

04;05;06;12

Структура и свойства пленок оксида цинка, полученных в зоне рекомбинационного горения низкотемпературной плазмы

© Е.И. Бурылин, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, В.И. Елманов, С.Н. Истомин, О.А. Кирясова, Т.А. Пушкарева, С.Л. Рябушкин

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН,
410019 Саратов, Россия

(Поступило в Редакцию 27 июля 2006 г.)

Экспериментально исследованы характер структуры и показатель преломления тонких пленок оксида цинка, выращенных в реактивной газоразрядной плазме. Реакция на подложке и рост пленки происходили в условиях полной или частичной ионизации реагентов. Энергия рекомбинации и кинетическая энергия ионов активировали процесс роста. Термический нагрев пленок отсутствовал. Установлено, что при определенных концентрациях рекомбинирующих ионов пленки не подвергаются деструкции, а приобретают новые как структурные, так и электрооптические свойства. При толщине до 1500 Å пленки являются оптически плотными, имеют повышенную механическую и химическую стойкость, измененное межплоскостное расстояние и показатель преломления по сравнению с аналогичными свойствами пленок ZnO, синтез которых активируется термически.

PACS: 68.55.-a, 78.66.-w

Целью настоящей работы является изучение влияния энергии рекомбинирующих ионов на структуру и свойства получаемых пленок ZnO. Следует отметить, что рассмотрение этой энергии как фактора, активирующего процесс зародышеобразования и дальнейшего роста в отличие от температурной активации, предлагается впервые. В известных литературных источниках [1,2] ионная бомбардировка подложки представляется негативным явлением и по возможности исключается, для чего используется тороидальная форма светящейся области [3].

Изучение формы зоны рекомбинационного горения в зависимости от распределения магнитных полей в камере показало возможность создания условий, когда рекомбинация ионов происходит непосредственно вблизи поверхности подложки. При низком давлении в рабочей зоне длина свободного пробега атомов цинка может быть сравнима с расстоянием до подложки. Форма зоны свечения определяется соотношением напряженности магнитных полей центрального и внешнего магнитов. Изменяя это соотношение, можно получить форму свечения в виде факела (сильный центральный магнит) или в виде тора (сильный внешний магнит), а также промежуточные формы светящейся области, что позволяет менять в широких пределах количество рекомбинирующих ионов на один квадратный сантиметр подложки.

Синтез пленок оксида цинка проводился в аргоново-кислородной плазме в квазизамкнутом объеме распылительной системы. Вышеописанным способом была подобрана поверхностная концентрация рекомбинирующих ионов, приводящая к росту неискаженной текстуры без нагрева. При этих условиях (неизменных в процессе синтеза) единственным фактором, влияние которого мы изучали, являлось давление в камере. Использование

квазизамкнутого объема позволяло поддерживать стабильность этого параметра.

Известно [3], что давление в камере практически не влияет на форму зоны горения, но значительно влияет на длину свободного пробега выбитых из мишени атомов. При уменьшении давления в камере обнаружилось интересное, на наш взгляд, явление — зарождение оксида цинка на некотором отдалении от мишени, что проявилось в виде запыления чистым цинком нижней части кварцевого стакана, образующего квазизамкнутый объем. Верхняя часть стакана при этом покрывалась пленкой оксида цинка.

Серия подобных экспериментов позволила сделать вывод о возможности введения нового понятия — „виртуальная мишень“, под которой понимается достаточно узкая зона образования молекул оксида цинка на некотором расстоянии выше мишени [4]. Расположение подложки в этой зоне позволяет сформировать стехиометрическую пленку, обладающую хорошей пьезоактивностью. К сожалению, недостатком предлагаемого подхода (отказ от термической активации) является необходимость высокой стабильности давления в камере. В нашем случае диапазон изменения давления в камере составлял $(0.8-2.0) \cdot 10^{-4}$ Торр с точностью $\pm 0.1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Расположение подложки в этой зоне позволяет сформировать стехиометричную пленку, обладающую хорошей пьезоактивностью. Ниже этой зоны пленка обогащена цинком, выше — кислородом.

Дальнейшее исследование пленок, полученных в условиях рекомбинационного горения, показали, что при этом изменяются не только стехиометрия и пьезоактивность, но и другие свойства пленок. Исследования кристаллографических параметров на установке „Дрон-2“ показали, что рост пленок в описанных выше условиях сопровождается стабильным изменением межплоскост-

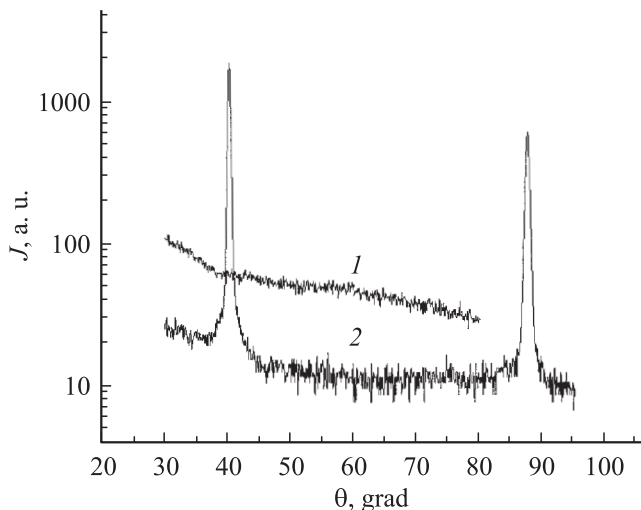


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные на установке „Дрон-2“: 1 — для аморфной пленки; 2 — для пленки ZnO, структура которой модифицирована энергией ионной рекомбинации.

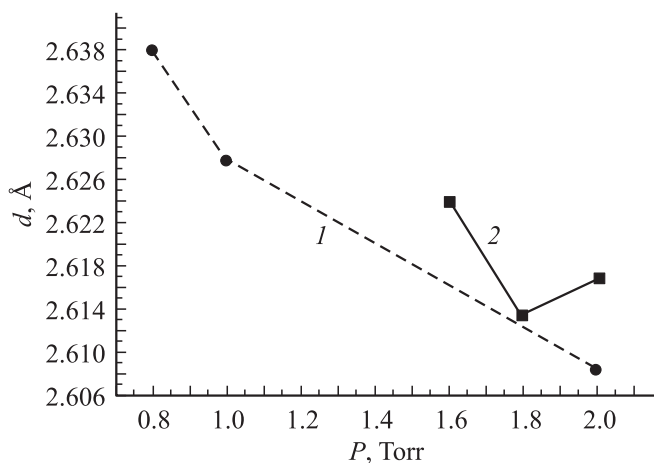


Рис. 2. Зависимость межплоскостного расстояния в пленках ZnO от давления в камере при разных составах газовой смеси: 1 — Ag — 46, O₂ — 54; 2 — Ag — 80, O₂ — 20%.

ного расстояния в текстуре пленки (рис. 1). Эффект наблюдался только в том случае, если пленка выращивалась вне зоны „виртуальной мишени“ или соответствующим образом изменялось давление в камере.

При изменении давления в камере от $0.8 \cdot 10^4$ до $2.0 \cdot 10^4$ Torr межплоскостное расстояние менялось от 2.60 до 2.63 Å. При этом содержание аргона и кислорода в смеси было 46 и 54% соответственно. Было установлено также, что изменение состава газовой смеси влияет в нашем случае на характер изменения структуры пленок (рис. 2).

Топография рельефа поверхности пленки в зависимости от давления в камере изучалась на сканирующем зондовом микроскопе „Solver P47“. Как выяснилось, пленки, выращенные в условиях ионной бомбардировки (низкое давление и длина свободного пробега, срав-

нимая с расстоянием мишень–подложка), имеют более значительную шероховатость, чем при высоком давлении (отсутствие бомбардировки) (рис. 3). Сопоставив эти результаты с данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1), можно сделать вывод, что бомбардировка определенной интенсивности не разрушает аморфной пленки, а способствует росту текстуры с увеличенным размером зерна. На рис. 1 и 3 для сравнения приводятся аналогичные параметры аморфной, термически осажденной пленки монооксида кремния, что подтверждает достоверность утверждения об активирующем влиянии плазмы на синтез.

С учетом обнаруженных изменений межатомного расстояния представляет интерес изучить оптические, химические и другие свойства таких пленок.

Измерения показателя преломления пленок проводились как с помощью эллипсометрии, так и интерференционным методом.

Интерференционный метод измерения был реализован на базе дифракционного спектрофотометра МДР-23. Спектральные измерения в режиме „на отражение“ проводились в диапазоне от 3600 до 6000 Å. В интерференционных измерениях наблюдался ярко выраженный резонанс с шириной порядка 300–500 Å от одиночной пленки (соотношение показателя преломления пленки и подложки составляло 1.57 и 1.79 соответственно).

Оптические измерения проводились только для пленок, выращенных ниже „виртуальной мишени“. В ходе эксперимента обнаружилось, что получить пленки выше этой зоны, где состав смещается в сторону кислорода, более сложно из-за плазменного нагрева подложки и разрушения молекулярных комплексов с избыточным кислородом. Однако такие пленки были получены, и их показатель преломления составил 2.3–2.4. Общий диапазон изменения показателя преломления от давления в камере и состава газов достигает 25–30%.

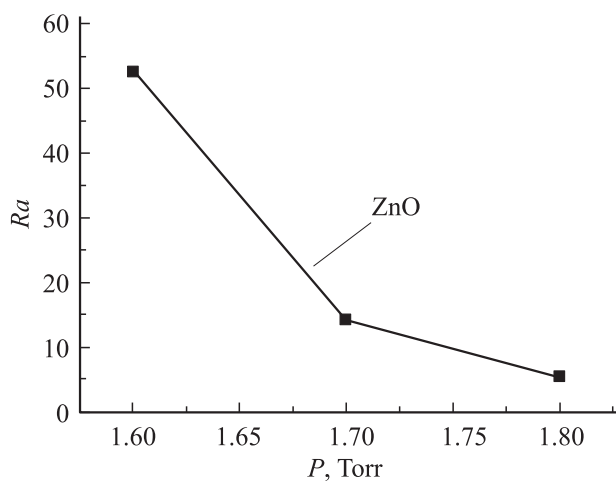


Рис. 3. Зависимость величины среднего значения шероховатости поверхности (R_a) образца пленки ZnO от давления в камере. (Для аморфной пленки $R_a \sim 3$.)

На основании предварительных экспериментов можно сделать вывод о возможности создания многослойных гомогенных оптических структур с заданным показателем преломления в каждом слое. В этом случае предполагается отсутствие несовершенства межслойных границ, что и обуславливает повышенный интерес в данном направлении исследований.

Новая структура проявилась и в химических свойствах — пленка, выращенная при описанных выше условиях, инертна к неорганическим кислотам, используемым для травления оксида цинка.

Следует отметить, что фактор безызлучательной ионной рекомбинации энергетически совершенно не сопоставим с традиционным нагревом подложки, и именно это обстоятельство, возможно, обуславливает обнаруженные кристаллографические изменения текстуры пленки. В объяснении наблюдаемых процессов нельзя не учитывать и то обстоятельство, что реагирующие компоненты газовой смеси вступают в реакцию в ионизованном виде, т. е. без валентных электронов. Множество факторов, влияющих на процесс синтеза пленок ZnO в описанных выше условиях, не позволяет однозначно определить, какой из двух факторов — безызлучательная рекомбинация или бомбардировка — наиболее значим для модификации структуры пленок ZnO. Несмотря на это необходимо отметить стабильность получаемых результатов и их безусловную практическую значимость.

Представленные предварительные результаты свидетельствуют, что использование энергии рекомбинации ионов при синтезе пленки в газоразрядной плазме открывает принципиально новые перспективы получения материалов с заданными свойствами.

Список литературы

- [1] Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
- [2] Технологии тонких пленок: Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; Пер. с англ. М.: Сов. радио, 1977.
- [3] Веселов А.Г., Джумалиев А.С. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 209–213.
- [4] Бурьлин Е.И., Веселов А.Г., Веселов А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 7. С. 31–34.