

Свойства пленок оксида цинка, синтезированных в низкотемпературном плазменном разряде в условиях бомбардировки компонентами плазмы

© А.А. Сердобинцев[¶], А.Г. Веселов, О.А. Кирысова

Институт радиотехники и электроники, Саратовский филиал Российской академии наук, 410019 Саратов, Россия

(Получена 31 июля 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Изучены оптические и структурные свойства тонких пленок оксида цинка, синтезированных в условиях бомбардировки компонентами низкотемпературной плазмы. Пленки синтезировались на холодной подложке, расположенной на расстоянии от мишени, сравнимом с длиной свободного пробега выбитых из мишени частиц. Определены показатель преломления, оптическая ширина запрещенной зоны и межплоскостное расстояние исследуемых пленок. Обнаружена зависимость этих параметров от длины свободного пробега частиц, определяемой давлением в распылительной камере. Выявлена устойчивая корреляция между параметрами пленок и интенсивностью бомбардировки. Предлагается качественное объяснение, основанное на анализе энергетических условий синтеза пленок.

PACS: 55.77.Dq, 81.15.-z, 78.66.-w, 68.55.-a

1. Введение

В последнее время проявляется значительный интерес к такому давно известному материалу, как оксид цинка. Повышенное внимание обусловлено простотой синтеза и большой шириной запрещенной зоны, хорошими пьезоэлектрическими и люминесцентными свойствами. Значительное число публикаций за последние годы, посвященных этому материалу [1,2], подтверждает актуальность развития новых методов его синтеза, обеспечивающих совершенство структуры. Особое внимание в последние годы уделяется процессам, в которых возможна модификация свойств получаемых пленок [3,4].

Согласно литературным данным [5], модификация свойств материалов имеет место в условиях бомбардировки растущей пленки высокоэнергетическими частицами плазмы. Так, в упомянутой работе было отмечено, в частности, увеличение прочности и адгезии получаемых в условиях бомбардировки покрытий.

В нашем случае получение пленок с измененными свойствами стало возможным при размещении подложек на расстоянии, сравнимом с длиной свободного пробега частиц в плазме [6]. Установлено, что свойства получаемых пленок находятся в прямой зависимости от длины свободного пробега частиц плазмы в распылительной камере, а следовательно, от интенсивности бомбардировки в процессе синтеза. Подобный режим легко реализовать в традиционной магнетронной системе на постоянном токе на границе зажигания тлеющего разряда, или, другими словами, в критическом режиме тлеющего разряда [7]. В данной работе изучены некоторые оптические и структурные характеристики пленок модифицированного оксида цинка, определена оптическая ширина запрещенной зоны по краю собственного

поглощения. Представлены результаты предварительных экспериментов, позволяющие связать изменение свойств тонких пленок ZnO с интенсивностью бомбардировки растущей пленки компонентами плазмы.

2. Методика эксперимента

Пленки модифицированного оксида цинка синтезировались по методике [7] на стеклянную подложку в аргоново-кислородной плазме. Длина свободного пробега в распылительной камере варьировалась с помощью изменения давления, диапазон изменения $(1.3-1.6) \cdot 10^{-4}$ Торр. Давление в процессе синтеза отдельной пленки поддерживалось постоянным с точностью 10^{-5} Торр. Толщина пленок составляла ~ 150 нм.

Структурные свойства пленок исследовались на рентгеновском дифрактометре „Дрон-4“ с длиной волны излучения 1.544 \AA . Оптические свойства пленок изучались при помощи дифракционного спектрофотометра МДР-23. Исследовались спектры отражения, пропускания и поглощения в диапазоне 330–800 нм. Оптическая ширина запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения. Показатель преломления исследуемых пленок рассчитывался по интерференционному резонансу на спектрах отражения.

Интенсивность бомбардировки растущей пленки компонентами плазмы оценивалась при помощи микротермомпары (диаметр 50–60 мкм), расположенной в том же месте распылительной камеры, что и растущая пленка.

3. Экспериментальные результаты

Полученные при различных давлениях пленки модифицированного оксида цинка имеют гексагональную структуру. При анализе дифрактограмм наблюдается

[¶] E-mail: SerdobintsevAA@info.sgu.ru
Alexas80@bk.ru

четкая тенденция к смещению положения дифракционных пиков в зависимости от условий синтеза (рис. 1). Данный факт свидетельствует об изменении межплоскостного расстояния по кристаллографической оси c в зависимости от условий получения конкретной пленки. Диапазон изменения межплоскостного расстояния составил 5.26–5.29 Å или 0.6%.

Исследование спектров отражения пленок модифицированного ZnO показало наличие ярко выраженного интерференционного резонанса в области 400–450 нм. Такой результат позволил определить показатель преломления исследуемых пленок по максимумам интерференции в соответствии с известными из оптики тонких пленок формулами [8]. Показатель преломления для пленок, полученных при различных давлениях, находился в пределах 2.33–2.82. Так как показатель преломления „обычного“ оксида цинка равен 2.0 [9], суммарное изменение показателя преломления составило 20–40%.

Следующим этапом исследований стало определение оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок модифицированного ZnO. Ширина запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения исследуемых пленок. Для этого строилась зависимость в координатах $\alpha^m(h\nu)$, где α — показатель поглощения, $h\nu$ — энергия кванта падающего света, m — показатель степени, определяемый типом межзонных переходов. Как известно из литературных источников [9], оксид цинка является прямозонным материалом, поэтому в нашем случае $m = 2$. Полученные результаты представлены на рис. 2. На графиках четко выделяется линейный участок, аппроксимация которого дает энергию кванта, соответствующую оптической ширине запрещенной зоны. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок модифицированного оксида цинка меняется от 3.26 до 3.32 эВ в зависимости от давления в распылительной камере.

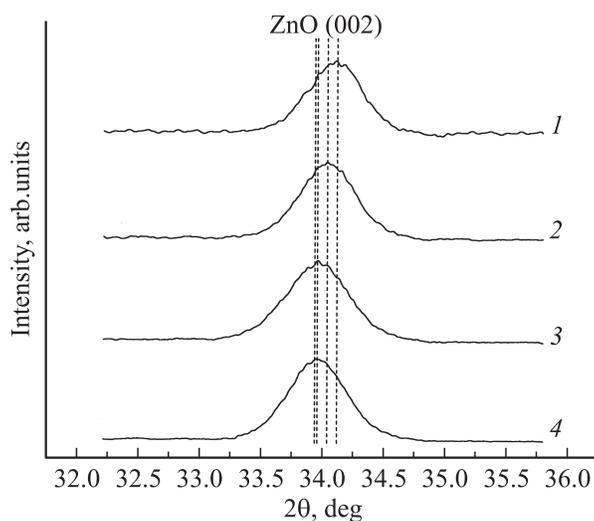


Рис. 1. Дифрактограммы пленок модифицированного оксида цинка. Давление в камере, 10^{-4} Torr: 1 — 1.6, 2 — 1.5, 3 — 1.4, 4 — 1.3.

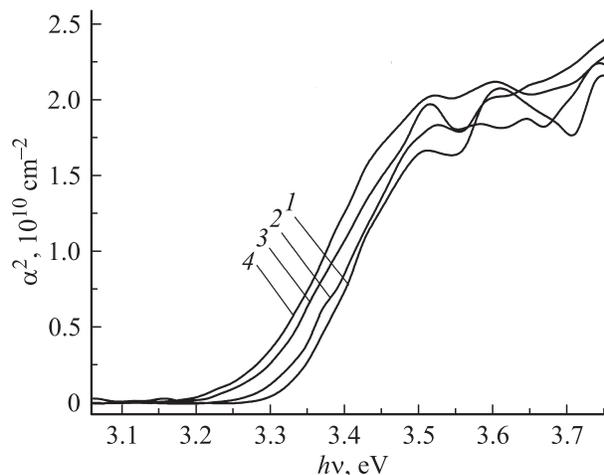


Рис. 2. Зависимость квадрата показателя поглощения от энергии фотона. Давление в камере, 10^{-4} Torr: 1 — 1.6, 2 — 1.5, 3 — 1.4, 4 — 1.3.

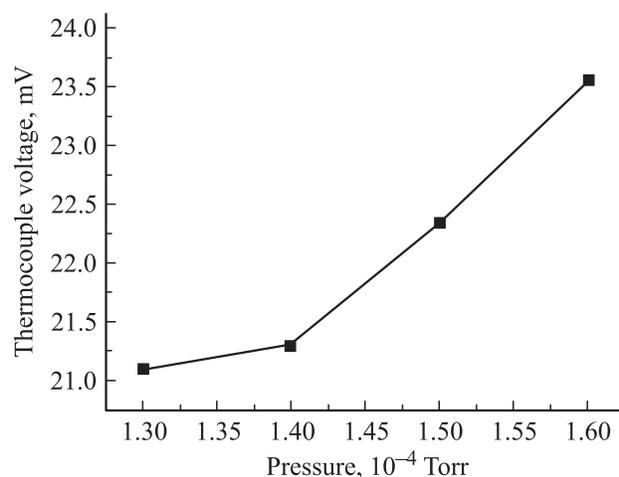


Рис. 3. Зависимость эдс термопары от давления в камере.

Для выяснения причин, приводящих к изменению кристаллографических и оптических свойств, а также зонной структуры исследуемых пленок, были проведены дополнительные исследования условий синтеза. В распылительную камеру на место подложки была помещена микротермопара. Затем были воспроизведены условия синтеза пленок, и для каждого давления получено значение эдс термопары. Результаты измерений представлены на рис. 3.

4. Обсуждение результатов

Авторам представляется необходимым более подробно раскрыть понятие „критический режим тлеющего разряда“. Полученные с помощью микротермопары результаты позволяют внести ясность в суть процессов, протекающих в плазме в таком режиме.

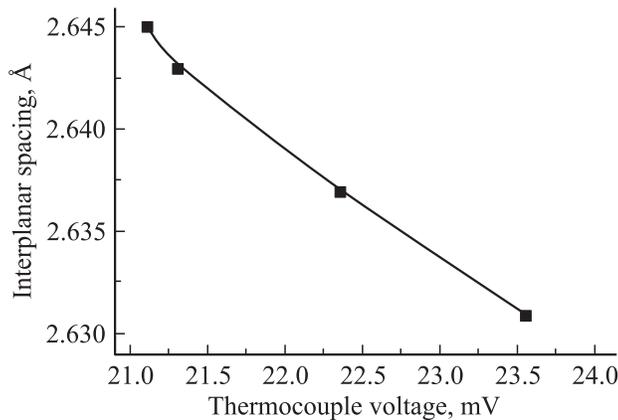


Рис. 4. Зависимость межплоскостного расстояния от эдс термопары.

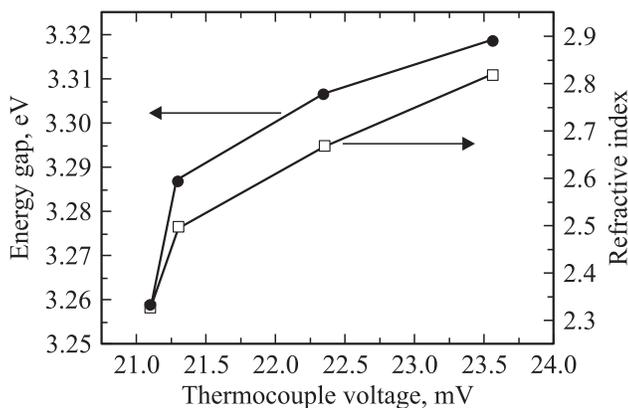


Рис. 5. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны и показателя преломления от эдс термопары.

Представленный на рис. 3 график ограничен слева давлением, при котором возможен стабильный тлеющий разряд в используемой установке. При увеличении давления наблюдается монотонный рост напряжения на концах термопары, но только лишь до значения $1.6 \cdot 10^{-4}$ Торр, затем эдс термопары начинает уменьшаться. Рост эдс может быть объяснен тем, что на термопару в таком режиме попадают выбитые из мишени частицы с высокой энергией, число которых увеличивается с ростом давления. Обозначим такой режим работы магнетронной системы как кинетический. Падение сигнала термопары после перехода точки $1.6 \cdot 10^{-4}$ Торр обусловлено уменьшением длины свободного пробега в плазме до величины, меньшей расстояния мишень-термопара. При этом в точке расположения термопары существенную роль начинают играть процессы рассеяния, которые приводят к уменьшению энергии частиц и снижению термоэдс. Данный режим может быть обозначен как диффузионный. Таким образом, исследуемые пленки синтезируются в достаточно узком диапазоне давлений. Этот диапазон ограничен снизу отсутствием стабильного горения разряда, а сверху преобладанием диффузионного режима осаждения над кинетическим.

Упомянутый выше критический режим горения тлеющего разряда обеспечивает условия непрерывной бомбардировки растущей пленки. В нашем случае энергия бомбардирующих частиц активирует синтез и является альтернативой классической температурной активации. Таким образом, синтез пленки происходит в режиме непрерывной передачи импульса и энергии от бомбардирующих частиц адсорбированным молекулам и атомам.

Представляется логичным связать все изменения свойств получаемых пленок именно с интенсивностью плазменной бомбардировки. Из вышеизложенных рассуждений следует, что эдс термопары пропорциональна интенсивности бомбардировки. Именно поэтому в качестве оси абсцисс на нижеприведенных графиках (рис. 4, 5) выбраны показания термопары.

Как видно из представленных на рис. 4 и 5 результатов, все три исследованных параметра пленок модифицированного ZnO (межплоскостное расстояние, показатель преломления, оптическая ширина запрещенной зоны) обнаруживают хорошую корреляцию с динамикой изменения энергии бомбардировки. Все три зависимости имеют монотонный характер. Наблюдается практически прямая корреляция между показателем преломления и шириной запрещенной зоны. Из этого можно сделать вывод о возможности управления параметрами пленок, получаемых в условиях бомбардировки компонентами плазмы.

5. Заключение

Обнаружены условия реализации кинетического режима синтеза пленок в низкотемпературной плазме. Оптимальный уровень непрерывной бомбардировки растущей пленки компонентами плазмы послужил причиной модификации ее свойств. Установлено, что исследованные пленки обладают измененным межплоскостным расстоянием, показателем преломления и оптической шириной запрещенной зоны. Обнаружена корреляция между указанными параметрами пленок и условиями их синтеза, что дает возможность управления свойствами материалов.

Предложено объяснение наблюдаемых явлений, основанное на модифицирующем влиянии бомбардировки частицами плазмы тлеющего разряда на параметры синтезируемых материалов. Следует особо отметить, что данный критический режим синтеза был получен в традиционной магнетронной системе без каких-либо дополнительных модернизаций.

Список литературы

- [1] И.Р. Шеин, В.С. Кийко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. ФТТ, **49** (6), 1015 (2007).
- [2] М.И. Даунов, Р.К. Арсланов, М.М. Гаджиалиев, Е.В. Кортунова, П.П. Хохлачев, П.П. Шванский. ФТП, **40** (11), 1289 (2006).

- [3] А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, В.Г. Барышников, Е.И. Теруков. Письма ЖТФ, **28** (22), 59 (2002).
- [4] В.В. Покропивный, М.М. Касумов. Письма ЖТФ, **33** (1), 88 (2007).
- [5] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson. Thin Sol. Films, **513** (1–2), 1 (2006).
- [6] Е.И. Бурьлин, А.А. Веселов, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, С.Н. Иванов, О.А. Кирясова. Письма ЖТФ, **26** (7), 31 (2000).
- [7] Е.И. Бурьлин, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, В.И. Елманов, С.Н. Истомин, О.А. Кирясова, Т.А. Пушкарева, С.Л. Рябушкин. ЖТФ, **77** (5), 130 (2007).
- [8] Г.В. Розенберг. *Оптика тонкослойных покрытий* (М., Физматгиз, 1958).
- [9] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1984).

Редактор Т.А. Полянская

Properties of zinc oxide films synthesized in low-temperature plasma discharge under conditions of plasma components bombardment

A.A. Serdobintsev, A.G. Veselov, O.A. Kiryasova

Institute of Radio Engineering and Electronics,
Saratov Branch of Russian Academy of Sciences,
410019 Saratov, Russia

Abstract Zinc oxide thin films have been synthesized under conditions of plasma component bombardment on cool substrate. Substrate was located at such a distance from the target which is comparable with the free length of the knocked out particles. Optical and structural properties of synthesized ZnO films have been studied. Refractive index, optical energy gap and interplanar spacing of investigated films was obtained. Dependence of these parameters from the free length of the particles was detected. The free length was varied by the pressure in the spray chamber. Stable correlation between films parameters and bombardment intensity was revealed. Qualitative explanation on the basis of energy conditions analysis of film synthesis is given.