

На правах рукописи

**Аль-Тхуаели Садек Али Мохаммед**

**СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ  
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ  
СКОРОСТЯХ РОСТА**

Специальность 01.04.04 - физическая электроника

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Махачкала – 2013**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования  
«Дагестанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Рабаданов Муртазали Хулатаевич

Официальные оппоненты: Гаджиалиев Магомед Магомедович,  
доктор физико-математических наук, ведущий  
научный сотрудник лаборатории физики полу-  
проводников Института физики им. Х.И. Амир-  
ханова ДНЦ РАН

Ковтун Анатолий Павлович,  
кандидат физико-математических наук, старший  
научный сотрудник Южного научного центра  
РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный  
технический университет»

Защита диссертации состоится «30» апреля 2013 года в 14<sup>00</sup> на засе-  
дании Диссертационного совета Д.212.053.02 при ФГБОУ ВПО «Дагестан-  
ский государственный университет» по адресу:  
367000, г. Махачкала, ул. Дзержинского, 12, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ  
ВПО «Дагестанский государственный университет».

Автореферат разослан «29» марта 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д. ф.-м. н., профессор

Курбанисмаилов В.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В семействе широкозонных полупроводников оксид цинка (ZnO) является перспективным полупроводником в связи с возможностью его применения при создании различных компонентов электронной техники. Он является признанным материалом для создания высокоэффективных источников и приемников света, работающих в голубом и ультрафиолетовом диапазоне спектра, солнечных элементов, прозрачных контактов, сверхбыстрых скиндилляторов, газовых сенсоров и др. Считается, что ZnO – материал, наиболее подходящий (из-за высокой энергии связи экситонов  $E=60$  мэВ) для изготовления лазера, работающего в ультрафиолетовом диапазоне при комнатной температуре. Однако, практическая реализация потенциальных возможностей ZnO задерживается из-за технологических проблем синтеза данного материала с необходимыми и воспроизводимыми свойствами.

При получении тонких пленок ZnO широко применяется метод магнетронного распыления. Процесс осаждения с использованием магнетронных распылительных систем включает ряд стадий: образование ионов рабочего газа, бомбардировку мишени, массоперенос распыленных частиц через плазму, конденсацию распыленных частиц на подложке. Кроме того, мишень может быть существенно модифицирована, что скажется на угловом, массовом, зарядовом, энергетическом распределении эмитируемых частиц, поэтому заранее процесс распыления рассчитать невозможно.

При синтезе тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления были достигнуты скорости роста пленок:  $\sim 3$  нм/с - для текстурированных и поликристаллических пленок;  $\sim 0,3$  нм/с - для эпитаксиальных. Нами показано, что далеко еще не исчерпаны возможности повышения значений этих скоростей при получении пленок на основе ZnO с заданными и воспроизводимыми свойствами. Настоящая работа посвящена исследованиям по синтезу эпитаксиальных пленок ZnO со скоростями роста до 15 нм/с.

**Цель работы** - установление механизмов формирования эпитаксиальных пленок ZnO в условиях сильноточного магнетронного разряда, обеспечивающего скорости роста до 15 нм/с, исследования морфологии поверхности мишени и пленок ZnO, а так же оптических и фотоэлектрических характеристик пленок при различных режимах отжига.

**Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:**

1. Обеспечение стабильного горения магнетронного разряда без разрушения мишени при высоких значениях разрядного тока.
2. Исследование процессов модификации поверхности мишени ZnO при высоких мощностях разрядного тока.
3. Получение эпитаксиальных пленок ZnO и исследование механизмов их роста.
4. Исследование оптических, фотоэлектрических свойств полученных пленок.

**Научная новизна** результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, состоит в следующем:

1. Впервые установлено, что не припаянная к поверхности магнетрона мишень ZnO, при распылении в режиме высокого тока нагревается до высоких температур (зона эрозии до  $\sim 900$  °C) и подвергается существенной модификации. В зоне распыления (эрозии) происходят значительные изменения рельефа поверхности, а в областях, примыкающих к ней (край и центр мишени), формируются характерные кристаллические структуры.
2. Впервые, установлено, что модифицированная мишень является источником микрометровых частиц, которые, попадая на ростовую поверхность, играют основную роль в процессах формирования эпитаксиальных пленок ZnO.
3. Впервые в методе магнетронного распыления реализован механизм формирования эпитаксиальных пленок ZnO по схеме «жидкость  $\square$  кристалл».
4. Впервые достигнуты высокие скорости осаждения эпитаксиальных пленок ZnO  $\sim 15$  нм/с классическим вариантом метода магнетронного распыления керамической мишени ZnO на постоянном токе в атмосфере кислорода.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке и реализации сильноточного режима магнетронного распыления мишени ZnO, обеспечивающего осаждение эпитаксиальных пленок ZnO с высокими скоростями роста. Из-за специфического механизма формирования осадка с участием микрометровых частиц, поперечный размер кристаллитов осаждаемой пленки составляет 1-3 мкм, в то время как, характерный размер кристаллитов «магнетронных» пленок ZnO, формируемых из атомарного потока, составляет 50-100 нм. Поскольку размер кристаллита пленки определяет основные ее свойства, то разработанная методика позволяет получать пленки со свойствами, характерными для объемных кристаллов ZnO, т.е. существенно снизить роль межкристаллитных границ. Это подтверждается наличием у пленок ZnO катодолюминесценции: узкая коротковолновая полоса с максимумом 400 нм и широкая длинноволновая полоса слабой интенсивности (450-1000 нм,  $\lambda_m=650$  нм). Дальнейший отжиг пленок на воздухе в течение 1 часа при температуре 800 °C приводит к активации зеленой люминесценции с максимумом при 520 нм. Последующий отжиг в водороде приводит к переключению энергии излучения из видимой области спектра в коротковолновую с максимумом при 392 нм. Эффективность излучения образцов достаточна для разработки и изготовления на их основе электро- и катодолюминесцентных экранов, детекторов ионизирующего излучения, светодиодов, лазеров в коротковолновой области спектра, работающих при комнатной температуре и выше.

### Основные положения, выносимые на защиту

1. При плотностях разрядного тока, превышающих  $j=60$  мА/см<sup>2</sup>, поверхность мишени ZnO подвергается существенной модификации. В зоне распыления (эрозии) происходят значительные изменения рельефа поверхности, а в областях (край и центр мишени) примыкающих к ней наблюдается формирование характерных кристаллических структур.

2. Эмитируемые модифицированной мишенью микрометровые частицы ZnO, попадая на ростовую поверхность, плавятся и, объединяясь, образуют жидкоподобные шестигранные островки, которые, в свою очередь, формируют очередной слой эпитаксиальной пленки. Формирование конденсата идет по схеме «жидкость → кристалл», в отличие от характерной для газофазных методов схемы «пар → кристалл».

3. При отжиге пленок на воздухе при 800°С происходит трансформация широкой видимо-инфракрасной полосы люминесценции ( $\Delta\lambda=309$  нм) в интенсивную зеленую полосу с максимумом при  $\lambda_m = 522$  нм (3,37 эВ) и полушириной  $\Delta\lambda = 125$  нм.

4. Последующий отжиг образцов в водороде при 600 °С приводит к гашению интенсивности зеленой полосы люминесценции и переключению свечения на коротковолновую область с максимумом при  $\lambda_m = 394$  нм (3,15 эВ) и полушириной  $\Delta\lambda = 17$  нм. Уменьшение интенсивности зеленой полосы связано со значительным снижением концентрации вакансий кислорода  $V_O$  в объеме пленки из-за образования безызлучательных комплексов типа ( $V_O^+ - H$ ) и (O-H). Значительное увеличение интенсивности краевой люминесценции связано с акцепторными дефектами (вакансиями цинка  $V_{Zn}$ ), роль которых в рекомбинационных процессах возрастает в условиях уменьшения вакансий кислорода в решетке.

**Достоверность** полученных и представленных в диссертации результатов обеспечивается использованием стандартных физических методик, непротиворечивостью результатов экспериментов и сделанных выводов с общепринятыми утверждениями в данной области.

**Личный вклад автора.** Модернизация установки для работы в режиме сильноточного распыления проведена при непосредственном участии соискателя. Все эксперименты по диссертационной работе (изготовление мишеней, чистка и модификация поверхности подложек, синтез пленок) и обработка первичных экспериментальных данных выполнены соискателем самостоятельно. Исследование фотоэлектрических и люминесцентных свойств образцов проведены совместно с соавторами и сотрудниками лаборатории. Постановка задач, их корректировка, интерпретация и обсуждение результатов эксперимента выполнены совместно с научным руководителем.

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Всеукраинская международная конференция молодых ученых «Химия, физика и технология поверхности» (Киев, 2012); VII Всероссийская конференция по физической электронике

"ФЭ-2012" (Махачкала, 2012); III Всероссийская научно-техническая конференция «Состояние и перспективы развития полупроводниковой техники» (Махачкала, 2013); Ежегодные конференциях профессорско-преподавательского состава физического факультета Даггосуниверситета 2008-2012 гг.

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы отражено в 9 научных работах, в числе которых 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на 169 страницах, включающих 56 рисунков, 4 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 198 наименований.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, обсуждается новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** показано, что метод магнетронного распыления является наиболее распространенным при получении пленок оксида цинка. Рассмотрены влияния скорости роста на морфологию поверхности, структурное совершенство и свойства пленок ZnO, обсуждены проблемы, связанные с модификацией распыляемой мишени.

Показано, что природа и энергия эмитированных мишенью частиц определяют процессы роста и результирующие свойства пленки. Повышенная энергия распыленных атомов ~1-10 эВ приводит к энергетической активации ростовых процессов и существенно влияет на свойства тонких пленок. При бомбардировке мишеней сложного состава распыленные частицы представляют не только отдельные атомы, но и кластеры - агломераты. В определенных условиях, после продолжительной бомбардировки, поверхность распыляемой мишени модифицируется, т.е. образуются наросты, которые являются основными источниками эмиссии более крупных микрочастиц. Поток микрочастиц на растущую поверхность крайне нежелателен, поэтому принимаются меры для исключения этого явления. Одним из недостатков импульсного лазерного напыления является образование капель и микрочастиц во время лазерной абляции мишени. Для предотвращения попадания микрочастиц на пленку используют промежуточный экран, механический фильтр (сепаратор), а также применяют метод перекрещивающихся пучков.

Наличие микрочастиц материала мишени в плазме магнетронного разряда является причиной ограничения возможности применения этого метода при нанесении покрытий, поскольку адгезия пленок с поверхностью подложки, морфология поверхности, структурное совершенство и др. оказываются неудовлетворительными для решения целого спектра прикладных задач. В конце главы дана формулировка поставленной задачи кристаллизации ZnO и

отмечено, что при решении этой проблемы необходимо учитывать кристаллохимическую особенность структуры соединения ZnO.

**Во второй главе** приводится методика эксперимента. Пленки ZnO были получены классическим планарным вариантом метода магнетронного распыления на постоянном токе. Мишенями служили диски из керамики ZnO, диаметром 40 мм и толщиной 2-5 мм, спеченной при температуре ~850 °С в атмосфере кислорода.

В качестве монокристаллических подложек использовались пластинки сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), производства ООО «Монокристалл» (г. Саратов) ориентации: C(0001), R( $\bar{1}012$ ), A( $11\bar{2}0$ ), M( $10\bar{1}0$ ). Толщина пластин сапфира 0,5 мм; рабочая поверхность – эпитаксиальная полировка, нерабочая поверхность – тонкая шлифовка, качество материала – оптическое.

Оценка структурного совершенства подложек и поликристаллических (текстурированных) пленок, а так же определение ориентации эпитаксиальных пленок ZnO, проводились методом дифракции быстрых электронов (электронограф ЭГ-75 производства ИК АН СССР; ускоряющее напряжение 75 кВ). Постоянная электронографа ( $2Ll$ ) определялась с использованием стандартного вещества – соединения NH<sub>4</sub>Cl (хлористый аммоний). Микроморфология поверхности образцов, которая не разрешалась оптической микроскопией, исследовалась на растровом электронном микроскопе SEM Leo-1450 (в режиме вторичных электронов).

Возбуждение катодолуминесценции осуществлялось электронным лучом в колонне электронографа ЭГ-75. Энергия электронов  $\square$  25, 50 и 75 кэВ, ток в пучке –  $1 \times 10^{-6}$  А. Спектры снимались с помощью оптоэлектронного спектрофотометрического комплекса AvaSpec-ULS2048x64-USB2 (Avantes V.V., Голландия): 2048x64 пиксельный подсвечиваемый CCD детектор; дифракционная решетка - 300 1/мм; диапазон – 250-1160 нм; входная оптическая щель -50 мкм; разрешение - 2,4 нм. Данный спектрофотометр был использован и для снятия эмиссионных спектров магнетронной плазмы.

**Третья глава** посвящена проблемам получения эпитаксиальных пленок ZnO, исследования закономерностей формирования морфологии распыляемой мишени и пленок в условиях сильноточного магнетронного разряда.

Эксперименты по распылению припаянной к поверхности магнетрона («холодной») и неприпаянной («горячей») мишени ZnO показали существенную разницу, как в механизмах формирования топологии поверхности распыляемой мишени ZnO, так и в механизмах формирования эпитаксиальных пленок ZnO на монокристаллических подложках.

Поверхность неприпаянной мишени подвергается существенной модификации в процессе ее распыления при плотностях разрядного тока  $j > 60$  мА/см<sup>2</sup>. При таких режимах, из-за недостаточного теплоотвода от мишени, ее температура повышается и это влияет как на процессы формирования элементов рельефа поверхности мишени, так и на характеристики эмиссионного потока. Эти процессы, в конечном счете, оказываются определяющими и при формировании конденсата (пленки) на подложке. Температура (цветовая) мишени при плотно-

сти тока  $j = 120 \text{ мА/см}^2$  поднимается до  $900\text{-}1000^\circ\text{С}$  (из-за отсутствия пирометра оценка сделана визуально через смотровое окошко вакуумной камеры в момент выключения разряда).

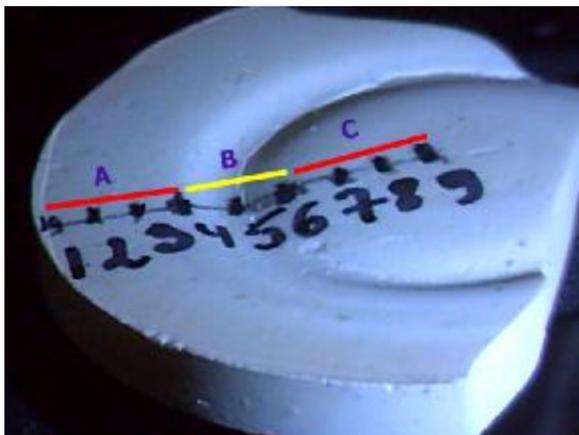


Рис.1. Вид мишени ZnO с нанесенными метками. А - край мишени, В - зона эрозии, С- центр мишени.

На рисунке 1 приведена фотография распыленной мишени ZnO, с нанесенными метками, пронумерованными от 1 до 9. На участках мишени в окрестностях каждой метки снималась морфология растровым электронным микроскопом.

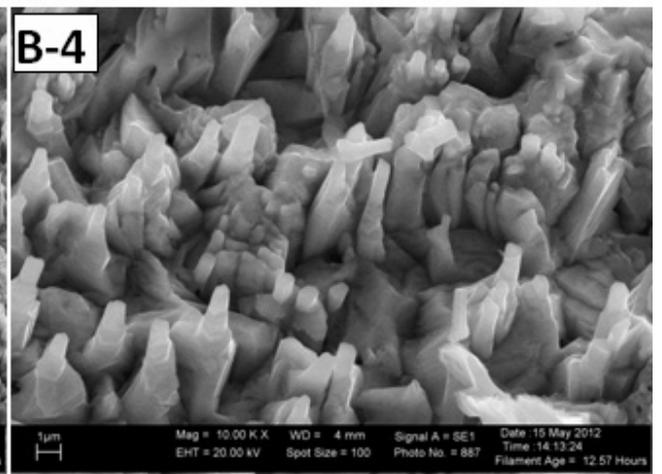
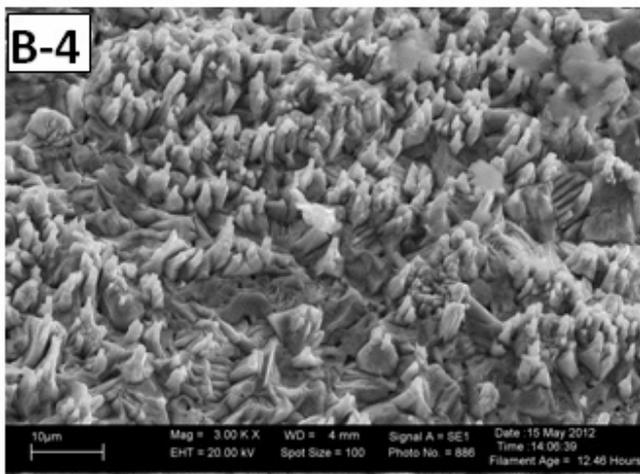
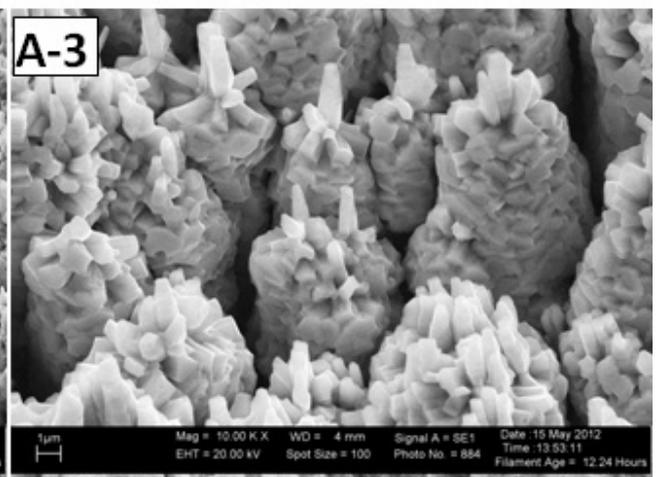
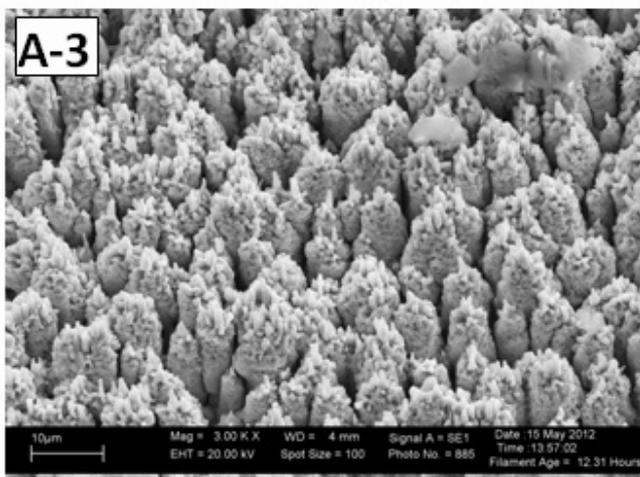
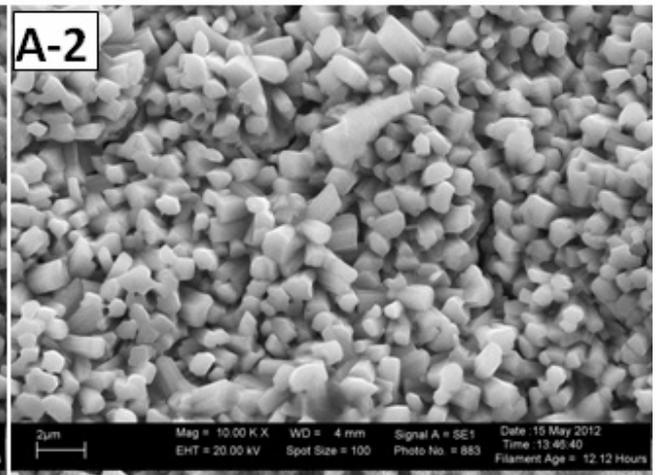
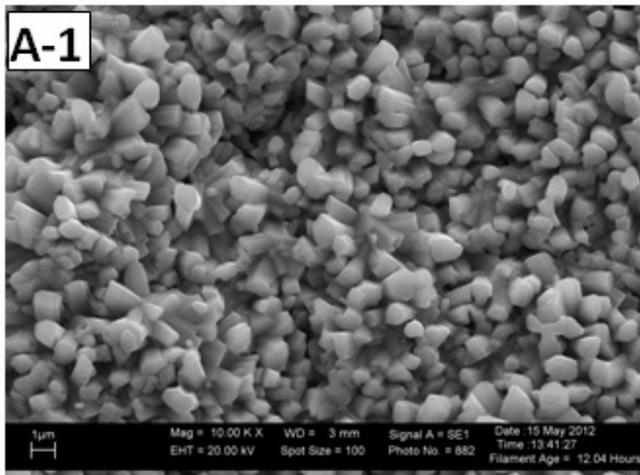
На рисунке 2 проведена морфология поверхности мишени ZnO после 90 минутного распыления при плотности тока  $j = 120 \text{ мА/см}^2$  и давлении кислорода  $(1,5\text{-}2) \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$ . Зона эрозии (область В) подвергается существенным изменениям, по срав-

нению с припаянной мишенью. Вследствие интенсивного дефектообразования при ионной бомбардировке коэффициент диффузии частиц на поверхности мишени оказывается существенно выше, чем при обычной термической диффузии. Ионная бомбардировка также стимулирует испарение вещества (ее можно назвать радиационно-ускоренной сублимацией). Таким образом, можно предположить, что характерная морфология поверхности мишени в области В является формой развития рельефа в результате каскадного распыления, радиационно-ускоренных процессов диффузии и испарения.

В областях А и С происходит формирование рельефа в виде специфических кристаллических образований. Температура в зоне эрозии превышает температуру в центре (область С) и на краю (область А) мишени. Предполагаем, что перепад температуры в указанных областях может составлять величину до  $\sim 200^\circ\text{С}$ . Можно считать, что область эрозии В – это зона эмиссии (испарения) вещества, а области А и С – зоны осаждения. Плотность потока вещества в зону роста и температура подложки являются параметрами, от которых существенно зависят структурные особенности и свойства конденсата. По отношению к этим параметрам области А и С не являются эквивалентными (например, относительно окружения магнетронной плазмой), вследствие чего характерная форма кристаллических образований в этих областях сильно различается. Резкие границы между областями А и В, В и С отсутствуют. Например, снимки В-4, В-6, С-7 показывают, что в переходных зонах областей А, В, С конкурируют два процесса: распыление и кристаллообразование.

В области А, ближе к зоне эрозии, рельеф сформирован вертикальными колоннами (А-3), состоящими из преимущественно разориентированных монокристалликов (вискеров) с резко неоднородным формированием граней, развивающиеся как цилиндры. Ближе к краю мишени рельеф сформирован теми же монокристалликами, заполняющими эту область однородно. Можно

предположить, что данная стадия является результатом разрастания и



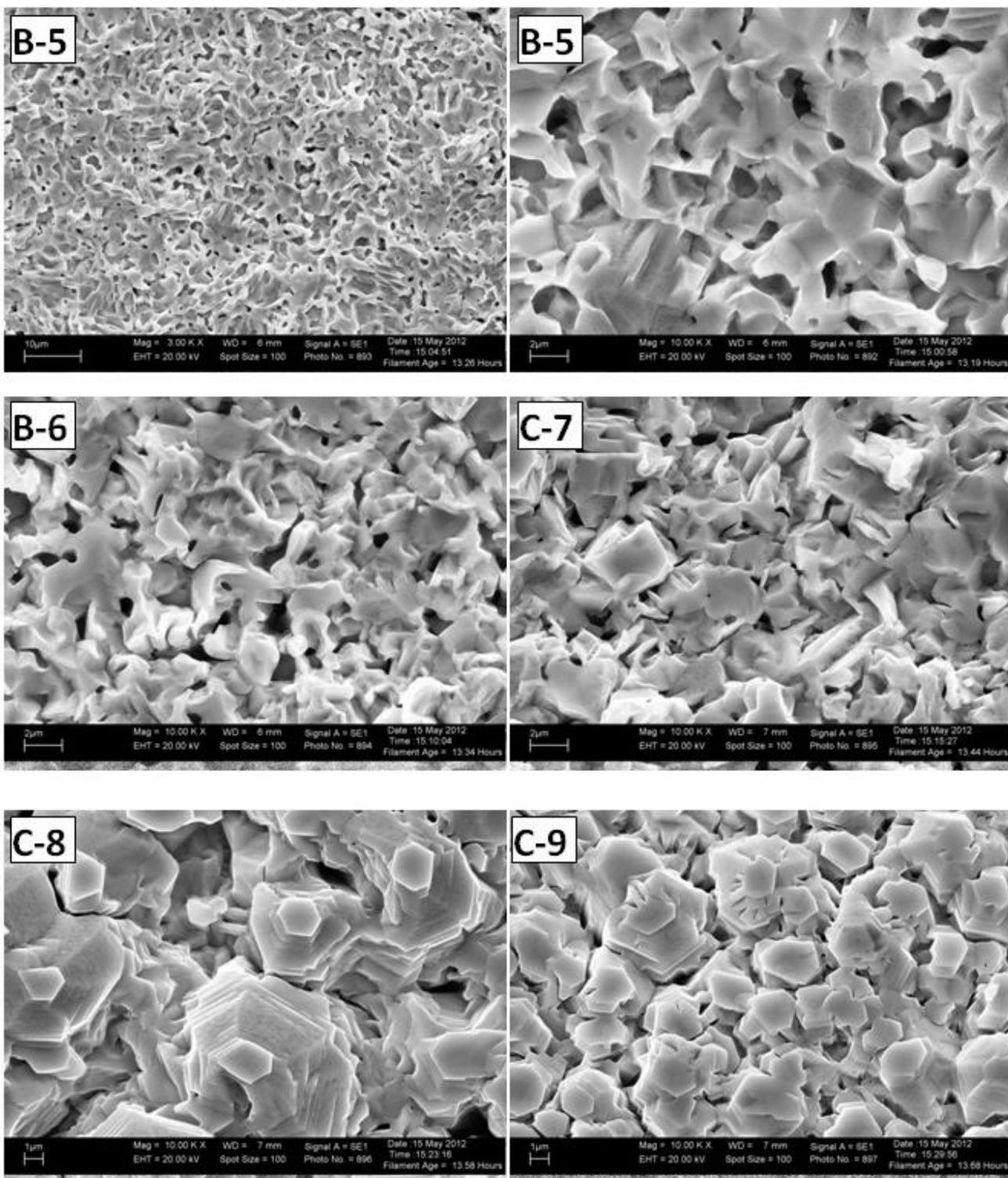


Рис. 2 Морфология поверхности не припаянной мишени ZnO после 1,5 часов распыления при плотности тока  $j=120 \text{ mA/cm}^2$  и давлении  $(1,5-2) \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$

последующего слияния колонн, образованных на этом месте первоначально. В области С наблюдается иная картина кристаллических образований (С-7, С-8, С-9), имеющих более отчетливую картину при приближении к центру мишени. Фигуры роста напоминают вид усеченных многогранных пирамид, сформированных последовательными слоями (С-8).

Таким образом, при больших плотностях разрядного тока поверхность

мишени ZnO подвергается существенной модификации. В зоне распыления (эрозии) происходят значительные изменения рельефа поверхности, а в областях (край и центр мишени) примыкающих к ней, наблюдается формирование характерных кристаллических структур.

Известно, что для каждого конкретного варианта кристаллизации, характерна предельная скорость роста, выше которой поступающие на растовую поверхность частицы (атомы, ионы, молекулы, кластеры и т.д.) осаждаемого материала не успевают встраиваться в решетку кристалла, вследствие чего, ухудшается структурное совершенство осадка. Исследования, проводимые нами при больших токовых нагрузках на мишень, не были самоцелью, а стимулировались сохранением высокого структурного совершенства осаждаемых пленок ZnO (высокая ориентация на аморфных подложках, эпитаксиальность на монокристаллических подложках).

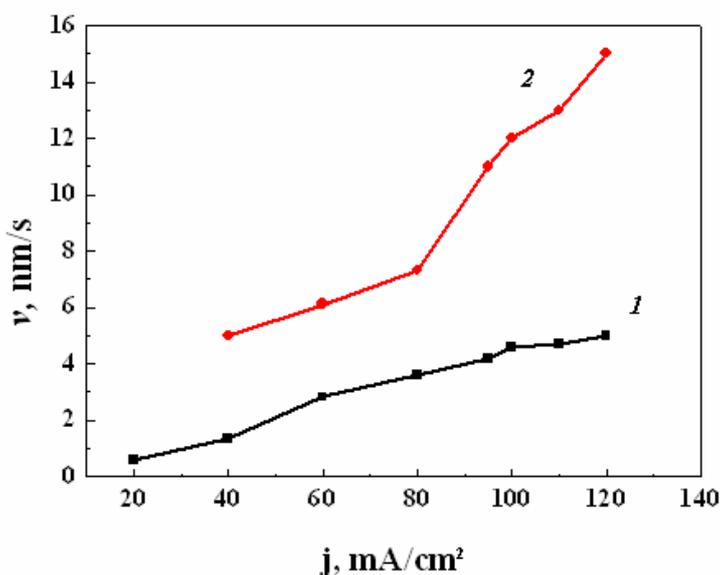


Рис.3. Зависимость скорости роста пленок ZnO от плотности разрядного тока: 1- для припаянной к магнетрону мишени; 2- для неприпаянной.

На рисунке 3 даны зависимости скорости роста пленок от плотности разрядного тока. Если предположить, что при распылении охлаждаемой мишени ее поверхность эмитирует атомарный поток, соответствующий чисто физическому распылению, при плотности разрядного тока  $120 \text{ mA/cm}^2$  скорость роста составляет  $\sim 5 \text{ nm/s}$ . Тогда трехкратное превышение скорости роста ( $\sim 15 \text{ nm/s}$ ) при той же плотности тока логично связать с появлением «термической» составляющей в эмиссионном

потоке из-за высокой температурой неприпаянной мишени. Такое разделение потоков условно и физически не оправдано, поскольку процесс распыления, а так же испарение и диффузия в зоне распыления, сильно взаимосвязаны. Твердо установленным экспериментальным фактом является присутствие в эмиссионном потоке микрометровых частиц и их участие в формировании структуры пленок высокого структурного совершенства. В суммарном потоке возможно наличие частиц, различающихся по массе, начиная с конгломератов (кластеров), состоящих из нескольких атомов. Так как параметры этих частиц (размеры, энергия, заряд) могут отличаться друг от друга, то и характер их взаимодействия с поверхностью подложки будет различным, что скажется на механизме зарождения и роста пленок.

Одним из экспериментальных фактов, подтверждающих наличие микрометровых частиц в потоке распыленного вещества, являются морфологические снимки поверхности пленок ZnO (рис. 4 и 5). Рисунок 4а демонстрирует

рует накопление микрометровых частиц в определенной части, а рисунку 4б соответствует стадия почти завершившегося заполнения поверхности роста микрочастицами. Из рисунка 5 видно, что размеры частиц имеют порядок микрона, обладают характерной формой, по которой можно судить о том, что они находятся в твердой фазе.

Предположение о том, что частицы могут быть образованы на ростовой поверхности из атомарного потока, тоже не имеет под собой физическую основу. Вероятность формирования микрочастиц на этапе переноса распыленного материала в пространстве мишень-подложка очень мала, вследствие недостаточной плотности потока распыляемого вещества для формирования зародышей микронных размеров. В пользу данного утверждения свидетельствует и несферическая форма микрочастиц.

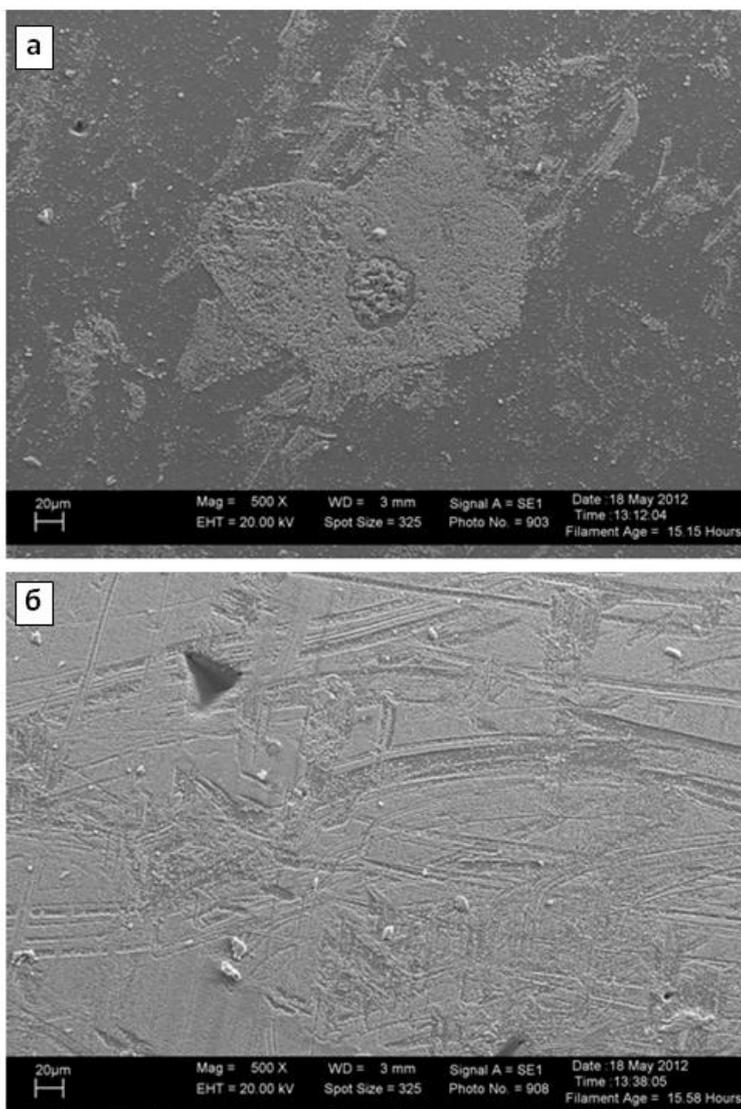


Рис.4. Морфология поверхности пленки ZnO ( $T_{\text{п}}=600^{\circ}\text{C}$ ,  $p=10^{-2}$  мм.рт.ст.,  $j= 80$  мА/см<sup>2</sup>). Снимки сделаны с разных областей одного и того же образца.

Таким образом, существенная часть потока частиц, покидающих мишень в условиях ее интенсивного распыления, состоит из микрометровых частиц. Поскольку осаждаемые пленки являются эпитаксиальными, на ростовой поверхности должен работать особый механизм встраивания огромных (по атомным масштабам) «кусков» вещества в кристаллическую структуру монокристаллического осадка. Выводы о природе этого механизма в данной работе сделаны, исходя из многочисленных снимков морфологии (растровый электронный микроскоп) поверхности эпитаксиальных пленок ZnO. На рисунках 6 и 7 показана в разных масштабах морфология поверхности эпитаксиальной пленки ZnO, для случая неплотного за-

полнения поверхности роста микрочастицами. Здесь прослеживается «прерванная» остановкой процесса осаждения последовательность стадий формирования пленки. Исходя из данных снимков, можно сделать определен-

ные выводы.

Микрочастицы, только что попавшие на ростовую поверхность, не имеют определенной формы и находятся в твердой фазе. С течением времени они приходят в тепловое равновесие с подложкой и начинают плавиться.

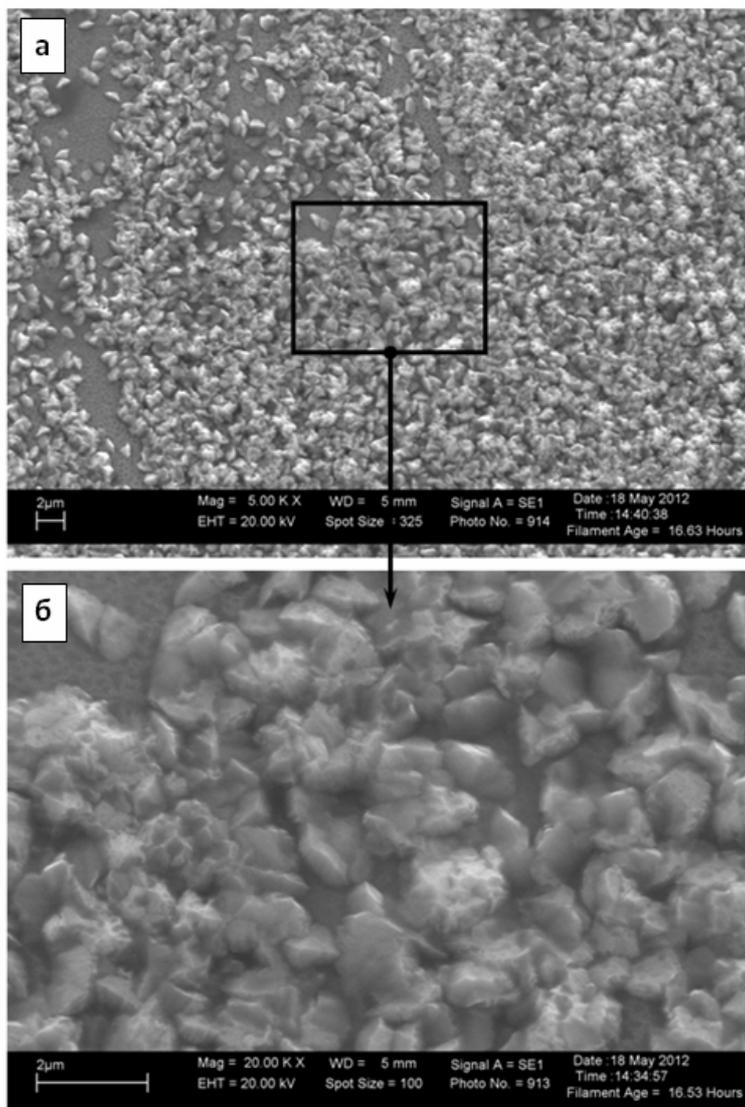


Рис. 5. Морфология поверхности пленки ZnO ( $T_{\text{п}}=600^{\circ}\text{C}$ ,  $p=10^{-2}$  мм.рт.ст.,  $j=80$  mA/cm<sup>2</sup>).

Микрочастица в жидкой фазе приобретает очертания (форму) шестигранника, с осью перпендикулярной растущей поверхности. На этом основании можно утверждать о базисной ориентации пленки ZnO, что действительно подтверждается индифференцированием электронограммы, снятой в геометрии «на отражение». Видны также следы «утопающих» шестигранников, из которых формируется заверченный слой осадка. Видимо, на стадии плавления частиц происходит их азимутальная ориентация вокруг базисной оси, которая и обеспечивает автоэпитаксию. Не исключается также поступательно-вращательное движение жидких частиц вдоль поверхности. Таким образом, имеются достаточные основания для утверждения о том, что кристаллизация идет по схеме «жидкость → кристалл». Нельзя полностью исключить поступление на поверхность роста атомарного потока и кристаллизацию по схеме «пар → кристалл», морфологические элементы которой не разрешаются в данном случае, но преобладающим потоком, все-таки, следует считать поток микрочастиц.

Термопара, расположенная в тыльной стороне подложки с подложкодержателем, экранируется ими и регистрирует заниженные значения температуры, поэтому приведенные значения температуры (600 или 650<sup>0</sup>C), далеко не соответствуют истинной температуре поверхности подложки. Реальная температура ростовой поверхности достигает значений вплоть до ~1000<sup>0</sup>C

Микрочастица в жидкой фазе приобретает очертания (форму) шестигранника, с осью перпендикулярной растущей поверхности. На этом основании можно утверждать о базисной ориентации пленки ZnO, что действительно подтверждается индифференцированием электронограммы, снятой в геометрии «на отражение». Видны также следы «утопающих» шестигранников, из которых формируется заверченный слой осадка. Видимо, на стадии плавления частиц происходит их азимутальная ориентация вокруг базисной оси, которая и обеспечивает автоэпитаксию. Не исключается также поступательно-вращательное движение жидких частиц вдоль поверхности. Таким образом, имеются достаточные основания для утверждения о том, что кристаллизация идет по схеме «жидкость → кристалл». Нельзя полностью исключить поступление на поверхность роста атомарного потока и кристаллизацию по схеме «пар → кристалл», морфологические элементы которой не разрешаются в данном случае, но преобладающим потоком, все-таки, следует считать поток микрочастиц.

под воздействием интенсивного излучения плазмы и нагретой мишени в условиях сильноточечного распыления.

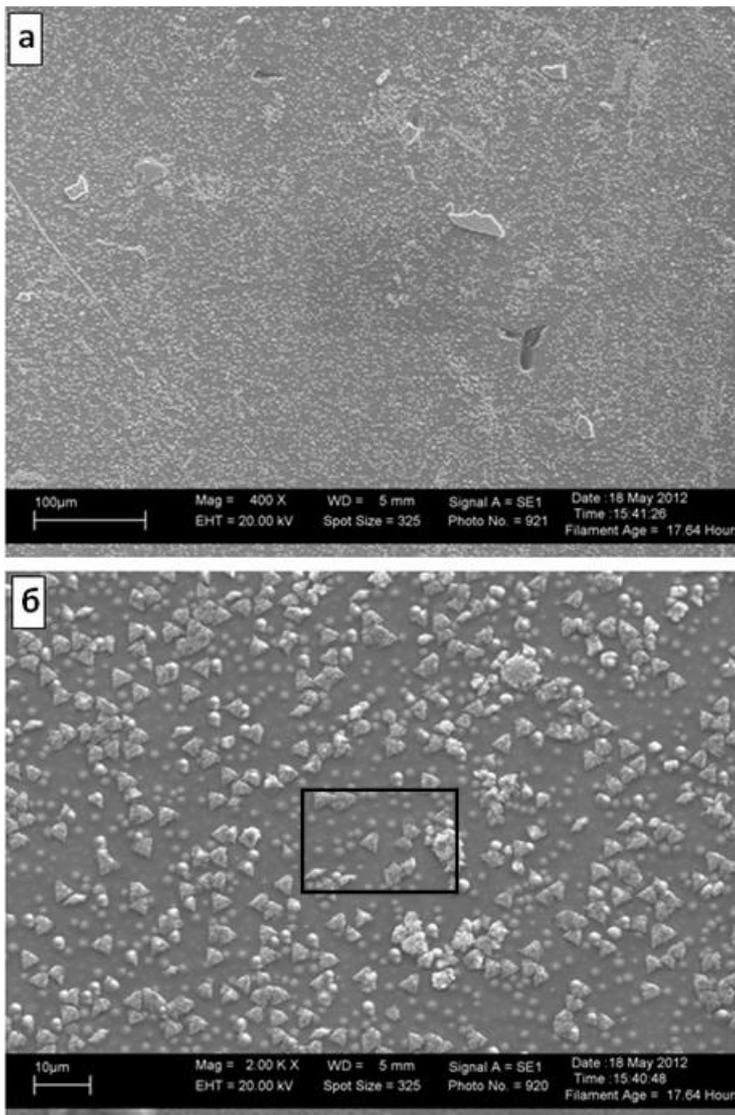


Рис. 6. Морфология поверхности эпитаксиальной пленки ZnO ( $T_{\text{п}}=650^{\circ}\text{C}$ ,  $j=80 \text{ mA/cm}^2$ ,  $p=10^{-2} \text{ мм.рт.ст.}$ )

нанометровом диапазоне 10-100 нм, в то время как в нашем случае поперечный размер кристаллита (шестигранника) составляет 1-2 мкм. Поскольку размер кристаллита пленки определяет основные ее свойства, то мы приблизились к случаю, когда свойства пленки, преимущественно будут определяться объемными свойствами ZnO, а не межкристаллитными границами. Поэтому здесь следует ожидать, что структурно-чувствительные свойства осаждаемых пленок ZnO будут, существенно, отличными от свойств «обычных магнетронных» пленок.

Исследованию фотоэлектрических и люминесцентных свойств посвящена **четвертая глава.**

Таким образом, модифицированная мишень, наряду с атомарным потоком, эмитирует микрометровые частицы, которые попадая на ростовую поверхность, играют основную роль в процессах формирования эпитаксиальных пленок ZnO. Микрочастицы на ростовой поверхности плавятся и, объединяясь, образуют жидкоподобные шестигранные островки, которые, в свою очередь, формируют очередной сплошной слой эпитаксиальной пленки. Формирование конденсата идет по схеме «жидкость-кристалл», в отличие от характерной для газофазных методов схемы осаждения «пар-кристалл».

Характерный размер кристаллитов в пленках ZnO, получаемых с помощью различных модификаций магнетронного распыления, варьируется в

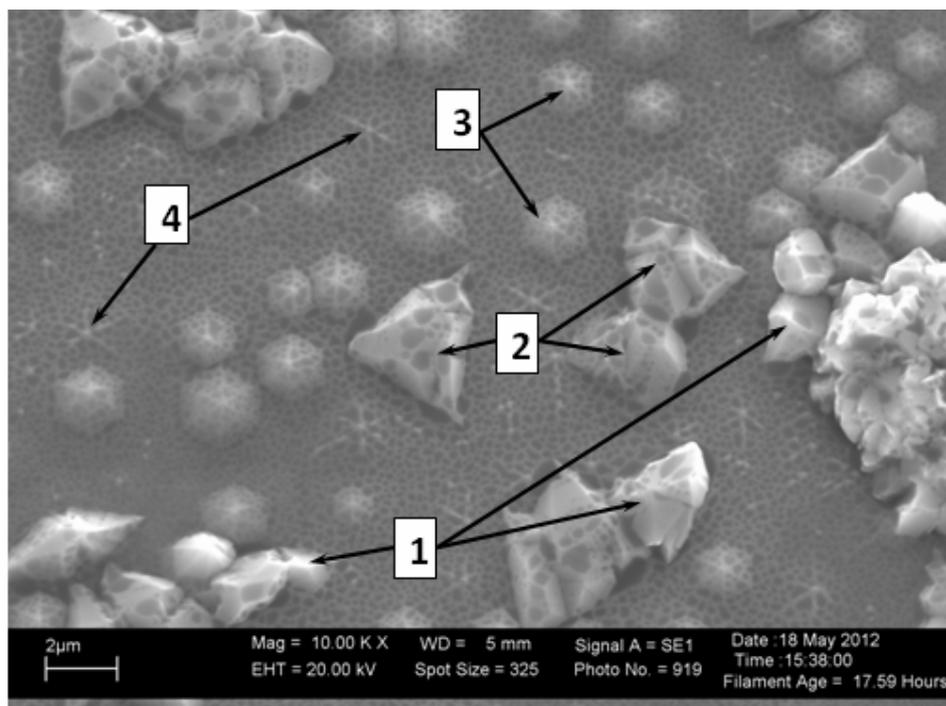


Рис.7. Морфология поверхности эпитаксиальной пленки ZnO. Снимок соответствует области рамки из рисунка бб: 1- твердые микро-частицы, 2- микрочастицы в начальной стадии плавления, 3- «жидкоподобные» шестигранные островки, 4 - следы кончиков шести-гранных микрокристалликов, составляющих полностью сформированный слой.

Генерационно-рекомбинационные процессы, определяющие интенсивность термостимулированного тока (ТСТ) полупроводника, предварительно освещенного собственной подсветкой при низкой температуре, определяются не только концентрацией электронов, локализованных на центрах прилипания, но так же энергетическими ( $E_t$  - глубина залегания уровня) и кинетическими ( $S_t$  - сечение захвата электронов) параметрами самих центров. В связи с чем, их определение имеет не только теоретическое, но и прикладное значение.

Спектры ТСТ пленок ZnO приведены на рисунке 8, где 1-7 – кривые ТСТ (получены методом термоочистки), 8 – интегральная кривая. Данные, полученные из анализа этих спектров, позволяют сделать следующий вывод: эпитаксиальным пленкам ZnO характерно наличие центров прилипания электронов глубиной  $E_t = (0,09-0,16)$  эВ, один из которых локализован в межкристаллитных границах, создающих потенциальный барьер  $\phi = 0,55$  эВ.

Получение качественных пленочных микро- и наноструктур на основе оксида цинка необходимо для создания мощных полупроводниковых источников света в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. На рисунке 9 показаны спектры катодolumинесценции (КЛ) исходной пленки ZnO (до термообработки), снятые при 300 К, при токе пучка 1 мкА и значениях ускоряющего напряжения 10, 50 и 75 кэВ.

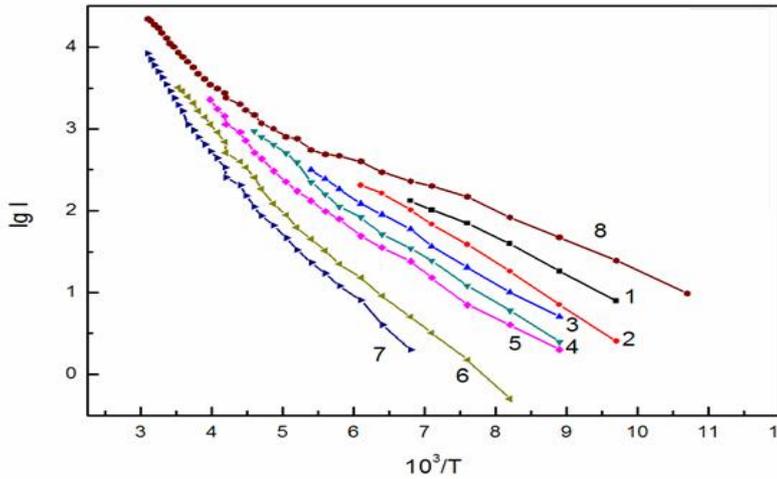


Рис. 8. Спектры ТСТ в пленках ZnO

Спектры КЛ состоят из относительно узких (с полушириной  $\Delta\lambda = 24$  нм) коротковолновых полос с максимумами, приходящимися на 385, 395 и 400 нм, и очень широких длинноволновых полос слабой интенсивности, охватывающих видимую и часть инфракрасной области (от 450 до 1000 нм) с максимумом в красно-оранжевой области

спектра  $\lambda_m = 650$  нм ( $E_m = 1,9$  эВ). С ростом энергии электронного пучка (глубины возбуждения материала) интенсивность краевой полосы растет, максимум его смещается в длинноволновую сторону, а положение и интенсивность видимой полосы не меняются. Поскольку пленки ZnO являются нелегированными, то можно полагать, что столь широкая длинноволновая полоса обусловлена не только собственными дефектами кристаллической решетки ZnO

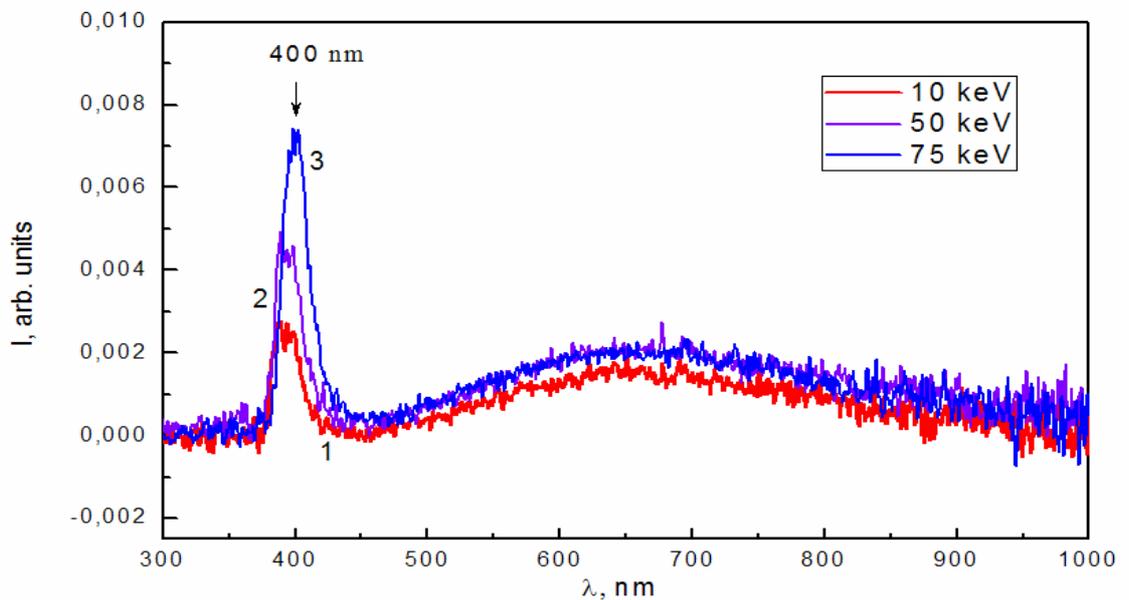


Рис.9. Спектры КЛ эпитаксиальной пленки ZnO, снятые при комнатной температуре (ток электронного пучка 1 мкА, ускоряющее напряжение: 1- 10 кэВ; 2- 50 кэВ; 3- 75 кэВ. Значения интенсивностей даны в относительных единицах.

(вакансиями кислорода, атомами цинка и кислорода в междуузлиях), но и их ассоциатами и комплексами. Нельзя также исключить наличие неконтролируемых атомов примеси, образующих глубокие уровни в запрещенной зоне материала. Можно утверждать, что данная полоса обусловлена собственными

ми дефектами материала и может состоять из нескольких независимых полос.

Электрические и люминесцентные свойства ZnO находятся в прямой зависимости от технологических условий получения образцов, характера и условий последующих воздействий на них. Все выше сказанное относится к образцу, исследованному сразу после синтеза. В дальнейшем данный образец подвергался отжигу на воздухе и в вакууме.

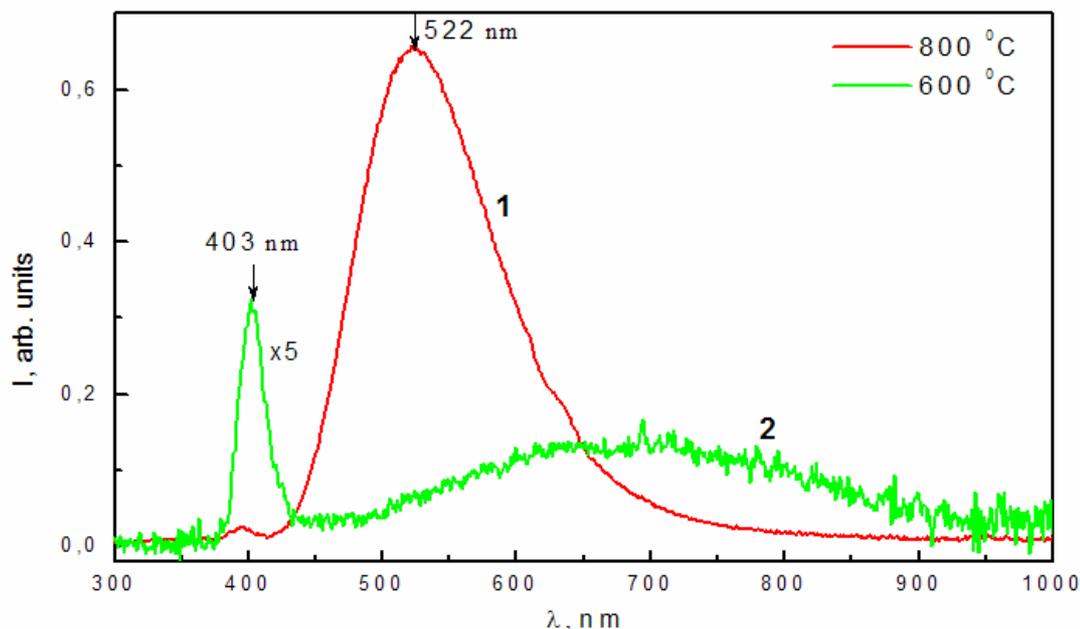


Рис.10. Спектры катодолуминесценции при  $T = 300$  К эпитаксиальной пленки ZnO, снятые после отжига образца на воздухе (1 час) при температурах: 1 - 800°C; 2- 600°C. Ток электронного пучка 1 мкА, ускоряющее напряжение 75 кэВ.

После отжига образцов на воздухе до 600°C сопротивление пленок растет медленно, однако при дальнейшем увеличении температуры отжига до 700°C наблюдается его резкий рост, что можно связать с уменьшением концентрации собственных донорных дефектов – междоузельного цинка. Форма и положение обеих полос спектра КЛ, снятого при 300 К, не меняются (рис. 10, кривая 2). Интенсивность в максимумах увеличивается примерно в десять раз, что говорит о росте концентрации собственных дефектов в ZnO при термообработке.

Отжиг пленок при 800°C (рис. 10, кривая 1) приводит к качественным изменениям излучательных свойств пленок ZnO: широкая ( $\Delta\lambda = 309$  нм) видимо-инфракрасная полоса трансформируется в интенсивную зеленую полосу полушириной  $\Delta\lambda = 125$  нм с максимумом при  $\lambda_m = 522$  нм ( $E_m = 3,37$  эВ). При этом интенсивность максимума видимой полосы повышается в 25 раз, фиолетовой – понижается в два раза, и весь спектр смещается в видимую область, а инфракрасная часть отсутствует. Данный результат можно объяснить, если предположить, что для наших пленок существует критическая температура  $T_c$  отжига на воздухе  $\sim 550^\circ\text{C}$  при продолжительности 1 час, ни-

же которой преобладает процесс выделения атомов цинка из кристаллической решетки, который приводит к избытку кислорода. Следовательно, это способствует росту концентрации вакансий цинка  $V_{Zn}$ , ответственных за сине-фиолетовую полосу люминесценции, и междоузельных атомов кислорода  $O_i$ , отвечающих за красно-оранжевую полосу. При отжиге пленок выше критической температуры преобладает процесс выделения кислорода из решетки, который приводит к генерации доноров – вакансий кислорода (центров зеленой люминесценции в ZnO) и междоузельного цинка  $Zn_i$ . Данное предположение подтверждается и спадом интенсивности сине-фиолетовой полосы (~400 нм), обусловленной вакансиями цинка  $V_{Zn}$  (акцепторами), образующимися при избытке кислорода в решетке ZnO, а также уменьшением сопротивления пленок, отожженных при 800°C.

Как известно, электронный тип проводимости в ZnO объясняется присутствием в виде доноров собственных дефектов - междоузельного цинка  $Zn_i$  и вакансий кислорода  $V_O$ . Известным донором в ZnO является также водород, который проявляет амфотерное поведение в большинстве полупроводниковых материалов и часто компенсирует основные носители. При дальнейшем отжиге образца (уже в водороде) при 600°C наблюдается гашение интенсивности видимой полосы катодolumинесценции (рис. 11) и трансформация свечения в коротковолновую область. При 300 К (кривая 1) максимум видимой полосы смещен в более длинноволновую область ( $\lambda_m \sim 590$  нм), интенсивность в максимуме уменьшается более трех раз, что указывает на значительное снижение концентрации центров зеленого свечения (вакансий кислорода) в объеме пленки. Последнее можно объяснить тем, что при отжиге ZnO в водороде в интервале температур 400-600°C происходит диффузия атомов водорода в объем материала, которые с кислородом решетки и его вакансиями  $V_O$  образуют безызлучательные комплексы типа  $(V_O^+ - H)$  и  $(O - H)$ . Ширина краевой полосы (17 нм при 300 К и 40 нм при 80 К) и положения максимумов  $\lambda_m$  (376 нм, 384 нм и 399 нм) остаются неизменными, однако интенсивности их увеличиваются более чем в два раза. Мы полагаем, что это обусловлено наложением вклада фононных реплик на бесфононную полосу люминесценции, в связи с переключением энергии излучения из видимой области спектра в коротковолновую.

Малая ширина фиолетовой полосы при 300 К (~17 нм) указывает, что пленки, полученные по нашей технологии и подвергнутые соответствующей термообработке, пригодны для создания на их основе лазеров и светодиодов в коротковолновой области спектра.

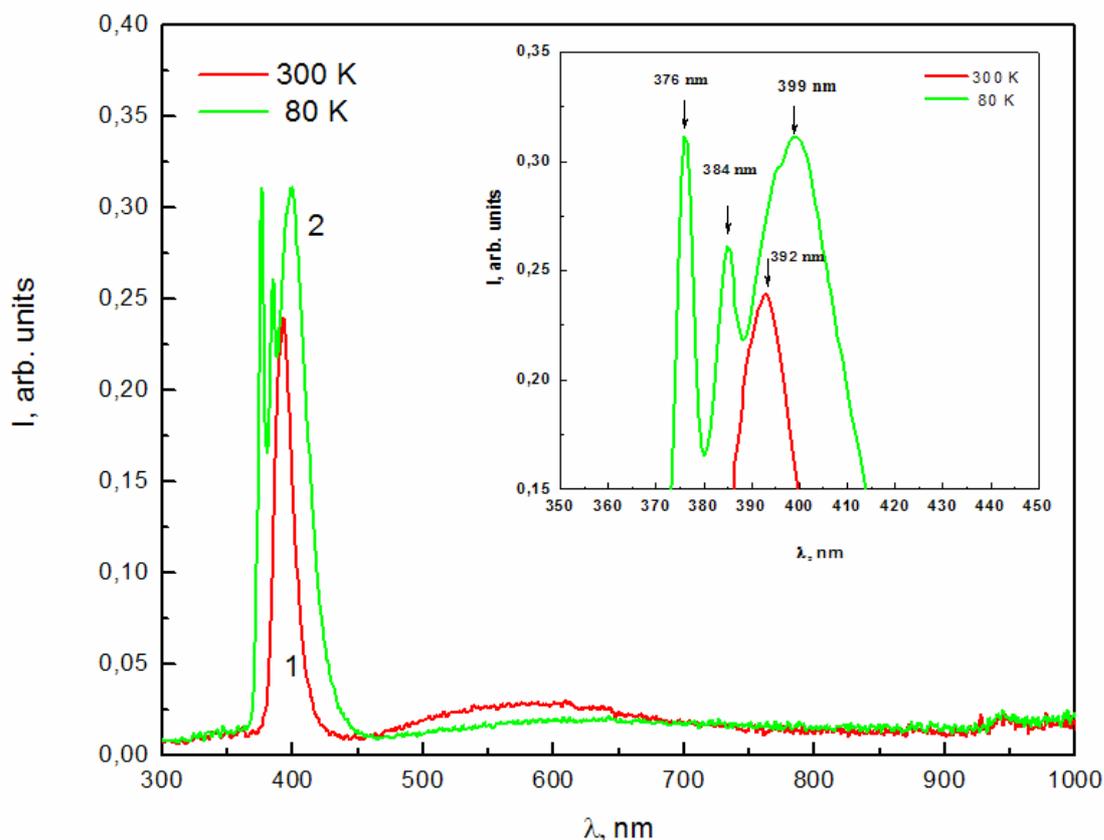


Рис. 11. Спектры катодолуминесценции эпитаксиальной пленки ZnO после термообработки в водороде ( $p=1,5 \cdot 10^5$  Па, длительность - 20 мин., температура  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Ток электронного пучка 1 мкА, ускоряющее напряжение 75 кэВ, температура измерений: 1- 300 К, 2- 80 К. На вставке: верхушка спектра фиолетовой области в увеличенном виде.

### Основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. При больших плотностях разрядного тока ( $j > 60$  мА/см<sup>2</sup>) поверхность мишени ZnO подвергается существенной модификации. В зоне распыления (эрозии) происходят значительные изменения рельефа поверхности, а в областях, примыкающих к ней (край и центр мишени), наблюдается формирование характерных кристаллических структур.

2. Эмитируемые модифицированной мишенью микрометровые частицы ZnO, попадая на ростовую поверхность, плавятся и, объединяясь, образуют жидкоподобные шестигранные островки, которые, в свою очередь, формируют очередной слой эпитаксиальной пленки. Формирование конденсата идет по схеме «жидкость  $\square$  кристалл», в отличие от характерной для газофазных методов схемы - «пар  $\square$  кристалл».

3. Исходные эпитаксиальные пленки ZnO обладают широкой длинноволновой бесструктурной полосой и узкой краевой полосой люминесценции с максимумом при 400 нм. Широкая полоса обусловлена не только собственными дефектами кристаллической решетки ZnO (вакансиями кислорода, атомами цинка и кислорода в междузлиях), но и их ассоциатами и комплек-

сами, т.е. является суперпозицией нескольких элементарных полос. Краевая полоса с полушириной 24 нм, наблюдаемая при 300К, обусловлена рекомбинацией свободных электронов с акцепторами - вакансиями цинка  $V_{Zn}$ .

4. При отжиге образцов на воздухе при 800°С происходит трансформация широкой видимо-инфракрасной полосы люминесценции ( $\Delta\lambda=309$  нм) в интенсивную зеленую полосу с максимумом при  $\lambda_m = 522$ нм (3,375эВ) и полушириной  $\Delta\lambda= 125$  нм.

5. Последующий отжиг образцов в водороде при 600°С приводит к гашению зеленой люминесценции и переключению свечения на коротковолновую область с максимумом полосы при  $\lambda_m= 394$  нм (3,15 эВ) и полушириной  $\Delta\lambda = 17$  нм. Уменьшение зеленой полосы связано со значительным снижением концентрации вакансий кислорода  $V_O$  в объеме пленки из-за образования безызлучательных комплексов типа  $(V_O^+ -H)$  и  $(O-H)$ . Значительное увеличение интенсивности краевой люминесценции связано с акцепторными дефектами (вакансиями цинка  $V_{Zn}$ ), роль которых в рекомбинационных процессах возрастает в условиях уменьшения вакансий кислорода в решетке.

6. Возрастание интегральной интенсивности краевой полосы при охлаждении пленки до 80К, её симметричное уширение, проявление её тонкой структуры связаны с суперпозицией экситонной полосы и её реплики с фиолетовой полосой, а так же переключением энергии излучения из видимой области спектра в коротковолновую.

7. После термообработки на воздухе и атмосфере водорода, эффективность излучения эпитаксиальных пленок ZnO достаточна для разработки и изготовления на их основе электро- и катодолюминесцентных экранов, детекторов ионизирующего излучения, источников видимого света, лазеров в коротковолновой области спектра, работающих при комнатной температуре и выше.

### **Основные публикации автора по теме диссертации**

1. Аль-Тхуаели, С.А. Зависимость проводимости пленок оксида цинка от условий получения методом ионного распыления / Аль-Тхуаели, С.А. Н.Дж. Аль-Обайди // Труды молодых ученых.- Махачкала: Дагестанский государственный университет. 2010. – С.35-38.
2. Аль-Тхуаели, С.А. Зависимость интенсивности катодолюминесценции оксида цинка от ускоряющего напряжения / Аль-Тхуаели, С.А. Н.Дж. Аль-Обайди // Труды молодых ученых. – Махачкала: Дагестанский государственный университет. – 2010. – С.33-35.
3. Аль-Тхуаели, С.А. Получение тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления и их зависимость от технологических параметров / Аль-Тхуаели, С.А. // Всеукраинская международная конференция молодых ученых «Химия, физика и технология поверхности». – Киев. – 2012. – С.76-78.
4. Аль-Тхуаели, С.А. Условия регулирующие получение в разрядных системах тонких пленок ZnO в разрядных системах / Аль-Тхуаели,

- С.А. // Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. – 2012. – №1(18), – С.5-9.
5. Аль-Тхуаели, С.А. Температурная зависимость электропроводности тонких пленок оксида цинка в вакууме / Аль-Тхуаели С.А., М.Х. Рабаданов, Р.А. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.Ш. Алиев // Естеств. и техн. науки.-М.: изд. "Спутник +". – 2012. – №2(58). – С. 56-60.
  6. Аль-Тхуаели, С.А. Микроморфология поверхности мишени ZnO сформированная в условиях сильноточного магнетронного распыления / С.А Аль-Тхуаели, Р.А. Рабаданов, М.Х. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.Ш. Алиев, Х.Р. Джабраилова // Материалы VII Всероссийской конференции ФЭ-2012, Махачкала, 2012 . – С. 172-176.
  7. Аль-Тхуаели, С.А. Синтез эпитаксиальных пленок ZnO методом магнетронного распыления при высоких скоростях роста / С.А. Аль-Тхуаели, М.Х. Рабаданов, Р.А. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.Ш. Алиев // ФЭН-НАУКА. – 2012. – №5(8). – С. 4-6.
  8. Аль-Тхуаели, С.А. Синтез эпитаксиальных пленок оксида цинка методом магнетронного распыления в условиях воздействия потока микрочастиц на ростовую поверхность / С.А. Аль-Тхуаели, Р.А. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.Ш. Алиев // Вестник ДГУ, Естественные науки. – 2012. – вып. 1. – С. 34-37.
  9. Аль-Тхуаели, С. А. Закономерности формирования эпитаксиальных пленок оксида цинка в режиме сильноточного магнетронного разряда. Махачкала. Технический университет/ С.А. Аль-Тхуаели, Р.А. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.Ш. Алиев// III Всероссийской научно- технической конференции «Состояние и перспективы развития полупроводниковой техники». – Махачкала: Дагестанский государственный технический университет. – 2013. –С. 20-25.