержания кислорода в составе потока реагентов к подложке, определяющий характер локализации и активации примеси и, как следствие, основные механизмы образования и рассеяния свободных носителей заряда в слоях [8].

Измерения показали, что превышение температуры синтеза 200°C существенно влияет на структуру и характеристики слоев. Это связано с усилением процессов адсорбции–десорбции кислорода на поверхности роста и с принципиальным изменением механизма роста в зависимости от стехиометрического состава.

Описанные в литературе модели локализации Al в зернах слоев ZnO содержат много противоречий. В значительной части публикаций отмечается, что атомы Al при уровнях легирования, не превышающих 1.5–2 ат. %, замещают Zn в узлах решетки (Al_{Zn}). В то же время в ряде работ показано, что большая часть Al даже при низких уровнях легирования локализуется на межзеренных границах. Так, в [9] отмечена низкая растворимость Al в матрице ZnO, что объясняется различиями в степени окисления Zn и Al, их ионных радиусов и координационных чисел.

Локализация доноров на межзеренных границах может обуславливать рост проводимости границ зерен [10]. Кроме того, известен транспорт носителей по дислокационным стенкам в монокристаллах [11]. В [12–14] показано, что захват электронов

дислокациями и границами зерен может приводить к увеличению их проводимости.

В работе изучены особенности локализации Al в слоях ZnO, синтезированных методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней. Для моделирования процесса транспорта носителей в слоях ZnO:Al в условиях окисления Al на межзеренных границах синтезированы многослойные структуры $32 \times (ZnO/Al_2O_3)$ и измерена их электропроводность в продольном направлении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все рассматриваемые слои были получены на установке магнетронного распыления, оснащенной многопозиционным узлом нагрева подложек барабанного типа, при индивидуальном задании температуры каждого держателя подложек.

Для осаждения слоев использовали керамические мишени диаметром 50.8 мм и толщиной 4 мм, полученные путем искрового спекания субмикронных порошков и порошковых смесей на основе оксидов цинка и алюминия чистотой 4N.

Перед началом распыления камеру откачивали до остаточного давления 2×10^{-4} Па. Одиночные слои ZnO:Al с 3 и 6 ат. % легирующей примеси (ZnO:3%Al и ZnO:6%Al соответственно) были получены методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней соответствующего состава в атмосфере чистого аргона (5N) и газовой смеси Ar/O₂ (90/10) при давлении 0.3 Па и расходе рабочего газа на уровне 20 ст. см³/мин. Осаждение проводили одновременно на подложки при различной температуре (50, 100, 200 и 300°C). Мощность разряда в процессе распыления была стабилизирована на уровне 100 Вт. Длительность процесса осаждения составляла 200 мин.

Тонкопленочные многослойные структуры $32 \times (ZnO/Al_2O_3)$ были получены в едином цикле путем последовательного осаждения слоев при прохождении барабана с подложками перед зонами распыления двух диаметрально расположенных магнетронов с мишенями Al₂O₃ и ZnO. Распыление мишеней проводили в атмосфере аргона (5N) при давлении в камере 0.3 Па, частоте 13.56 МГц и мощности разряда 50 и 100 Вт соответственно. Расход аргона в процессе распыления был стабилизирован на уровне 20 ст. см³/мин. В качестве подложки на каждый держатель была установлена одна пластина размером 25 × 26 × 1.1 мм из боросиликатного стекла и одна термически окисленная с поверхности кремниевая пластина размером 25 × 10 × 0.5 мм для измерения толщин. Перед началом осаждения проводили предварительное распыление на заслонку в течение 10 мин. Многослойную структуру осаждали одновременно на подложки при разной температуре: 50, 100, 200 и 300°C.

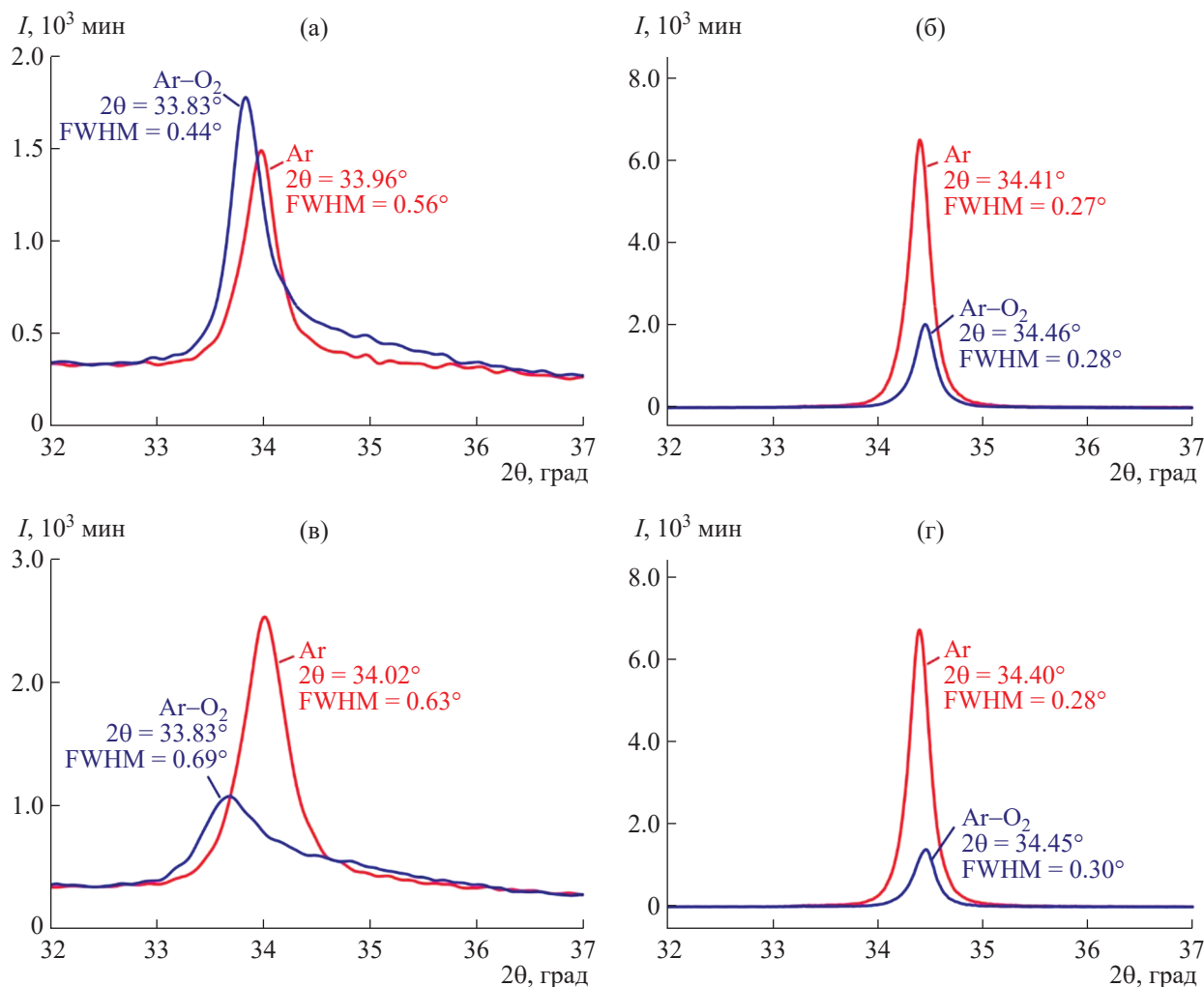


Рис. 1. Дифрактограммы слоев ZnO:3%Al (а, б) и ZnO:6%Al (в, г), осажденных при температуре подложки 50 (а, в) и 300°C (б, г) в атмосфере рабочего газа Ar и Ar–O₂.

Скорость вращения барабана с подложками составляла ~0.17 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки – 100 мм. Длительность процесса осаждения 186 мин. Первым осаждался слой Al₂O₃, последним – слой ZnO. Расчетные толщины слоев в многослойной структуре определяли исходя из скоростей роста единичных слоев оксидов алюминия и цинка толщиной 300 нм в данных режимах. Они составляли ориентировочно 2 и 9 нм соответственно.

Морфологию и толщину осажденных слоев определяли с использованием растровой электронной микроскопии (Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для исследования структуры поперечного слоя и картирования распределения элементов в слое применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (Теснаи Osiris, FEI, США). Рентгеноструктурные исследования

и рентгенофлуоресцентная электронная спектроскопия (РФЭС) были проведены на порошковом дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) и спектрометре Thermo Scientific K-Alpha (США) соответственно. Электрические характеристики слоев были получены путем измерения эффекта Холла в геометрии ван дер Пау.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры слоев методом рентгеновской дифракции. Данные рентгеноструктурных исследований слоев ZnO:3%Al и ZnO:6%Al, синтезированных при температурах 50 и 300°C в средах Ar и Ar–O₂, приведены на рис. 1. По результатам анализа данных можно сделать следующие обобщения.

Относительное снижение ширины рефлекса 002 ZnO на середине высоты (FWHM – full width half

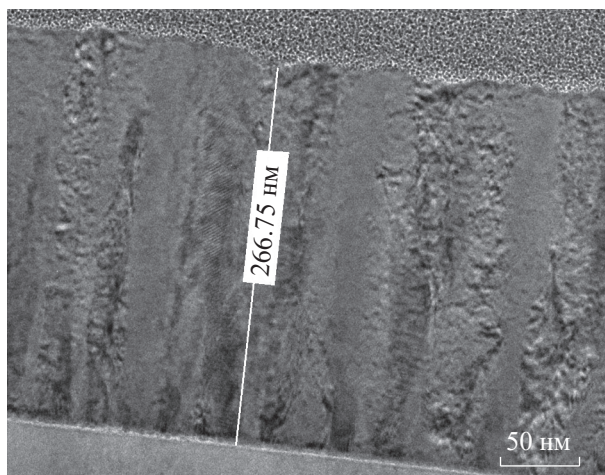


Рис. 2. ПЭМ-изображение слоя ZnO:6%Al, осажденного при температуре подложки 300°C.

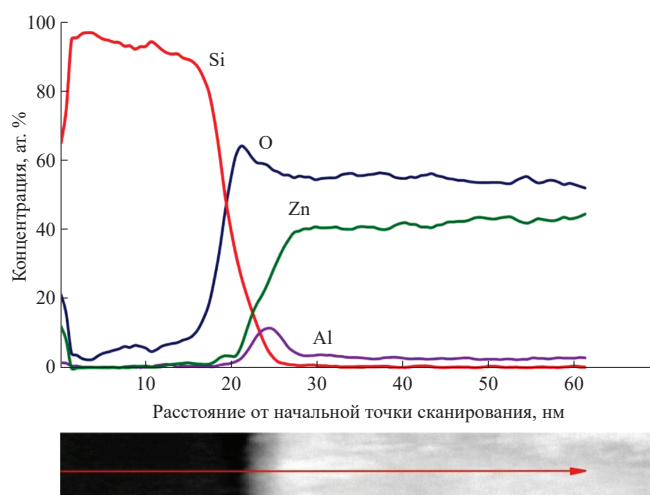


Рис. 3. Данные энергодисперсионного анализа о распределении химических элементов вблизи границы раздела подложка–слой для слоя ZnO:6%Al, осажденного при температуре подложки 300°C.

maximum) в слоях ZnO:3%Al при 50°C в среде, содержащей кислород, обусловлено некоторым ростом температуры в результате экзотермической реакции окисления Al на поверхности роста. Повышение уровня легирования (ZnO:6%Al) при температуре 50°C приводит к снижению размеров зерен (увеличению FWHM) в результате увеличения плотности центров кристаллизации. При синтезе слоев в чистом аргоне и газовой смеси Ar–O₂ при 300°C наблюдаются близкие величины FWHM, что может свидетельствовать о преимущественной локализации атомов Al на межзеренных границах. Форма наблюдаемых отражений для слоев, полученных при комнатной температуре, свидетельствует

о дефектной структуре нанокристаллической фазы ZnO, для которой характерно сильное рассеяние свободных носителей заряда. С увеличением температуры подложки наблюдается заметный рост интенсивности рефлекса, уменьшение FWHM и его сдвиг в сторону табличного значения.

Синтез слоев при температурах выше 250°C протекает в условиях значительной десорбции кислорода с поверхности роста [6]. Это приводит к существенному росту размеров зерен и диаметра столбов в формируемых столбчатых структурах вследствие формирования нестехиометрической фазы ZnO_{1-x} и увеличения длины миграции атомов на поверхности роста. Синтезируемые в данных условиях слои характеризуются высокой электропроводностью, обусловленной как легирующей донорной примесью, так и кислородными вакансиями [15].

В [16] показано, что превышение предела растворимости алюминия в ZnO приводит к снижению рельефа, поскольку атомы Al создают новые центры кристаллизации и уменьшают размеры зерен. Интенсивность рефлекса 002 ZnO увеличивается по мере роста содержания Al до 1.5% и далее снижается.

Согласно [17] сопротивление пленок ZnO:Al уменьшается до достижения уровня легирования 1.5–2 ат. % Al и увеличивается при дальнейшем внесении Al в результате сегрегации алюминия на поверхностных и межкристаллитных границах. Известно, что внесение кислорода в состав атмосферы ведет к снижению эффективной активации доноров Al и электропроводности [18].

Исследование микроструктуры слоев методом ПЭМ. Методом ПЭМ были исследованы слои ZnO:6%Al, синтезированные при температуре 300°C на подложках термически окисленного с поверхности Si. Уровень легирования слоев (6 ат. %) заведомо превышал величину предельной растворимости Al в ZnO. ПЭМ-изображение слоя ZnO:6%Al (рис. 2) демонстрирует типичную для слоев ZnO столбчатую структуру.

По данным энергодисперсионного анализа смесь локализуется в тонком начальном слое толщиной ~10 нм (рис. 3). Соотношение Al/(Zn+Al) в этом тонком слое вблизи подложки достигало значения 33%, тогда как в толще слоя, вдали от подложки, это соотношение соответствовало исходному содержанию примеси в мишени (6 ат. %). Локализация избыточного алюминия на границе с подложкой связана с относительно высоким давлением паров цинка, приводящим к его реиспарению с гетерогенной поверхности на начальном этапе роста [19, 20].

Данные энергодисперсионной спектроскопии о распределении химических элементов в толще слоя ZnO:6%Al вдоль линии, перпендикулярной столбам, приведены на рис. 4. Можно видеть,

что в слое вдоль линии сканирования, пересекающей несколько границ столбов, присутствуют локальные области, в которых наблюдаются максимумы содержания Al и O, совпадающие с минимумами содержания Zn. Это может свидетельствовать о преимущественной сегрегации окисленного алюминия на границах столбов. Соотношение Al/(Zn+Al) вдоль линии варьировалось от 4.4 до 6.8%.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Для более детального изучения процессов сегрегации легирующей примеси Al на границах зерен были проведены РФЭС-исследования слоя ZnO:6%Al. На рис. 5 представлен обзорный спектр образца ZnO:6%Al, напыленного при температуре подложки 300°C, согласно которому химический состав слоя был следующим: Zn – 28.78, Al – 2.74, O – 46.04, C – 22.45 ат. %. Анализ данных РФЭС показывает несколько завышенное значение Al/(Zn+Al) = 8.7% по сравнению с данными энергодисперсионного микроанализа (~6% в объеме образца).

Анализ фотоэлектронного пика дублета Zn2p (рис. 6) показал, что на поверхности образца весь цинк образует соединение ZnO. На это указывают значения энергии связи пика Zn2p_{3/2} 1021.8 эВ, его расщепления 23.07 эВ, а также модифицированный параметр Вагнера 2009.6 эВ, который был вычислен как сумма энергии связи, соответствующей фотоэлектронному пику, и кинетической энергии оже-электронов 987.7 эВ [21].

Анализ химических состояний атомов кислорода был проведен с помощью разложения на компоненты спектра O1s. Кислород на поверхности находится в форме решеточного кислорода в составе оксидов металлов (530.2 эВ – 61.48%), входит в состав гидроксидов (531.97 эВ – 27.48%) и остальная часть (532.98 эВ – 11.03%) – в молекулах воды, адсорбированных на поверхности (рис. 7а).

Алюминий представлен пиком дублета Al2p малой интенсивности (рис. 7б). Из-за некоторого уширения этого пика можно предположить, что на поверхности алюминий образует как минимум два состояния. Разложение на составляющие позволяет сделать вывод, что ~53% алюминия связаны в оксиде Al₂O₃ (74.9 эВ), а остальная часть образует Al(OH)₃ (74.1 эВ) [22]. Можно полагать, что обнаруживаемые пики, соответствующие оксиду и гидроксиду алюминия, локализируются на межзеренных границах.

Обсудим вопрос локализации атомов алюминия в слоях ZnO:Al. В результате РФЭС-анализа [23] слоев ZnO:Al, синтезированных методом химического осаждения, были обнаружены поверхностная сегрегация алюминия и сформировавшаяся фаза Al₂O₃ на границах зерен, что связали с достижением предела растворимости в пленке

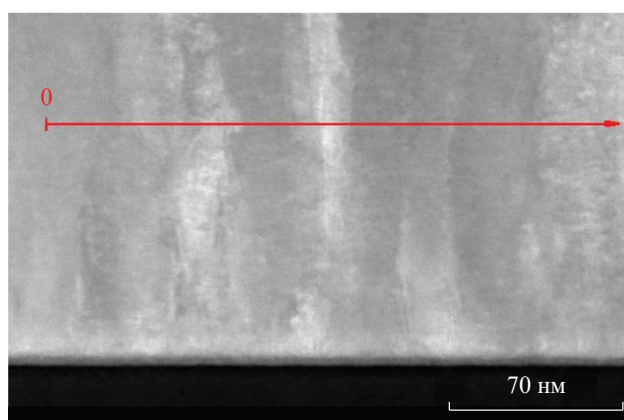
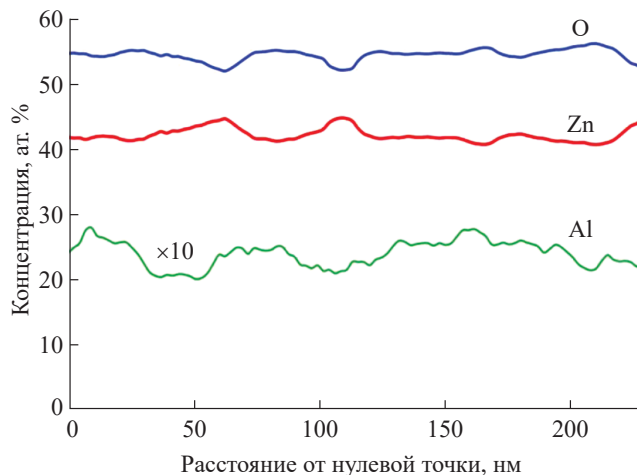


Рис. 4. Данные энергодисперсионного анализа о распределении химических элементов в слое ZnO:6%Al, осаждаемом при температуре подложки 300°C, вдоль линии, пересекающей столбы параллельно подложке.

ZnO. Формирование Al³⁺ на поверхности пленок и в объеме определяли по соотношению между 2p-пиками алюминия и цинка.

В [24] пришли к заключению, что в спектре Al2p два пика при энергии связи 73.5 и 74.2 эВ указывают на окисление Al в слоях ZnO:Al. В керамике ZnO:Al [25] алюминий обнаружен в качестве примеси замещения.

В [26] изучены процессы термодиффузии атомов Al, Zn и O в двухслойных структурах Al/ZnO/Si при 200, 400 и 600°C. Полученные результаты связали с легированием слоев ZnO алюминием и переходом слоя Al в окисленное состояние, что приводит к улучшению электропроводности и прозрачности пленок ZnO:Al.

В [25] методом РФЭС и рассеяния низкоэнергетических ионов изучена начальная стадия формирования границы раздела между Al и ZnO. Граница раздела прерывистая и составляет ~90% поверхности ZnO, Al восстанавливает ZnO, образуя Al₂O₃

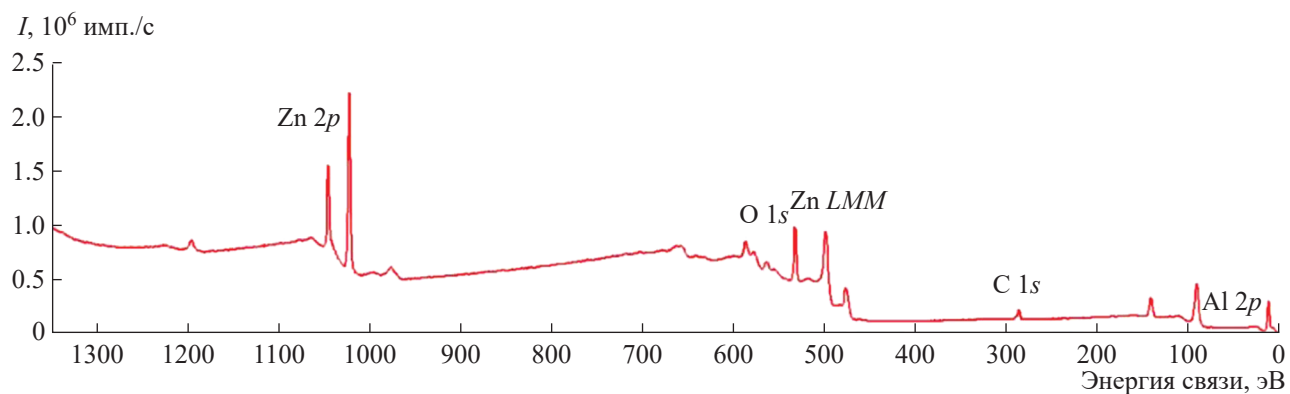


Рис. 5. Обзорный РФЭ-спектр образца ZnO:6%Al.

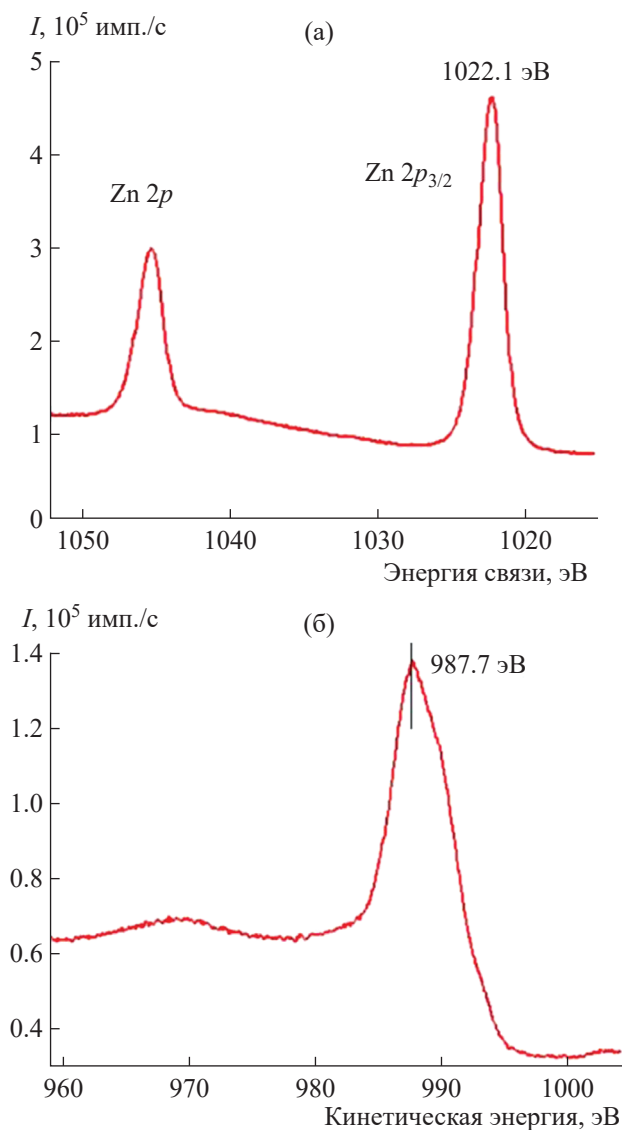


Рис. 6. Области РФЭ-спектра с рефлексами Zn2p, Zn2p_{3/2} (а) и Zn LMM (б).

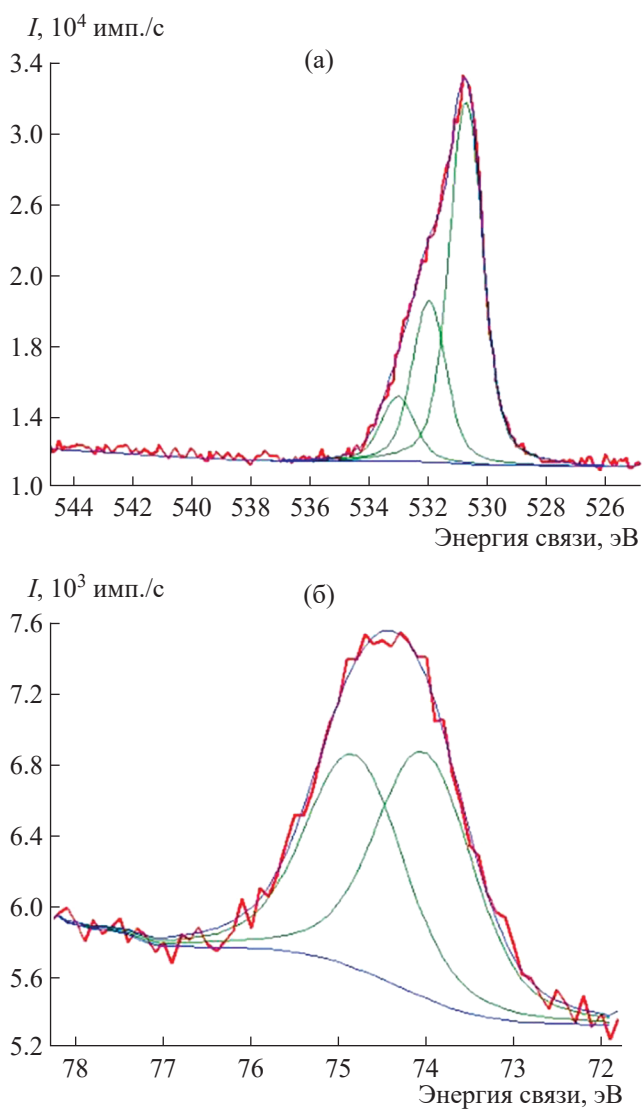


Рис. 7. Области РФЭ-спектра с рефлексами O1s (а) и Al2p (б).

и свободный Zn. Это может быть обусловлено тем, что алюминий с его высоким стандартным электродным потенциалом ($E_0 = -1.66$ В) при осаждении окисляется, взаимодействуя с поверхностью ZnO, и создает на границе раздела кислородные вакансии.

В результате настоящих исследований, как и в [26], в слоях не выявлен Al в качестве примеси замещения. Можно полагать, что пики, соответствующие оксиду и гидроксиду, отвечают локализации на межзеренных границах, что связано с высокой химической активностью алюминия.

В процессе синтеза слоев ZnO:Al в среде Ar осаждение атома Al на поверхность ZnO сопровождается окислением Al при взаимодействии с оксидом цинка, встроенным в решетку:



По второму сценарию атом алюминия на поверхности роста может окислиться кислородом из газовой фазы, но при этом донорные центры не формируются. На поверхности роста формируется лишь новый центр кристаллизации, приводящий к росту удельной поверхности зерен.

Исследования показали, что при осаждении слоев ZnO:Al на кремниевых подложках формируется промежуточный тонкий подслой с избыточным содержанием алюминия. Согласно рис. 3, по мере приближения к границе с подложкой увеличивается содержание Al, кислорода и Si при уменьшении содержания Zn.

Локализация избыточного алюминия на границе с подложкой наблюдалась в [19]. Было отмечено, что до концентрации Al 1 ат. % формирование столбчатой структуры начинается непосредственно на поверхности подложки; с ростом концентрации Al толщина мелкокристаллического слоя возрастает, после чего идет традиционный рост столбчатых структур. При концентрациях Al выше 7 ат. % слои остаются мелкокристаллическими на всем протяжении роста без перехода к формированию столбчатых структур.

В [19] на основании выполненных и предшествующих исследований сделан вывод, что относительное увеличение содержания Al в мелкокристаллических слоях на границе с подложкой обусловлено относительно высоким давлением паров цинка, приводящим к его реиспарению с поверхности. В [27] на основании расчетов сделан вывод, что эффективная диффузия Al увеличивается в предварительно легированном образце, что объясняется более высоким содержанием комплекса $V_2\text{-Zn}$ (V – вакансия).

В [28] исследован механизм формирования омического контакта Al с эпитаксиальным слоем оксида цинка n -типа (ZnO:Al). Образование граничной

фазы Al–ZnO при комнатной температуре обусловило низкое удельное сопротивление (8×10^{-4} Ом·см). Результаты анализа профилей глубины оже-электронной спектроскопии, РФЭС и рентгеновской дифракции под скользящим углом показывают, что межфазная реакция между Al и ZnO приводит к увеличению концентрации легирующей примеси в области поверхности ZnO и, как следствие, к низкому удельному контактному сопротивлению без необходимости процесса термического отжига.

Выполненные в настоящей работе исследования методами РФЭС и ПЭМ однородных легированных слоев ZnO:Al с уровнем легирования, превышающим предельную растворимость (6 ат. %), показывают сегрегацию атомов алюминия на межзеренных границах и формирование переходного зародышевого слоя с повышенным содержанием алюминия.

Сегрегация Al на межзеренных границах приводит к его окислению и формированию фазы Al_2O_3 . Она может обладать модулированной структурой и меньшей шириной запрещенной зоны, что приводит к увеличению электропроводности в области межзеренных границ [29].

Выполненные исследования позволяют предложить следующую модель формирования обогащенного алюминием слоя. Изначально температура подложки устанавливается и поддерживается нагревателями с электронными регуляторами. Температуру подложки контролируют с помощью термопары, помещенной (как правило) под поверхность подложки. После открытия заслонки, находящейся над подложкой, начинается дополнительный нагрев подложки потоком распыляемых материалов, положительно заряженных ионов кислорода и излучением магнетронной плазмы. Это приводит к монотонному возрастанию температуры на поверхности роста. Как отмечено в [19], относительное увеличение содержания алюминия происходит в результате реиспарения цинка из-за относительно большого давления его паров. На поверхности формируется слой мелкокристаллических частиц на основе системы Al–Zn–O. По мере осаждения температура поверхности роста возрастает из-за внешних воздействий. Реализуется переход к формированию столбчатых структур с параметрами, соответствующими температуре поверхности и, соответственно, длине миграции атомов. В [15] было показано, что синтез из потока реагентов с избытком паров цинка приводит к формированию на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} . На стадии роста столбчатых структур алюминий может встраиваться в решетку в качестве примеси замещения. Избыточный Al локализуется на границах зерен.

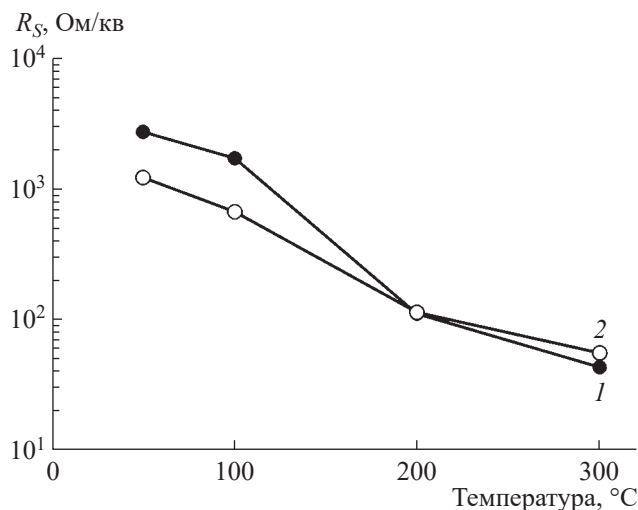


Рис. 8. Зависимости поверхностного сопротивления R_S слоев ZnO:3%Al (1) и ZnO:6%Al (2) от температуры подложки.

Электрические характеристики слоев. На рис. 8 показаны графики зависимости поверхностного сопротивления R_S слоев ZnO:Al от температуры синтеза. Можно видеть две характерные области снижения сопротивления слоев ZnO:3%Al и ZnO:6%Al, обусловленные активной десорбцией кислорода. Действительно, десорбция кислорода возрастает по мере повышения температуры до 200°C, увеличивается концентрация кислородных вакансий и, соответственно, концентрация свободных носителей. При температурах в окрестности 200°C по модели Матаре [30] процесс может протекать по следующей схеме:

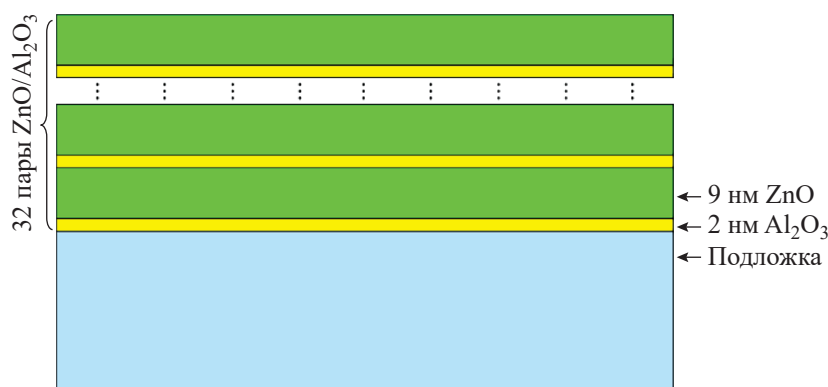
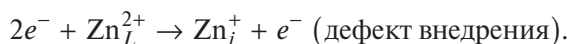
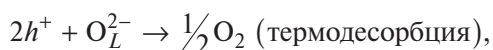


Рис. 9. Архитектура многослойной структуры Al₂O₃/ZnO.

Избыточный цинк внедряется в междоузлия и становится донором.

Граница раздела Al₂O₃/ZnO. Согласно данным [31] в многослойных структурах Al₂O₃/ZnO, полученных методом атомно-слоевого осаждения вблизи границ слоев, формируются двумерные потенциальные ямы с электронным газом.

Для оценки поведения носителей заряда в слоях в области границ раздела Al₂O₃/ZnO были исследованы электрические характеристики тонкопленочных многослойных структур, полученных методом последовательного магнетронного осаждения слоев оксидов алюминия и цинка при различных температурах подложек. Многослойная структура состояла из 32 пар слоев Al₂O₃(2 нм)/ZnO(9 нм) (рис. 9). Характеристики сравнивали с контрольным образцом нелегированного слоя ZnO толщиной, эквивалентной суммарной толщине слоев ZnO в многослойной структуре, синтезированных при 300°C. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Можно видеть, что в многослойных структурах, синтезированных при относительно низкой температуре (50 и 100°C), электропроводность существенно (более чем в 20 раз) выше по отношению к слоям нелегированного оксида цинка. Полагаем, что на границах слоев ZnO/Al₂O₃ формируется потенциальная яма, в которой электронный газ обеспечивает более высокую электропроводность по сравнению с исходными вложенными слоями ZnO и Al₂O₃.

Полученные результаты являются линейной моделью формирования структур ZnO/Al₂O₃ на границах зерен в результате сегрегации Al на границах зерен и его последующего окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования процессов магнетронного формирования слоев ZnO:Al позволяют определить влияние химической активности донорной примеси на характер распределения доноров в слоях и их

Таблица 1. Удельное сопротивление ρ , холловская подвижность μ и концентрация N носителей заряда многослойных структур $32 \times \text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, синтезированных при различной температуре подложек ($T_{\text{п}}$)

Тип слоистой структуры	$T_{\text{п}}$, °C	ρ , 10^{-3} Ом·см	μ , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	N , 10^{19} см^{-3}
Многослойная структура $32 \times \text{Al}_2\text{O}_3(2 \text{ нм})/\text{ZnO}(9 \text{ нм})$	50	20.80	4.94	6.08
	100	21.8	4.88	5.87
	200	46.8	2.76	4.84
	300	306	0.27	7.56
Слой нелегированного ZnO	300	505.6	5.45	0.23

структуру. Осаждение слоев ZnO:Al при магнетронном распылении керамических мишеней имеет следующие особенности.

В структуре слоев ZnO:Al есть нанокристаллический подслой толщиной ~ 10 нм с повышенным содержанием легирующей примеси, который обусловлен частичным реиспарением цинка с гетерогенной поверхности подложки на начальном этапе роста.

Одним из факторов, приводящих к неоднородности структуры по толщине и распределению легирующей примеси, является нестабильность температуры непосредственно на поверхности роста в процессе осаждения. В результате воздействия излучения плазмы магнетронного разряда и бомбардировки поверхности роста отрицательными ионами кислорода реальная температура поверхности монотонно возрастает.

Рост температуры в процессе синтеза приводит к переходу от локального формирования зародышей к формированию столбчатых структур при достижении определенной длины миграции атомов на поверхности роста. Увеличение длины миграции атомов при синтезе в среде Ag обусловлено избыточным содержанием паров цинка в составе потока реагентов и формированием на поверхности роста легкоплавкой фазы ZnO_{1-x} .

РФЭС-исследования слоев ZnO:Al с уровнем легирования Al, превышающим предельную растворимость, показывают сегрегацию атомов алюминия на межзеренных границах и границах столбов. Высокая степень сегрегации Al на межзеренных границах определяется расположением донорной примеси в ряду активности металлов относительно цинка и, соответственно, склонностью к окислению. Al с его стандартным потенциалом -1.66 В в процессе роста преимущественно локализуется на межзеренных границах, границах столбов и на границе с поверхностью подложки.

Поведение Al на межзеренных границах также существенным образом зависит от содержания кислорода в рабочей камере: при распылении в атмосфере чистого аргона в условиях дефицита кислорода окисление алюминия происходит в результате

взаимодействия с кислородом поверхностного слоя кристаллитов оксида цинка с формированием на межзеренных границах поверхностных донорных центров. Сегрегированные атомы алюминия стимулируют процесс создания донорного центра, но донорами не являются. С увеличением парциального давления кислорода алюминий преимущественно окисляется кислородом из газовой атмосферы, формируя на межзеренных границах самостоятельную барьерную фазу без образования донорных центров.

Полагаем, что перспективы дальнейшего расширения внедрения магнетронных функциональных слоев на основе легированного оксида цинка в устройства прозрачной электроники нового поколения напрямую зависят от успешности решения ряда задач в области эффективного контроля и стабилизации парциального давления кислорода в камере и температуры поверхности роста на всем протяжении процесса осаждения слоев, повышения эффективности активации легирующей примеси.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00157) с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” и Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boscarino S., Crupi I., Mirabella S. et al.* // *Physica A*. 2014. V. 116. P. 1287.
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8222-9>
2. *Afre R.A., Sharma N., Sharon M. et al.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 79.
3. *Cohen D.J., Barnett S.A.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 053705.
<https://doi.org/10.1063/1.2035898>
4. *Akhmedov A., Abduev A., Murliev E. et al.* // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3740.
<https://doi.org/10.3390/ma16103740>
5. *Meng F., Ge F., Chen Y. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 365. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.013>

6. *Abdudev A., Akhmedov A., Asvarov A. et al.* // SID Symposium Digest of Technical Papers. 2019. V. 50. P. 977. <https://doi.org/10.1002/sdtp.13089>
7. *Asvarov A.S., Abdudev A.K., Akhmedov A.K. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 5862. <https://doi.org/10.3390/ma15175862>
8. *Ellmer K., Mientus R.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 5829. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.082>
9. *Wu Y., Giddings A.D., Verheijen M.A. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1209. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03501>
10. *Jose J., Khadar M.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 304–306. P. 810. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01579-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01579-3)
11. *Reiche M., Kittler M., Krause H.M.* // Solid State Phenom. 2013. V. 205–206. P. 293. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.205-206.293>
12. *Лашкова Н.А., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 48.
13. *El-Shaarawy M.G., Khairy M., Mousa M.A.* // Adv. Powder Technol. 2020. V. 31. P. 1333. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.009>
14. *Liu J., Huang X., Duan J. et al.* // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 3710. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.043>
15. *Abdudev A., Akhmedov A., Asvarov A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012039>
16. *Khlayboonme S.T., Thowladda W.* // Mater. Res. Express. 2021. V. 8. P. 076402. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac113d>
17. *Nasr B., Dasgupta S., Wang D. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 103721. <https://doi.org/10.1063/1.3511346>
18. *Novák P., Kozák T., Šutta P. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2018. V. 215. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700951>
19. *Sieber I., Wanderka N., Urban I. et al.* // Thin Solid Films. 1998. V. 330. P. 108. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00608-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00608-7)
20. *Bikowski A., Rengachari M., Nie M. et al.* // APL Mater. 2015. V. 3. P. 060701. <https://doi.org/10.1063/1.4922152>
21. *Fiermans L., Vennik J., Dekeyser W.* // J. Surf. Sci. 1975. V. 63. P. 390.
22. *Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Grafov O.Y.* // Coatings. 2022. V. 12. P. 1468. <https://doi.org/10.3390/coatings12101468>
23. *Potter D.B., Parkin I.P., Carmal C.J.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 33164. <https://doi.org/10.1039/c8ra06417b>
24. *Daza L.G., Martin-Tovar E.A., Castro-Rodriguez R.* // Inorg. Organomet. Polym. 2017. V. 27. P. 1563. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0617-6>
25. *Li L., Fang L., Zhou X.J. et al.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 2009. V. 173. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.03.001>
26. *Tong C., Yun J., Chen Y.-J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 3985. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11285>
27. *Sky T.N., Johansen K.M., Venkatachalapathy V. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 245204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.245204>
28. *Kim H.-K., Seong T.-Y., Kim K.-K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 976. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.976>
29. *Wei J., Ogawa T., Feng B et al.* // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 2530. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05298>
30. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
31. *Ryabko A.A., Mazing D.S., Bobkov A.A. et al.* // Phys. Solid State. 2022. V. 64. P. 1657. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54187.408>

LOCALIZATION OF ALUMINUM IN ZnO: Al LAYERS DURING MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITION

© 2024 A. Sh. Asvarov¹, A. E. Muslimov¹, V. M. Kanevsky¹,
A. K. Akhmedov², A. Kh. Abduev^{3,*}, Z. Kh. Kalazhokov⁴

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia*

²*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

³*The Federal State University of Education, Mytishchi, Russia*

⁴*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education H. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

* Correspondence to: a_abduev@mail.ru

The features of aluminum localization and the mechanism of donor center formation in ZnO:Al layers synthesized by high-frequency magnetron sputtering are studied. It is shown that aluminum predominantly localizes at grain boundaries of zinc oxide in its own oxide phase. The mechanism of aluminum oxidation at grain boundaries significantly depends on the oxygen content in the working chamber: during sputtering in an atmosphere of pure argon under conditions of oxygen deficiency, aluminum oxidation occurs as a result of interaction with oxygen from the surface layer of zinc oxide crystallites, forming surface donor centers at grain boundaries. With an increase in the partial pressure of oxygen, aluminum is predominantly oxidized by oxygen from the gas atmosphere, forming its own barrier phase at grain boundaries.