

Invenția se referă la procedeele de obținere a materialelor semiconductoare și poate fi utilizată în tehnologia semiconductoarelor.

Straturile subțiri de oxid de zinc (ZnO) cu uniformitate înaltă și rezistivitate redusă posedă un potențial aplicativ divers, inclusiv la dispozitive fotovoltaice și emițătoare de lumină. Un procedeu relativ simplu și ieftin de obținere a straturilor de ZnO constă în pulverizarea magnetron a țintelor ceramice de ZnO, dopate cu impurități de Al, Ga sau In cu concentrație și uniformitate înaltă de dopare pe tot volumul țintei [1].

Impuritatea de Ga are o solubilitate ridicată în ceramică și straturi de ZnO, prin urmare, ceramica ZnO:Ga este adesea folosită pentru a obține straturi cu cea mai mică rezistivitate. Prepararea țintelor ceramice reprezintă cea mai costisitoare parte din obținerea straturilor subțiri de ZnO și a diferitor utilaje electronice în baza acestor straturi.

Este cunoscut, de asemenea, procedeu de obținere a țintelor ceramice de ZnO dopate prin tratarea termică a amestecurilor de pulbere de ZnO și a combinației de oxizi din urma procesului de presare a pulberilor de ZnO la presiunea de 49 MPa și sintetizarea ulterioară în atmosferă la temperatura de 200...1400°C [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în:

(i) necesitatea utilizării tehnologiei de presare înaltă a pulberii inițiale (presiunea recomandată este de 5,88–49,03 MPa);

(ii) efectul micșorării dimensiunilor (diametrului) ceramicii în procesul de tratare termică, atingând ~18%;

(iii) dificultăți tehnologice de sinterizare repetată a țintei deja utilizate, parțial evaporate;

(iv) necesitatea tratării termice la temperaturi înalte de 1100-1400°C, pentru a obține o duritate și densitate destul de înalte a țintelor, totodată micșorând rezistivitatea acestora.

De asemenea, este cunoscut procedeu de obținere a straturilor subțiri de ceramică de ZnO:Ga prin metoda pulverizării magnetron în rezultatul utilizării ceramicii de ZnO dopate cu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, unde au fost obținute straturi cu rezistivitate nu mai mare de  $3,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , la grosimea straturilor de 300 nm, cu condiția ca temperatura substratului să dețină temperatura de la 50 până la 300°C, în special la temperatura substratului de 250°C după care această temperatură va crește neesențial [3].

Neajunsul folosirii unor astfel de ținte constă în aceea că la temperaturi mai joase de depunere, de exemplu la 100°C, impuritatea de Ga se introduce în rețeaua cristalină de ZnO ca defect electric inactiv, iar în consecință, crește rezistivitatea straturilor subțiri de ZnO:Ga până la  $1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . În același timp, tendințele actuale cer micșorarea temperaturii de creștere a straturilor subțiri până la 100°C, ceea ce permite să se obțină structuri în componența cărora să fie straturile subțiri de ZnO cu alte materiale slab rezistente la temperatură, precum materialele organice.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea tehnologiei de sinterizare a țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl la temperatura scăzută de  $\leq 1150^\circ\text{C}$ , care ar asigura obținerea ceramicii cu parametri necesari cu rezistivitatea de  $\leq 102 \Omega \cdot \text{cm}$ , duritatea de  $\geq 1 \text{ GPa}$  și densitatea de  $\geq 4 \text{ g/cm}^3$ , pentru pulverizarea cu magnetron, fără de a micșora diametrul și fără de a utiliza presarea pulberii inițiale, cu posibilitatea de sinterizare repetată a ceramicii prin creșterea volumului acesteia, și care nu ar necesita folosirea pulberilor scumpe de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Astfel de ținte ceramice permit obținerea straturilor subțiri de ZnO la temperaturi scăzute, cu o rezistivitate mai mică.

Procedeu de obținere a țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl la temperaturi scăzute, înlătură dezavantajul menționat mai sus prin aceea că constă în sinterizarea pulberilor de ZnO și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> într-un volum închis la temperatura de 900...1150°C sinterizarea se efectuează prin reacții chimice de transport, utilizând HCl în calitate de agent de transport, cu presiunea inițială de 0,101...0,608 MPa, totodată se utilizează pulberi de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu concentrația de 1...5 mol% cu mărimea granulelor nu mai mare de 300 μm pentru obținerea țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl, impuritățile de Cl având concentrația de  $1 \cdot 10^{18} \dots 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Procedeu de obținere a straturilor subțiri de ZnO:Ga:Cl la temperaturi scăzute, înlătură dezavantajul menționat mai sus prin aceea că constă în vacuumarea camerei magnetronului până la presiunea de  $133,32 \div 666,61 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ , injectarea gazului Argon (Ar) cu presiunea de  $0,00013 \div 0,0013 \text{ MPa}$ , pulverizarea magnetron la temperatura de depunere de 80...300°C a țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl, obținute prin procedeu descris mai sus.

Rezultatul tehnic al invenției constă în aceea că:

(i) parametrii țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl cu diametrul de  $99 \pm 1\%$  din diametrul pulberii inițiale, cu duritatea înaltă de  $2,0 \pm 0,2 \text{ GPa}$ , cu densitatea înaltă de  $5,3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ , dispune de rezistivitate scăzută =  $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  și dopare uniformă cu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> până la concentrația de 5 mol%;

(ii) parametrii straturilor subțiri de ZnO:Ga:Cl depuse la temperatura de 80-300°C cu rezistivitatea de  $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  și transparență optică în diapazonul vizibil al spectrului de 80-90 % la grosimea straturilor de 300 μm.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

Pentru ținta ceramică:

(i) diametrul țintelor ceramice este condiționat de diametrul camerei de sinterizare folosite. Schimbarea diametrului nu se produce din cauza reacțiilor chimice de transport a materialului de ZnO+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe fundul camerei de sinterizare cu o temperatură mai scăzută;

(ii) duritatea și densitatea înalte ale țintelor ceramice sunt similare cu valorile corespunzătoare ale monocristalelor de ZnO. Aceasta se datorează utilizării a HCl, asigurând eficiența reacției de transport chimic la temperatura de  $900 \div 1150^\circ\text{C}$ ;

(iii) rezistivitatea scăzută a țintelor ceramice condiționată de impuritatea donoră de Ga. Dizolvarea omogenă a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se atinge în condiția în care concentrația de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nu depășește 5 mol%, iar dimensiunea granulelor de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> să fie nu mai mult de 300 μm. La concentrații mai mari sau la dimensiuni mai mari ale granulelor de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are loc o dizolvare incompletă a adausurilor de dopaj. Posibilitatea dizolvării Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperaturi scăzute de 900÷1150°C, în comparație cu metodele clasice de sinterizare la temperaturi de 1100÷1400°C, este condiționată de reacțiile chimice de transport pe bază de HCl; dizolvarea Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nu se realizează prin procese lente de difuzie a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ci prin difuzarea rapidă a produselor gazoase din reacțiile chimice de transport, de exemplu prin vaporii de GaCl<sub>3</sub>. Micșorarea temperaturii de sinterizare ușurează și evită cheltuielile mari la producerea țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl;

(iv) sinterizarea cu ajutorul reacțiilor chimice de transport pe bază de HCl nu necesită presarea pulberii inițiale sau a unei ținte ceramice parțial evaporate. Este posibilă sinterizarea repetată a țintelor ceramice cu adăugarea de material nou.

Pentru straturi subțiri:

(i) rezistivitatea scăzută a straturilor subțiri de ZnO obținute prin metoda pulverizării magnetron a țintelor ceramice este de  $4,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , la grosimea straturilor de ~300 μm și la temperatura de depunere de 80-300°C. Aceasta este condiționată de prezența impurităților de Cl în ținte, cu concentrația de  $1 \cdot 10^{18} \dots 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu concentrația de 1÷5 mol%. La concentrații de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mai mici, rezistivitatea straturilor de ZnO e cu mult mai mare. Impuritatea secundară de Cl ajută la introducerea impurității pe bază de Ga în rețeaua cristalină de ZnO la temperaturi destul de scăzute. Acest efect reduce concentrația defectelor electrice inactice de impurități pe bază de Ga în lipsa impurității de Cl în ținta ceramică, rezistivitatea straturilor de ZnO constituie  $1,2 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  (temperatura de depunere de 100°C, grosimea de 300 μm).

Invenția se explică prin desenele din fig. 1–5, care reprezintă:

- fig. 1, schema cuptorului electric utilizat, profilul axial de temperatură a acestuia, și schema camerei de sinterizare, unde: 1 – tubul de ceramică a cuptorului, 2 – bobina electrică de încălzire, 3 – izolatorul termic, 4 – profilul axial de temperatură a cuptorului, 5 – termocuplu de control, 6 – fiola din cuarț, 7 – pulberea de Zn+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 – placa superioară de cuarț;
- fig. 2, dependența rezistivității țintei ceramice de ZnO:Ga:Cl cu concentrația de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- fig. 3, aspectul exterior al țintei ceramice de ZnO:Ga:Cl, sinterizate cu HCl (0,20265 MPa) în calitate de agent transportator la temperatura de 1050°C;
- fig. 4, schema camerei pentru pulverizarea magnetron, unde: 9 – magnet, 10 – camera de sinterizare din cuarț, 11 – racord pentru gazul de lucru, 12 – catod, 13 – anod, 14 – țintă ceramică, 15 – material pulverizant, 16 – măsurătoare cu suporturi, 17 – încălzitor de suporturi;
- fig. 5 a, reprezentarea schematică a spectrului de absorbție a stratului subțire de ZnO:Ga:Cl deus la temperatura de 100°C, cu concentrația de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în ținte de 3 mol%;
- fig. 5 b, reprezentarea schematică a spectrului de difracție cu raze XRD a stratului subțire de ZnO:Ga:Cl deus la temperatura de 100°C, cu concentrația de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în ținte de 3 mol%;

Procedeele date cuprind următoarele etape tehnologice.

Pentru obținerea țintelor ceramice: are loc confecționarea camerei de sinterizare din cuarț 10 (fig. 4) cu încărcarea pulberii de ZnO+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe fundul plat al camerei de sinterizare din cuarț 10; vacuumarea prealabilă a camerei de sinterizare din cuarț 10 și încărcarea transportatorului chimic; instalarea camerei de sinterizare în cuptorul electric (fig. 1) la temperatura camerei; instalarea în cuptor a termocuplului de control 5, de exemplu de tip platină sau platină-rodii; încălzirea cuptorului electric până la temperatura necesară; tratarea termică a camerei de sinterizare din cuarț 10 la temperatura de 900÷1150°C și durata de 48÷72 de ore; răcirea cuptorului electric până la temperatura camerei cu viteza de 100°C/h; extragerea camerei de sinterizare din cuarț 10 din cuptorul electric.

Pentru obținerea straturilor subțiri: rezistivitatea scăzută a straturilor de ZnO se obțin prin metoda pulverizării magnetron a țintelor ceramice, cu o rezistivitate de până la  $3,9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , obținută la temperatura de 100°C și  $2,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , obținută la temperatura de 250°C, care este condiționată de prezența impurităților de Cl în ținte, cu concentrația de  $1 \cdot 10^{18} \dots 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , și Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cu concentrația de 1÷5 mol%. La concentrații mai mici de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rezistivitatea straturilor de ZnO e cu mult mai mare. Impuritatea secundară de Cl ajută infiltrarea impurităților de Ga, care sunt de bază în rețeaua cristalină de ZnO la temperaturi scăzute. În lipsa impurităților de Cl în ținta ceramică, rezistivitatea straturilor de ZnO constituie  $1,2 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , obținută la temperatura de depunere de 100°C și de  $3,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , obținută la temperatura de depunere de 260 °C.

#### *Exemplu de realizare a invenției.*

Procedeele de obținere a țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl la temperaturi scăzute, constă în aceea că pe tubul din ceramică 1 cu diametrul de 5 cm și lungimea de 60 cm (fig. 1), se bobinează o bobină electrică de încălzire 2 cu densitatea bobinării ce oferă obținerea rezistenței de 0,5 Ω/cm, protejată cu un izolator termic 3 pentru obținerea unui profil axial de temperatură a cuptorului 4 de formă parabolică, controlată cu termocuplul de control 5. Fiola din cuarț 6 are un diametru interior de 2,5 cm. În camera de sinterizare, pulberea de ZnO+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 este încărcată între fundul plat al fiolei din cuarț 6 și placa superioară de cuarț 8. Fiola din cuarț 6 este vacuumată, agentul de transport

este încărcat în ea, fiola este sigilată și introdusă în cuptor. Camera de sinterizare din cuarț 10 se instalează în cuptor astfel, încât temperatura vârfului de sinterizare a fiolei ( $T_{\text{sinterizare}}$ ) este cea mai scăzută temperatură. Se efectuează sinterizarea timp de 48 de ore la temperatura medie de  $1050^{\circ}\text{C}$ , în rezultatul căreia se petrece procesul de sinterizare a pulberii de  $\text{ZnO}+\text{Ga}_2\text{O}_3$  la fundul camerei.

Când se utilizează HCl cu presiunea inițială la temperatura de sinteză egală cu  $0,20265\text{ MPa}$  și pulbere de ZnO și  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  cu concentrația de 3 mol% se obține ținta ceramică (fig. 2) cu duritatea înaltă de  $2\pm 0,2\text{ GPa}$ , densitatea înaltă de  $5,5\pm 0,1\text{ g/cm}^3$  și rezistivitatea redusă de  $(1,4\pm 0,1)\cdot 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$ . Rezistivitatea redusă se datorează dizolvării impurităților de Ga (fig. 3) și de Cl în aceste ținte ceramice.

Procedeele de obținere a straturilor subțiri de ZnO:Ga:Cl la temperaturi scăzute, constă în aceea că în camera de sinterizare din cuarț 10 pentru pulverizarea magnetron (fig. 4), dotată cu magneți 9, se încarcă o țintă ceramică de ZnO:Ga:Cl 14, obținută prin procedeele de obținere a țintelor ceramice de ZnO:Ga:Cl descris mai sus, se încarcă măsura cu suporturi 16 de sticlă pentru straturile subțiri de ZnO. Camera 10 pentru pulverizarea magnetron se vacumează până la o presiune de  $39,99672\cdot 10^{-5}\text{ Pa}$ , suporturile se încălzesc până la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  cu ajutorul încălzitorului de suporturi 17. Prin racordul pentru gazul de lucru 11 se injectează gazul de lucru Ar cu o presiune de  $13,332\cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ . La catodul 12 și anodul 13 se aplică o diferență de potențial de  $400\text{ V}$ . Se pulverizează cu material pulverizant 15 magnetronul ZnO plasat pe suporturi.

Rezistivitatea straturilor subțiri de ZnO:Ga:Cl, care pot fi obținute prin pulverizarea magnetron a unei astfel de ținte la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  și grosimea de  $300\ \mu\text{m}$ , are valoarea de  $(4,5\pm 0,5)\cdot 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ . Straturile subțiri obținute se caracterizează prin transparență optică înaltă în diapazonul vizibil al spectrului de  $80\text{-}90\%$  (fig. 5 a) și a perfecțiunii structurale ridicate în spectrele XRD (vârf intens 002) (fig. 5 b), ceea ce oferă posibilitatea de a fi folosite în optoelectronică. În cazul în care ținta ceramică de ZnO:Ga nu conține impuritate de Cl, impuritatea pe bază de Ga nu se introduce eficient în rețeaua cristalină a straturilor subțiri de ZnO, crescute la temperaturi relativ joase. Rezistivitatea unor astfel de straturi subțiri de ZnO:Ga la temperatura de depunere de  $100^{\circ}\text{C}$  și grosimea de  $300\ \mu\text{m}$ , este de  $1,2\cdot 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ .