

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА И НИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ CVD И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.Д. Погребняк, А.К.М. Мухаммед, М.Н. Иващенко,
Н.Н. Опанасюк, И.В. Суджанская¹

Сумской государственной университет

Украина

¹*Белгородский национальный исследовательский университет*

Россия

Поступила в редакцию 08.05.2012

Исследованы структурные свойства и морфология поверхности пленок оксида цинка и нитрида алюминия. Установлено, что пленки формируются высокотекстурованными с хорошей адгезией к подложке. В результате рентгеноструктурных исследований определено, что данные пленки имели преимущественную текстуру роста (002). Также проведены экспериментальные исследования частотно-емкостной зависимости.

Ключевые слова: оксид цинка, нитрид алюминия, морфология, фрактограмма, структурные свойства, полюсная плотность.

Досліджені структурні властивості плівок оксиду цинку та нітриду алюмінію, їх морфологія поверхні. За результатами досліджень встановлено, що плівки формуються високотекстурованими з хорошою адгезією до підкладки. У результаті рентгеноструктурних досліджень визначено, що дані плівки мали переважну текстуру росту (002). Також проведені експериментальні дослідження частотно-ємнісної залежності.

Ключові слова: оксид цинку, нітрид алюмінію, морфологія, фрактограма, структурні властивості, полюсна густина

Were investigated structural properties of zinc oxide and aluminium nitride films, their surface morphology. As a result of investigations it was estimated that films were high-textured and had a well adhesion to substrate. As a result of X-ray investigations it was determined that these films had a preference texture as (002). There are also carried out experimental investigations of such characteristics, as frequency-capacity dependence.

Key words: zinc oxide, aluminium nitride, morphology, cross-section, structural properties, pole density.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка ZnO – это кристаллический материал [1 – 2], являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа, входящий в группу соединений A^2B^6 . Его ширина запрещенной зоны при 300 К составляет $\sim 3,3$ эВ [2, 3, 4]. Данный материал обладает уникальными электрофизическими свойствами, и, в связи с этим, имеет большой потенциал применения при создании опико-электронных устройств – солнечных батарей и жидкокристаллических дисплеев, фотодиодов и других электронных устройств, в связи с высокой проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра [2]. Цвет ZnO в зависимости от отклонения от стехиометрии и наличия различных примесей меняется от белого до

желто-зеленого. Плотность оксида цинка составляет $(5,6 \pm 0,1)$ кг/см³ [5].

Одним из перспективных материалов покрытий является нитрид алюминия, так как обладает диэлектрическими свойствами с низким значением тангенса угла диэлектрических потерь, коэффициентом теплового расширения, соответствующим кремнию [6], что делает возможным его применение для создания структур металл-диэлектрик-полупроводник [7], а также как защитные и ударостойкие покрытия с диэлектрическими свойствами для некоторых элементов электронной техники. Ширина запрещенной зоны около 6 эВ делает возможным применение AlN в качестве материала для светодиодов в фиолетовой и ультрафиолетовой области спектра.

Существует большое количество способов получения пленок оксида цинка: термическое вакуумное испарение, испарение из газовой фазы, магнетронное распыление, золь-гель технология, метод химического осаждения (CVD). Последний метод был выбран нами потому, что благодаря своим технологическим особенностям позволяет получить химически чистые пленки с хорошо контролируемой стехиометрией.

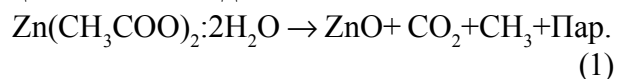
Так как структурные свойства пленок оксида цинка в наше время изучены недостаточно, именно это и послужило стимулом к дальнейшим нашим исследованиям.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки ZnO и ZnO:Al получали на стеклянных подложках методом осаждения из паровой фазы (CVD).

Установка для осаждения состоит из стеклянной кварцевой трубки диаметром 4 см и длиной 60 см. Она закрыта с одной стороны резиновой пробкой, покрытой алюминиевой фольгой. К ней подведена стеклянная трубка, являющаяся источником горячего пара, подаваемого в установку. Другой конец трубки закрыт стеклянным затвором, к которому подведены две стеклянные трубки: одна – для выхода отработанных газов, поступающих через баллон с водой перед тем, как покинуть систему. Другая трубка подведена к установке для осаждения, температура которой регулируется терморпарой, соединенной с терморегулирующим элементом. Через отверстие в пробке в рабочий объем введен держатель, задачей которого является поддержание подложек.

Для получения пленок чистого оксида цинка методом химического парового осаждения (CVD) на стеклянных и кремниевых подложках, в качестве материала осаждения применялся водный раствор ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, обладающий чистотой 98%. Уравнение, описывающее химические реакции, протекающие при получении оксида цинка имеет вид



Покрyтия AlN формировались на подложках монокристаллического кремния КЭФ 4,5

с ориентацией плоскости (100) с использованием нефильтрированного вакуумно-дугового источника на модернизированной установке Булат-3Т. Перед нанесением в вакуумной камере установки Булат-3Т образцы подогревались до температуры 700 °С в вакууме при $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Па. После чего подогрев подложки с образцами отключали и производили очистку поверхности образцов ВЧ разрядом в среде азота при $U_{ВЧ} = 1000$ В, $P_N = 2 \cdot 10^{-1}$ Па, время очистки составляло 10 мин. Покрyтия наносились из боковой мишени (катода), путем распыления (Al), в среде молекулярного азота при $P = 0,7$ Па, время осаждения – 4 мин., ток дуги 80 А, потенциал смещения на подложку подавался от ВЧ генератора (мощностью 12,5 кВт), значение его составляло 30 В, расстояние от подложки до испаряемой мишени составляло 350 мм.

Исследование морфологии поверхности производилось с использованием сканирующего зондового микроскопа NTEGRAura. Измерения диэлектрических свойств осуществлялись на LCR-метре BR-2876, при этом на поверхность исследуемого образца наносились контакты из серебра. Для определения микротвердости использовался микротвердомер ДМ-8.

Рентгендифракционные исследования структуры материала были выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП “Буревестник”, www.bourestnik.spb.ru). Система автоматизации ДРОН-4-07 основана на микропроцессорном контроллере, который обеспечивает управление гониометром ГУР-9 и передачу данных в цифровом виде на ПК.

При съемке использовалось излучение CuK_α (длина волны 0,154 нм), фокусировка по Брэггу-Брентано $\vartheta - 2\vartheta$ (2ϑ – брэгговский угол). Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ. Съемка образцов проводилась в режиме непрерывной регистрации (скорость 1°/мин), диапазон углов 2ϑ от 20° до 80°.

При фокусировке по Брэггу-Брентано, фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора расположены на окружности гониометра, в центре которой находится плоский образец. Регистрация дифракционной кар-

тины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра. Угловая скорость вращения детектора преобразуется блоком детектирования в электрические импульсы, которые усиливаются и далее используются в качестве информационного сигнала для измерения и регистрации скорости импульсов рентгеновского излучения.

Для всех образцов, содержащих фазу ZnO, была проведена оценка текстуры по методу Харриса. Полусная плотность для линий (002) (направление вдоль оси гексагональной призмы) рассчитывалась по формуле

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2)$$

где I_i , I_{0i} – интенсивности i -го дифракционного пика для образца и эталона (справочные/табличные данные); N – количество линий на рентгенограмме.

Экспериментальные результаты передавались непосредственно в программный пакет поддержки эксперимента DifWin-1 (ТОО “Эталон ПТЦ”) для предварительной обработки. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью программного пакета CrystallographicaSearch-Match (Oxford Cryosystems, www.crystallographica.co.uk) при наложенных ограничениях на элементный состав образца путем автоматического сравнения полученных результатов с карточками базы данных PDF-2 с последующей ручной выборкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности пленок оксида цинка, а также их фрактограммы. Из рис. 1 видно, что при повышении температуры конденсации размер кристаллитов заметно увеличивается. Диф-

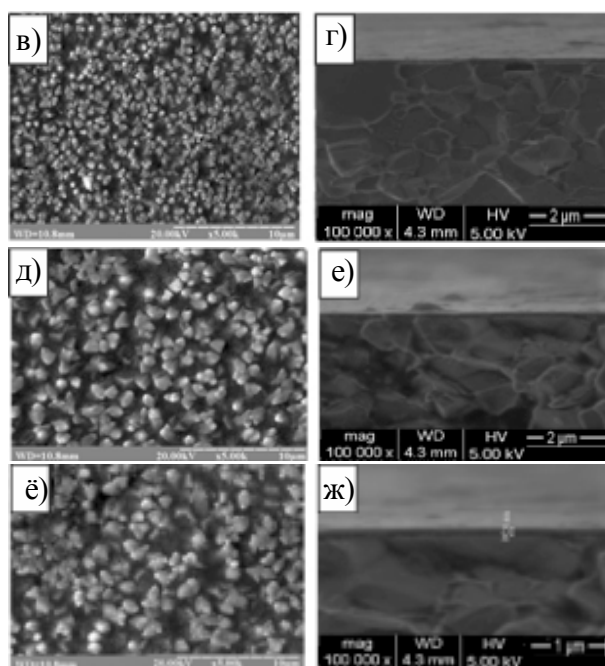
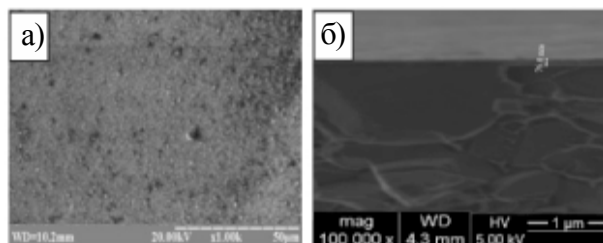


Рис. 1. Морфология поверхности и фрактограммы пленок ZnO при различных температурах конденсации, T_s , К: 573 (а, б); 673 (в, г); 723 (д, е); 773 (ё, ж).

рактограммы демонстрируют изменение механизма роста от послойного к столбчатому.

На рис. 2 приведена фрактограмма поверхности пленки AlN на подложке из стекла и морфология поверхности покрытия нитрида алюминия, полученные на кремниевой подложке.

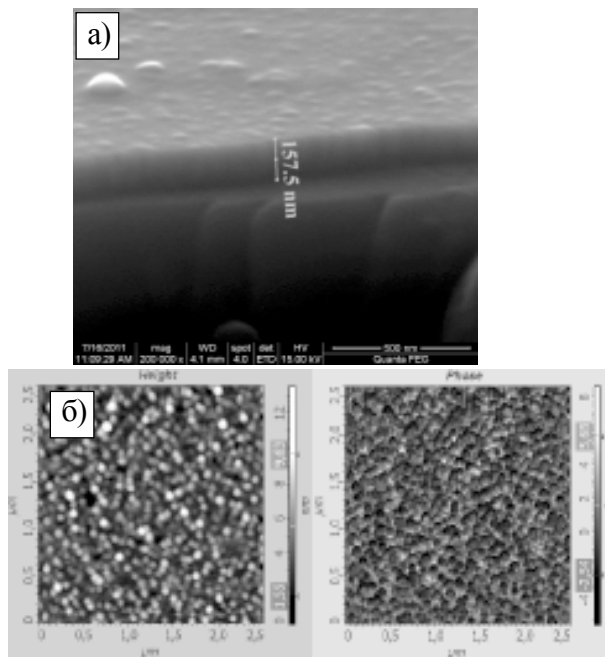


Рис. 2. Фрактограмма пленки AlN, полученного на подложке из стекла и морфология поверхности покрытия нитрида алюминия на кремнии: а) – в режиме контрастности (фазовый состав).

Полученное изображение показывает, что покрытие имеет столбчатую структуру [7]. Изображение морфологии поверхности покрытий нитрида алюминия показывает нанокристаллическую поверхность с размерами зерен приблизительно 50 – 100 нм, при этом высота нановыступов достигает 8 нм (рис. 3), степень шероховатости – 1,3 нм.

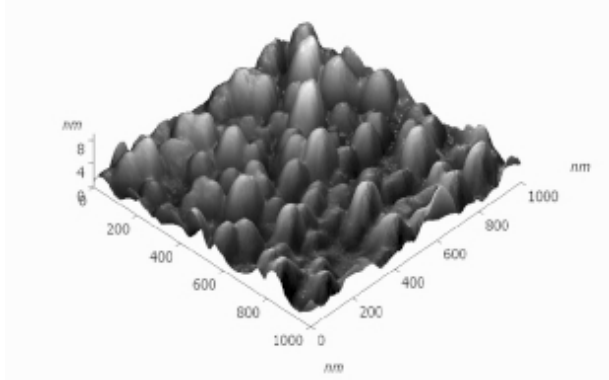


Рис. 3. Топография поверхности покрытия нитрида алюминия на кремнии, полученная с использованием сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura в 3D формате.

Дифрактограммы от пленок оксида цинка приведены на рис. 4. Их анализ свидетельствует о том, что пленки ZnO имеют кристаллическую структуру типа вюрцит. Наиболее интенсивным был пик отражения кристаллографической плоскости (002). Это свидетельствует о присутствии в пленках текстуры.

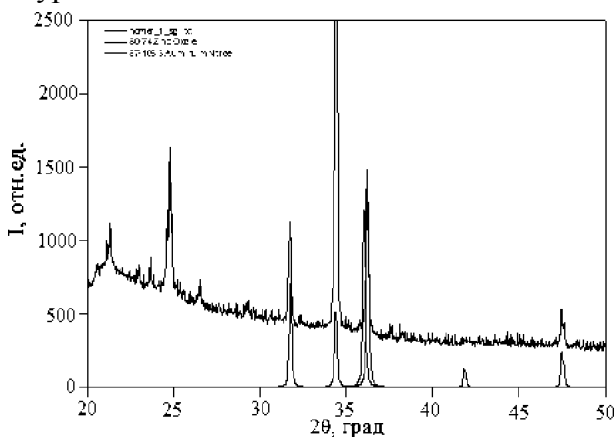


Рис. 4. Дифрактограмма пленки оксида цинка, полученной при температуре 773 К.

В слоях ZnO с гексагональной структурой расчеты полюсной плотности $P(hkl)$ позволили определить аксиальную текстуру роста (002), что демонстрирует табл. 1.

Таблица 1
Исследование текстуры пленок оксида цинка

Образец	ZnO (PDF-2 №)	AlN (PDF-2 №)	Полюсная плотность для направления 002
573 К	80 – 74	87 – 1053	2,86
673 К	36 – 1451	25 – 1133	3,9
723 К	79 – 207	87 – 1053	3,36
773 К	79 – 2205	–	2,83

Полученные результаты показывают (рис. 5), что диэлектрическая проницаемость уменьшается с 11,5 до 2,94 по мере увеличения частоты от 50 Гц до 1 МГц, что связано с ориентационной поляризацией диполей в AlN [1].

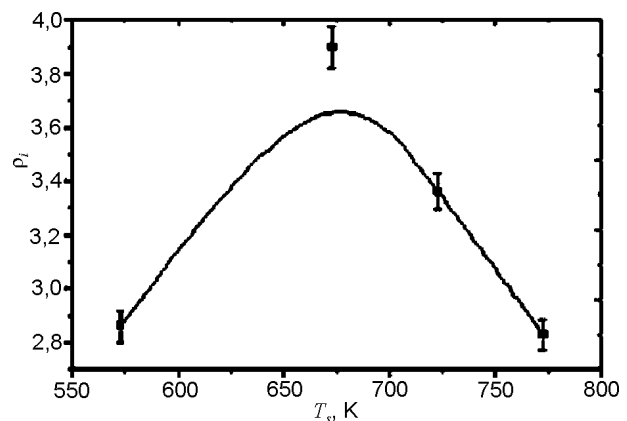
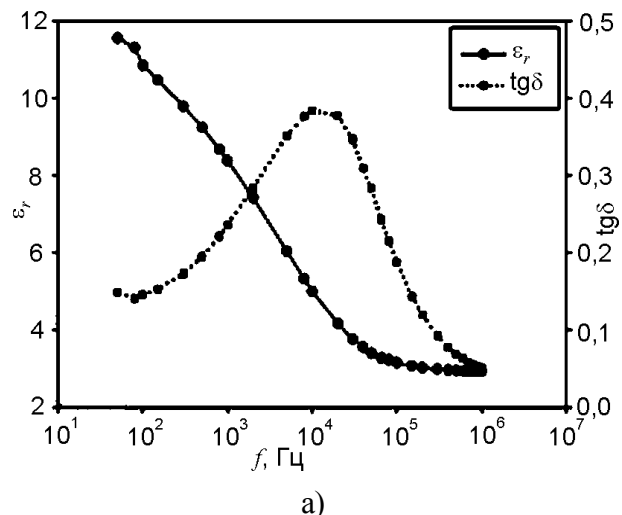


Рис. 5. Температурная зависимость полюсной плотности пленок оксида цинка.

Пик тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается при 10 кГц, достигая 0,39, что также указывает на существование ориентационной поляризации диполей [6].



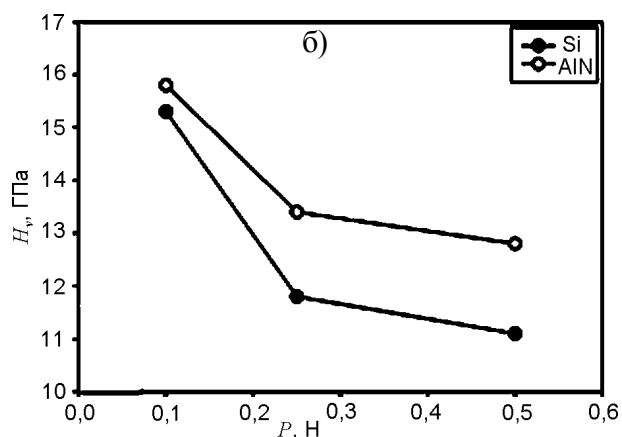


Рис. 6. Зависимость емкости (С) AlN покрытия (а) и диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь AlN (б) от частоты.

Рис.7 демонстрирует довольно хорошую корреляцию с результатами, приведенными на рис. 6.

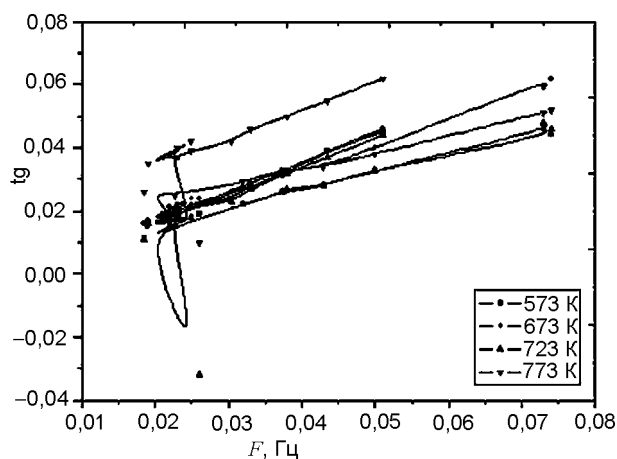


Рис. 7. Зависимость тангенса диэлектрических потерь пленок оксида цинка от частоты.

ВЫВОДЫ

Показано, что покрытие нитрида алюминия имеет волокнистую структуру. Методом СЗМ получено, что AlN_x имеет нанокристаллическую поверхность с размерами зерен приблизительно 50 – 100 нм, при этом высота нановыступов достигает 8 нм, степень шероховатости – 1,3 нм. Установлено, что диэлектрическая проницаемость AlN_x покрытия уменьшается с 11,5 до 2,94 по мере увеличения частоты с 50 Гц до 1 МГц. Пик тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается при 10 кГц, достигая 0,39. Получено, что нанесение покрытия нитрида алюминия приводит к упрочнению монокристаллического кремния. Оксид цинка, в свою очередь, при

повышении температуры подложки изменял механизм роста от послойного к столбчатому. В результате рентгенографических исследований установлено, что пленки оксида цинка во всех случаях имеют преимущественную текстуру роста (002).

ЛИТЕРАТУРА

1. Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок A_2B_6 і гетеропереходів на їх основі. Дис. докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01. – Суми, Сумський державний університет, 2011. – 378 с.
2. Petritz R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films//Phys. Rev. – 1956. – Vol. 104. – P. 1508-1516.
3. Song D., Aberle A., Xia I. Optimisation of ZnO: Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application//Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 195, No. 3. – P. 291-296.
4. Pogrebnjak A.D., Jamil N.Y., Muhammed A.K.M. Effects of Al Doping on The Structural And Optical Propertiese of ZnO Thin Film Deposited by (CVD)//Visnyk KhNU. – 2011. – Vol. 962, No. 15. – P. 58-62.
5. Kasap S., Capper P. The springer handbook of electronic and photonic materials. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.
6. Bi Z.X., Zheng Y.D, Zhang R. Dielectric properties of AlN film on Si substrate//Journal of Materials Science: Materials in electronics. – 2004. – Vol. 15. – P. 317-320.
7. Stafiniak D., Muszynska A., Szyszka. Properties of AlN_x thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering//Optica Applicata. – 2009. – Vol. 39, No. 4. – P. 717-722.
8. Pogrebnjak A.D., Jamil N.Y., Muhammed A.K.M. Structural and optical properties of ZnO prepared by CVD before and after annealing//Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2011. – Vol. 33. – P. 235-241.

ЛИТЕРАТУРА

1. Opanasyuk A.S. Strukturni, elektrofizichni ta optichni vlastivosti plivok A_2V_6 i heteroperehodiv na ih osnovi. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk: 01.04.01. – Sumi, Sums'kij derzhavnij universitet, 2011. – 378 s.
2. Petritz R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films//Phys. Rev. – 1956. – Vol. 104. – P. 1508-1516.
3. Song D., Aberle A., Xia I. Optimisation of ZnO: Al films by change of sputter gas pressure for solar

- cell application//Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 195, No. 3. – P. 291-296.
4. Pogrebnjak A.D., Jamil N.Y., Muhammed A.K.M. Effects of Al Doping on The Structural And Optical Propertiese of ZnO Thin Film Deposited by (CVD)//Visnyk KhNU. – 2011. – Vol. 962, No. 15. – P. 58-62.
 5. Kasap S., Capper P. The springer handbook of electronic and photonic materials. – Berlin: Springer, 2007. - 1406 p.
 6. Bi Z.X., Zheng Y.D, Zhang R. Dielectric properties of AlN film on Si substrate//Journal of Materials Science: Materials in electronics. – 2004. – Vol. 15. – P. 317-320.
 7. Stafiniak D., Muszynska A., Szyszka. Properties of AlN_x thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering//Optica Applicata. – 2009. – Vol. 39, No. 4. – P. 717-722.
 8. Pogrebnjak A.D., Jamil N.Y., Muhammed A.K.M. Structural and optical properties of ZnO prepared by CVD before and after annealing//Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2011. – Vol. 33. – P. 235-241.