

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ
Центр заочної та дистанційної форм навчання

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Дипломна робота

**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК
ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ФІЗИЧНИМИ МЕТОДАМИ**

Студент гр. ЕПз-51к

О.В. Гурененко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

М. М. Іващенко

Конотоп 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є структурні властивості плівок оксиду цинку, отриманих фізичними методами, такими як термічне випарування у вакуумі, магнетронне розпилення, тощо.

Мета роботи полягає у знаходженні загального впливу температури підкладки на структурні властивості конденсатів.

Проаналізовані результати дозволили отримати оптимальні дані стосовно структурних властивостей плівок, та вплив такого важливого фізико-технологічного параметру їх отримання, як температура підкладки.

Робота викладена на 25 сторінках, у тому числі включає 5 рисунків, список цитованої літератури із 25 джерел.

ZnO, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, ПЕРІОД КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	5
1.1. Основні підходи ндо напівпровідникових структур.....	5
1.2. Сенсори на основі плівок оксиду цинку	6
1.3. Фізичні основи роботи газових сенсорів.....	7
1.4 Історичний огляд матеріалу оксиду цинку.....	8
1.5 Механізми росту наноструктур оксиду цинку.....	10
РОЗДІЛ 2. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СТРУКТУР.....	13
2.1 Фізичне осадження пари.....	13
2.2 Методика структурних досліджень.....	14
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ФІЗИЧНИМИ МЕТОДАМИ	20
3.1. Вплив температури підкладки на структуру плівок	20
3.2. Морфологія поверхні плівок при різних температурах підкладки	21
ВИСНОВКИ	23
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	24

ВСТУП

В останні роки існує великий попит на розробку портативних, малозатратних, малоефективних датчиків для медичної діагностики, оборони, космосу, сільського господарства та промислового застосування. В даний час привертають значну постійну увагу до виготовлення датчиків значні дослідження щодо виготовлення напівпровідних датчиків на основі оксиду металу (ZnO) через його напівпровідний характер, прямий та широкий пропускний шлях (3,37 eV), простоту виготовлення, низьку вартість, нетоксичний природа, висока температурна стабільність та сумісність CMOS. Для досягнення портативних датчиків з низькою вартістю вкрай переважні пристрої з кімнатною температурою. Однак зниження робочої температури значно знижує чутливі дії. З метою підвищення продуктивності датчиків кімнатної температури, збільшення площі поверхні активного матеріалу є альтернативним підходом. У цій роботі на кремнієвій підкладці, сумісній із CMOS, були проаналізовані тонкі плівки та наноструктури ZnO. До зростання наноструктур стан росту поверхневого шару оптимізували за рахунок зміни параметрів напилення. Швидкий термічний відпал після відкладення проводили для різних умов для поліпшення кристалічності насінневого шару. Плівки, відпалені з більшою тривалістю, показали пористу морфологію. Після цього різні типи наноструктур, такі як нанопроводи, нанороди, нанопланшети та мережа, подібна на пористу структуру, синтезувались шляхом зміни параметрів нагрівання обмеженої площі водного хімічного методу. Наноагрегати, подібні до масивних структур, з'явилися в результаті включення нітрату алюмінію в нітрат цинку та розчин гексаметилтетраміну. Електричні контакти на зразках виготовлялися шляхом термічного випаровування алюмінію, використовуючи техніку тіньової маски. Чутливість аміаку та коефіцієнта струму UV / вимкнення струму була розрахована за допомогою вимірювань поточного часу.

РОЗДІЛ 1.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Основні підходи до напівпровідникових структур

Останніми роками просування в сенсорних технологіях зумовлене виготовленням високих якісних сенсорних матеріалів, мікроелектронних гібридних схем [1-4], сучасні методи обробки сигналів [5-6] та досягнення мініатюрної інкапсуляції [7-11]. Проводяться дослідження у всьому світі проводиться з метою імпровізації ефективних шляхів розвитку портативних, низької вартості, малої потужності керованих датчиками високої продуктивності для різних застосувань, таких як медична діагностика, захист, космос, сільське господарство та автоматизація в галузях промисловості [12-13]. З розвитком технологій, є попит на високоточні та чутливі датчики з точки зору безпеки. Сучасна технологія вимагає мініатюризації електронних пристроїв, що можливо при монолітній інтеграції датчиків на кремнієву підкладку. Аби розробити сенсор з кращою ефективністю, вона повинна задовольняти деяким параметрам, таким як висока точність, висока чутливість, довговічність, висока швидкість відповіді. Загалом, існує два види датчиків: активний та пасивний. Активний може перетворити одну форму енергії безпосередньо в іншу без потреби зовнішнього джерела, при цьому пасивний не в змозі перетворити енергію безпосередньо, але перевіряє енергію чи енергію збудження від іншого джерела [14]. Датчики також можна класифікувати відповідно до їх цілей такі як датчики тиску і сили, датчики рівня, датчики швидкості, датчики прискорення, датчики вібрації, датчики магнітного поля, датчики вакууму, датчики переміщення, датчики температури, датчики вологості, датчики газу, біосенсори, датчики радіоактивного випромінювання. Крім того, категоризація датчиків також ґрунтується на природі такого чутливого матеріалу як оксид металу, кераміка, полімери та композити. Чутливість датчиків сильно залежить на площу поверхні чутливого матеріалу, поверхневу функціоналізацію,

конструкцію електрода та температура роботи тощо. Виходячи з вимоги, виготовлені зонduючі матеріали різних форм, такі як насипні, тонкі плівки та наноструктури для сенсорних додатків.

1.2 Сенсори на основі плівок оксиду цинку

Вперше було повідомлено про вимірювання чутливої поведінки на основі зміни опору 1950-х рр. Двома вченими на ім'я Братайн і Бардін [15]. Пізніше Хайланд виявив модифікація напівпровідних властивостей оксидів металів з варіацією часткової тиск газів, як кисень, у навколишній атмосфері [16]. Протягом 1960 р. Сейяма виявлено, що чутливість поведінки газу можна виміряти, використовуючи тонку плівку оксиду металу як чутливий шар разом з простими електричними пристроями. Реакція системи виявлення на пропан був приблизно в 100 разів більшим порівняно з використовуваним при цьому детектором теплопровідності час [17]. Пізніше, у 1967 році, Шавер проілюстрував модифікацію чутливої поведінки оксиду напівпровідники додаванням благородних металів (наприклад, Pt, Pd, Rh) [18]. Після цього відкриття посилено дослідження чутливості напівпровідника. Тагучі був першою людиною виготовити і патентувати хімічний сопроотивляючий датчик газу в 1970 році для практичних застосувань з використанням оксиду олова як чутливий матеріал [9]. Напівпровідникові газові датчики привернули увагу і стала однією з найактивніших наукових областей серед сенсорної спільноти з 1980 року. Це призводить до швидкого розвитку нових чутливих матеріалів з метою досягнення високих показників датчики з високою чутливістю і селективністю, швидшою реакцією, разом з низькою потужністю споживання та висока надійність пристрою. Монолітна інтеграція датчиків користується великим попитом за кількістю застосувань у різних галузях, що включає контроль промислових викидів, безпека домогосподарств, контроль викидів транспортних засобів, моніторинг навколишнього середовища, сільського господарства та біомедичні застосування [10]. В останні роки просунулися напівпровідникові зонduючі

матеріали лише залежать від сфери застосування нанорозмірних технологій. Більше того, виникають нанотехнологія забезпечує надзвичайний розвиток у конструкціях та можливостях сенсорів. Таким чином, надійні та надійні технології дуже потрібні для того, щоб досягти завидних показників такі критерії, як зниження енергоспоживання, експлуатація в кімнатній температурі, синтез матеріалів з низькими витратами простота виготовлення з кращою вибірковістю та чутливістю.

1.3. Фізичні основи роботи газових сенсорів

Аміачні датчики можуть бути виготовлені з використанням різних оксидів металів, як обговорювалося вище розділ. Однак вони страждають від різних обмежень, таких як PdO має слабку селективність, SnO₂ датчики на основі вимагають високої робочої температури; WO₃ вимагає благородних металевих добавок, таких як Pt, Au, Ag [11-13]. Крім того, провідні полімери також використовувались як сенсорні матеріали, які є вищими з точки зору виготовлення, яка має регульовану провідність, структурну мінливість, приміщення працездатність температури та низька вартість. Однак вони термічно нестійкі і чутливі до вологості. Таким чином, серед різних чутливих матеріалів ZnO відводилось ключове значення, оскільки його хімічної стійкості, низької вартості, простоти синтезу та біосумісності.

Серед різних газів, таких як вуглекислий газ, етанол, оксид вуглецю та аміак, селективність аміаку вище для датчика на основі ZnO, як показано на рис. 1.1 [14]. На вплив до аміаку відбувається значне зниження опору датчика на основі ZnO [55] що обумовлено генерацією більшої кількості вільних носіїв у результаті поверхневої взаємодії.

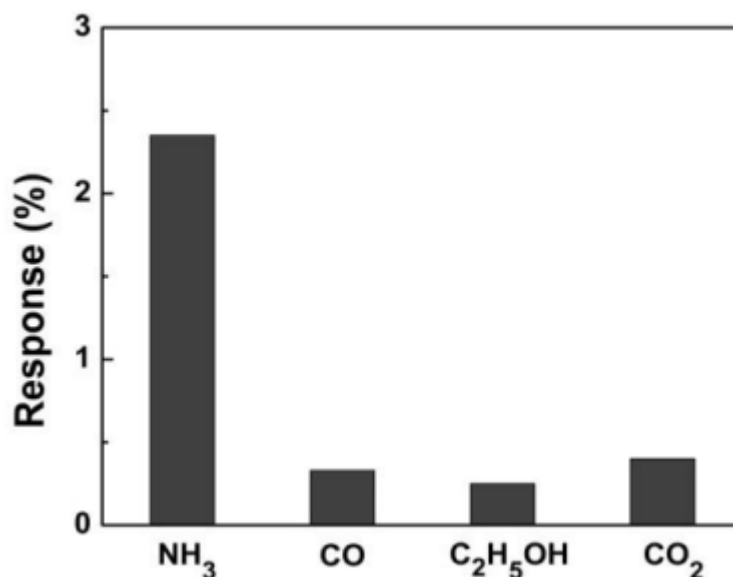


Рис. 1.1 – Залежність відгуку сенсора на основі оксиду цинку від детектуючих матеріалів.

1.4 Історичний огляд матеріалу оксиду цинку

Дослідження матеріалу ZnO розпочалися ще у 1920-х роках із першим використанням ZnO за його напівпровідні властивості як детектор в радіоприймачах, в яких тонкий мідний дріт, відомий як «котячий вус», знаходиться в контакті з чутливими плямами на кристалі ZnO [11]. Цинк оксид також відомий як «Лу-Ган-Камінь» в Китаї, і його застосовували в медикаментозному лікуванні досить багато років у Китаї. Починаючи з 1950 року, було проведено кількість оглядів електричних [12] та оптичні властивості, такі як провідність n-типу [13], спектри поглинання та електролюмінесценція параметр ґратки ZnO. Дамен і Порто в 1960 році успішно вивчали ефект Рамана ZnO та повідомляв про енергію фонону, пов'язану з оксидом цинку [14-15]. Починаючи з 1960-х, тонкі плівки ZnO активно синтезуються різними шляхами через їх застосування в якості датчиків, перетворювачів і каталізаторів. Groenen використовували теплову плазму для осадження поверхневі текстуровані плівки ZnO. Ліпінг Дай та ін. (2008) підготували орієнтацію по осі Zn Z-O плівка на кремнієвій (100) підкладці методом хімічного осадження з єдиним джерелом. Doyoung Кім та

ін. Досліджували хімічне осадження парів низького тиску Al, легованого ZnO тонким плівка для прозорого електрода з тонкої плівкової сонячної комірки.

В останні кілька десятиліть, особливо з моменту ініціативи нанотехнологій, яку очолювали США, Вивчення одновимірних матеріалів (1D) стало провідним краєм у наноауці та нанотехнології. Зі зменшенням розмірів є нові оптичні, хімічні та чутливі властивості введені, які повинні бути результатом поверхневих та квантових обмежень [16].

ZnO – це багатофункціональний матеріал, який має різноманітну групу морфологій росту, таких як наноконбіни, нанонікси, наногелікси / наноспржини, нанорозвідники, нанопроводи та нанокамери [17]. ZnO з нановіреподібними формами є ідеальною системою для вивчення транспортного процесу в одновимірних (1D) обмежених об'єктах, яка відіграє життєво важливу роль не тільки для розуміння фундаментальні явища в маломірних системах, але також для розвитку нового покоління сенсорні пристрої з низькою вартістю та високою продуктивністю. Багато роботи над осадженням високої якості наноструктури та тонка плівка ZnO успішно виконані розробкою такі способи, як тверда пара з рідкої речовини (VLS), осадження металоорганічних хімічних парів (MOCVD), розпилювальний піроліз, електроосадження та магнітронне розпилення радіочастотного (РЧ) [18]. Загалом Більшість досліджень у 1980-х роках намагалися вирішити проблеми, пов'язані з нестачею задовільний матеріал для виготовлення пристрою. У 1990-х роках використовували новіші методи зростання включаючи імпульсне лазерне осадження (PLD) та епітаксію молекулярного променя (MBE). Sandana та ін., (2009) порівняли властивості наноструктур ZnO, вирощених на Si (111) та с-плоскому сапфірі (с-Al₂O₃) субстрати з використанням трьох різних процесів росту: MOCVD, PLD та фізичної пари

транспорт (ПВТ) [19]. Хоча дослідження ZnO були розпочаті багато десятиліть тому, але в сучасна технологічна арена, багато академічних та урядових лабораторій, компаній та неурядових організацій по всьому світу

глибоко задіяні для використання різних нано-форм ZnO, таких як наноквіти, нанополоси, нанотрубки тощо, завдяки багатофункціональному застосуванню у новітніх технологіях [20].

1.5 Механізми росту наноструктур оксиду цинку

Зазвичай більша область зондування є одним з ключових факторів для кращих показників роботи датчиків. Область зондування може бути посилена за рахунок росту різних видів наноструктур на CMOS сумісних підкладках, такі як кремній, який є найкращим для виготовлення різноманітних електронних матеріалів.



Рис. 1.2 – Елементарна комірка структури оксиду цинку

Для вирощування наноструктур різної морфології для сенсорних застосувань якісний гранульований шар вкрай необхідний. Впроваджуються різновиди методів росту осадження високоякісного шару гранул через фізичні та хімічні шляхи, такі як імпульсне лазерне осадження, термічне випаровування, хімічне осадження пари та розпилення магнетрона [5-8]. Серед цих методик ВЧ магнетронне розпилення має ряд переваг, таких як низькі теплові втрати, багатоцільові композиції, нетоксичність та його здатність виробляти кристалічні плівки з бажаними властивостями [9]. Однак є ймовірність погіршення кристалічності плівки внаслідок атомних зіткнень у

плазмових та іонних обстрілах на плівковій поверхні протягом розпилення, що, як правило, спричиняє утворення дефектів в розпиленіх плівках [8].

Отже, щоб підвищити кристалічність та знищити дефекти розпиленої плівки, зазвичай проводиться термічна обробка осадження (швидкий термічний відпал). Добре вирівняні наноструктури можна отримати за допомогою кристалічного гранульованого шару. З метою посилення датчиків працездатність, наноструктури ZnO активно переглядаються через їх значущість таких властивостей, як висока рухливість електронів, нетоксичний характер, висока питома поверхня, хороша хімічна та термічна стійкість в умовах експлуатації [8]. Це означає, що якщо датчики будуть інтегровані з іншими електронними компонентами, буде можливість виготовлення портативних, недорогих чутливих пристроїв з високою продуктивністю завдяки монолітній інтеграції.

Іншим цікавим результатом нецентросиметричної кристалічної структури ZnO є її спонтанна поляризація та полярне вигляд, які домінували над наноструктурами [9]. Найпоширеніший вид полярної поверхні – базальна площина. Кристалічну структуру ZnO, показану на рис. 1.2, можна описати як число змінних площин, складених тетраedrально координованим Zn^{2+} і O^{2-} іонами, альтернативно укладених вздовж осі c . Через спонтанну поляризацію положення позитивного заряду зміщується з коефіцієнту від'ємного заряду та напрямок переміщення вздовж вісі [001]. Чистий результат цієї спонтанної поляризації – це заряджена (001) поверхня ZnO. Два інших найчастіше грані, що спостерігаються для ZnO, є (010) і (110), які є неполярними поверхнями. Таким чином, налаштувавши швидкість росту вздовж полярних і неполярних поверхонь (показано на рис. 1.3), виявляється можливість утворення різноманітних унікальних наноструктур, таких як Наноплощини, нановіскери, нановуса, нанопояси тощо.

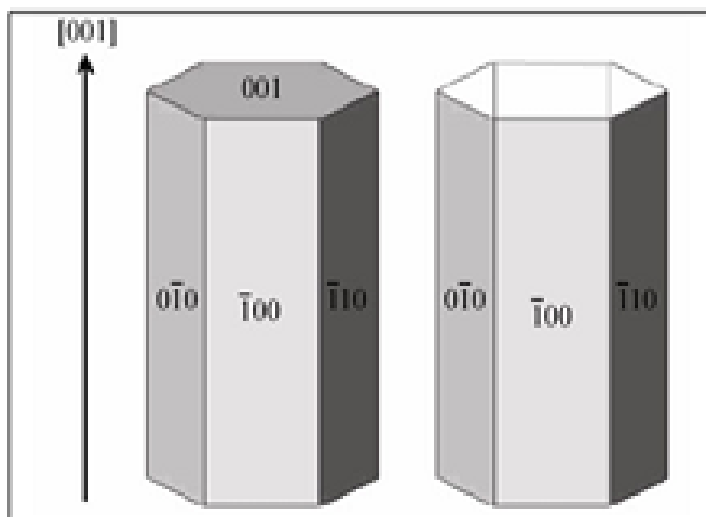


Рис. 1.3 – Схематичне зображення полярних та неполярних площин ZnO

ZnO нанопроводи та наноряди отримуються в результаті зростання в напрямку (002). Наноспіралі отримують завдяки Zn^{2+} полярній поверхні. Послідовне та періодичне обертання при куті 60° вздовж шести еквівалентних напрямків росту впорядкованому і однаково розташованому відстані призводить до утворення наноспіралей [3]. Послідовна зміна напрямку росту викликається електростатичною енергією взаємодії системи. Аналогічно, зростання ZnO вздовж неполярного напрямку, такого як (211) і (110) разом з полярною поверхнею з високою енергією (001) призводить до утворення наноряду. Нанотрубки утворюються шляхом травлення по (001) напрямку [8]. Нанопластини утворюються шляхом стримування росту кристалів вздовж (001) напрямку з використанням відповідного прекурсора, такого як хлорид цинку [8]. Таким чином, різні типи наноструктур можуть бути отримані шляхом контролю над ростом матеріалу вздовж полярної та неполярної поверхонь для застосування у якості сенсорів.

РОЗДІЛ 2

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СТРУКТУР

2.1 Фізичне осадження пари

Основні аспекти методів фізичного осадження пари (PVD) представлені на рис. 2.1. Підготовка плівок відбувається у вакуумній камері, що характеризується залишковим тиском (в інтервалі $10^{-3} - 10^{-9}$ Па) і за складом і парціальним тиском залишкових газів/пари (у високому вакуумі – водяна пара, кисень, азот і вуглеводні, в діапазоні надвисокого вакууму – переважно СО, Н та Не). Випаровувані види компонентів плівкового матеріалу виробляються переважно композицією джерела випаровування або розпилення. Характеристика випромінюваних видів – це потік J , енергія E , розміри (атоми, скупчення) та стан іонізації (нейтралі або іони), які залежать від матеріалу (матеріалів) та типу та робочих параметрів джерела. Кінетична енергія, видів E , становить 100-200 MeV при термічному випаровуванні порядку 5-10 eV розпиленних видів при плаваючому потенціалі підкладки. Цей останній знаходиться на одному порядку або більшому за енергію зв'язку в твердих тілах. Перенесення вільних видів випромінювання джерелами на підкладку дозволяють маніпулювати їх електричним зарядом і кінетичною енергією. Однак види десорбованих або залишкових атмосферних газів / парів та продуктів можливих взаємодій між джерелом і матеріалом повинні також бути враховані. Підвищення тиску в камері за рахунок роботи приладу джерела безпосередньо вказують на те, що гази або пари десорбуються. Даний феномен характеризує загальний тиск, вимірний у якійсь частині системи. Більшість цих забруднень діють як інгібітори і можуть мати неабиякий вплив як на структуру, так і на властивості навіть при низькій їх концентрації, іноді нижче меж виявлення сучасних аналітичних прийомів. Кількість домішок у пучці конденсуючої пари

характеризується як $Ki = Ji / Jd$, коефіцієнт прибутку ненавмисного депонування, домішкові види (Ji) і навмисно відкладені матеріальні види (Jd). У звичайній технології (експеримент) $Ki > 10^{-3}$.

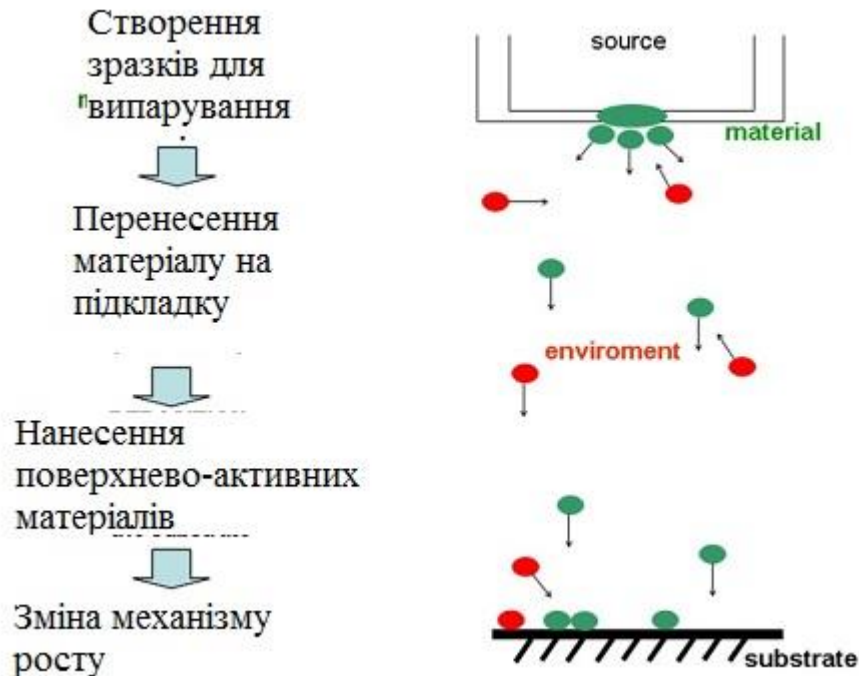


Рис. 2.1 – Схематичне зображення технології PVD

Загалом технологія PVD складається з таких методів, як термічне випаровування, молекулярно-променева епітаксія (МВЕ) електронно-променевого випарування, імпульсне осадження лазером (PLD).

2.2 Методика структурних досліджень

Структурні дослідження плівок ZnO були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом-Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок ZnO – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у

випадку ZnO – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [16].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харіса [15]. Даний метод є особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована нормально до їх поверхні. Полусна густина визначалась за такою формулою:

$$C_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та для еталону;

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [15]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення C_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}, \quad (2.2)$$

В якості еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта ZnO.

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.3)$$

де λ - довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.4)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.5)$$

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Райлі та Бредлі-Джея у відповідності з методикою [15]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$. Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок ZnO використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)-(2.5) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною (a/c , c/a) є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c)

використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки отримані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках сполук ZnO та ZnO за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [140]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [19].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку ZnO проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202) та (002)-(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)-(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)-(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для площин (002)-(105)).

У випадку плівок ZnO розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [14]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.7)$$

де $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$; $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$; $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$;

θ_1 та θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

B , b , β – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [19], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.8)$$

де n – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку.

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.9)$$

де F – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.8), (2.9) можна оцінити нижню межу ε_L та верхню межу. Деяко інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [10]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.10)$$

Таким чином, співвідношення (2.8) – (2.10) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра.

РОЗДІЛ 3.

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ФІЗИЧНИМИ МЕТОДАМИ

3.1 Вплив температури підкладки на структуру плівок

Рентгенограми плівок ZnO (рис. 3.1) наочно показують, що кристалічність збільшується при збільшенні температури підкладки. Оскільки T_s збільшується до $350\text{ }^\circ\text{C}$, краща орієнтація (002) демонструє подальше підвищення пікової інтенсивності, тоді як FWHM (повна ширина половини максимуму) (002) пік зменшується. Коли T_s перевищує $350\text{ }^\circ\text{C}$, плівка стає менш орієнтованою, в результаті чого зменшення пікової інтенсивності (002), а також незначне збільшення ШВЧМ. Shan та ін. [9] спостерігали ту саму тенденцію, що вказує на те, що це є вирішальним. Низькі температури призводять до зменшення поверхні міграції адатомів, тоді як висока температура підкладки призводить до повторного випарування адатомів з поверхні плівки.

Пік (004) можна ідентифікувати при температурі підкладки, що перевищує 250 ° . На рисунку 3.1 також вказано, що всі плівки осаджені при температурі підкладки вище $150\text{ }^\circ\text{C}$, мають полікристалічну структуру, з переважною орієнтацією росту (002), тоді як аморфний характер можна побачити для плівки, осадженої при кімнатній температурі. Результати XRD вказують, що вісь c зерен стає рівномірною при куті 90 градусів до поверхні підкладки при оптимізованій температурі. Запропонована енергія поверхні площини (002) є найнижчою в кристалі ZnO. Тому (002) площина має мінімум поверхневої вільної енергії, поверхня плівок ZnO, нанесених на аморфні підкладки, як скло має тенденцію до площини (002). По мірі продовження осадження плівок зерна з нижньою поверхнею енергія стає більшою, і кристалографічна орієнтація (002) розвивається, тому що вона має

мінімальну поверхневу енергію.

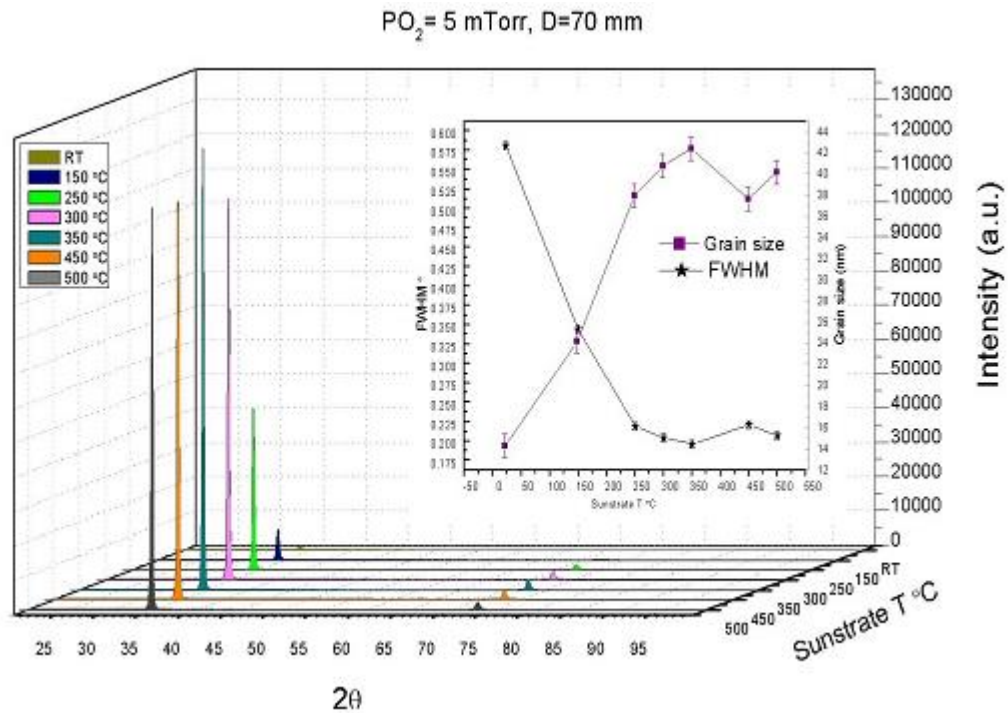


Рис. 3.1 – Рентгенографічні спектри плівок оксиду цинку при різних температурах підкладки.

3.2 Морфологія поверхні плівок при різних температурах підкладки

Шорсткість тонких плівок ZnO збільшується зі збільшенням температури підкладки. Зі збільшенням T_s від кімнатної температури до 500 °C середній квадрат поверхневого кореня (RMS) значення шорсткості збільшуються з 0,11 нм до 3,82 нм. Таку ж тенденцію можна побачити і в середньому висота зерна. При 500 °C висота зерна досягає свого максимуму (14,92 нм).

З рисунка 3.3 видно, що кристалічність плівок покращується при кисневому середовищі тиск збільшується до 6 мТрр, а потім зменшується для зразка, приготованого при 11 мТрр. Це може бути що надлишок кисню може викликати дефекти та покращити стехіометрію плівок, що має великий вплив на ріст і зародження плівок, і призводить до зносу кристалічність. Падіння

рухливості та підвищення концентрацій носіїв спостерігається для співвідношень O і Zn більше оптимізованого тиску кисню на 5 мТорр, це може бути через вплив надлишок кисню при зміні режиму росту та якості кристалів [11]. Рухливість адатомів залежить від їх енергії, яка пов'язана з тиском навколишнього кисню. У більшій кількості кисню тиску, розсіювання викинутих видів із цілі зменшиться через зменшення у своїй енергії. При тиску кисню нижче 2 мТорр енергетичні частинки будуть бомбардувати зростаюча плівка і може спричинити розлад структури, що приписується сильним дефіцитом кисню [17].

Усі плівки SZO, вирощені в режимі PO₂ 0,01-14 мТорр, орієнтовані переважно на вісь c в нормі в напрямку субстрату. Хоча в основному плівка ZnO, вирощена на 0,01 мТорр випадково орієнтований і демонструє слабку пікову інтенсивність ZnO, що підтверджує його низьку кристалічність.

Кінетика атомних композицій також може впливати на кристалічність плівки під час осадження. Для отримання добре текстурованої плівки повинен бути достатній час, щоб осаджені атоми могли дифундувати термодинамічно стійкі ділянки поверхні перед осадженням наступного шару поверх неї.

Існують такі фактори, як енергія потоку осадження та температура підкладки, які визначити кінетику цього розташування. Середня енергія атомів у потоці становить приблизно 10 еВ, і зменшується зіткненням навколишнього газу [3]. Тому енергія шлейфу ПЛД є визначається за допомогою атмосферного тиску газу; більш високий тиск викликає менший осад енергія [6].

ВИСНОВКИ

Був проведений комплексний аналіз літературних джерел стосовно основних структурних характеристик плівок оксиду цинку, отриманих фізичними методами. Було встановлено наступне:

- зі збільшенням температури підкладки шорсткість поверхні зразків збільшує своє значення;
- при збільшенні температури підкладки такі структурні властивості плівок, як стала кристалічної ґратки, орієнтаційний фактор та полюсна густина покращують свої якісні значення.

Досліджені нами результати дозволяють встановити температурні фізичні закономірності: при збільшенні фізико-технологічних умов отримання конденсатів (температура підкладки) структурні властивості плівок оксиду цинку суттєво покращуються.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] M. K. Sofian, M. E. Oussama, A. A. Imad, *Sensors* 9 8158–8196 (2009).
- [2] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, *Sensors* 10 2088–2106 (2010).
- [3] A. Wisitsoraat, E.T. Comini, W. S. Wlodarski, *Thin Solid Films* 517 2775–2780 (2009).
- [4] N. Yamazoe, K. Shimano, *Sens. Actuators B* 128 566–573 (2002).
- [5] X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhu, *Coll Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 276 59–64 (2006).
- [6] J. Timmer, W. Olthuis, A. V. D. Berg, *Sens. and Actuators B* 107 666–677 (2005).
- [7] D. Kohl, *J. Phys. D* 34 125–149 (2001).
- [8] N. Docquier, S. Candel, a review *Progr. Energy Combust. Sci.* 28 107–150 (2002).
- [9] J. Riegel, H. Neumann, H.M. Wiedenmann, *Solid State Ionics* 153 783–800 (2002).
- [10] S. Ampuero, J.O. Bosset, *Sens. Actuators B* 94 1–12 (2003).
- [11] A. Dubbe, *Sens. Actuators B* 88 138–148 (2003).
- [12] D. N. Debarnot, F. P. Epailard, *Anal. Chim. Acta* 475 1–15 (2003).
- [13] K. Zakrzewska, *Thin Solid Films* 391 229–238 (2001).
- [14] S.C. Chang, J.R. Stetter, C.S. Cha, *Talanta* 40 461–477 (1993).
- [15] I. Lundstrom, C. Sevansson, A. Spetz, H. Sundgren, F. Winqvist, *Sens. Actuators B* 14 16–

23 (1993).

[16] T. Seiyama, A. Kato, *Anal. Chem.* 34 1502–1503 (1962).

[17] W. H. Brattain, J. Bardeen, *Bell Syst. Tech. J.* 32 1–41 (1952).

[18] Heiland, G. Zumeinfluss von wasserstoff auf die elektrischeleitfähigkeit von ZnO-kristallen.

Z. Phys. 138 459–464 (1954).

[19] P. J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.* 11 255–257 (1967).

[20] N. Taguchi, U.S. Patent 3 631 436 28 December 1971.

[21] C. S. Rout, M. Hegde, A. Govindaraj, C. Rao, *Nanotechnology* 18 205504 (9) (2007).

[22] H. J Kim, J. H Lee, *Sens. Actuators B Chem.* 192 607–627 (2014).

[23] K. Shimizu, I. Chinzei, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, W. Matsutani, Satsuma A.

Sens. Actuators B, 141 410–416 (2009).

[24] V. Srivastava and K. Jain *Sens. Actuators B*, 133 46–52 (2008).

[25] N.G Deshpande, Y.G Gudage, Sharma R, J.C Vyas, J.B Kim, Y.P Lee. *Sens. Actuators B*

138 76–84 (2009)