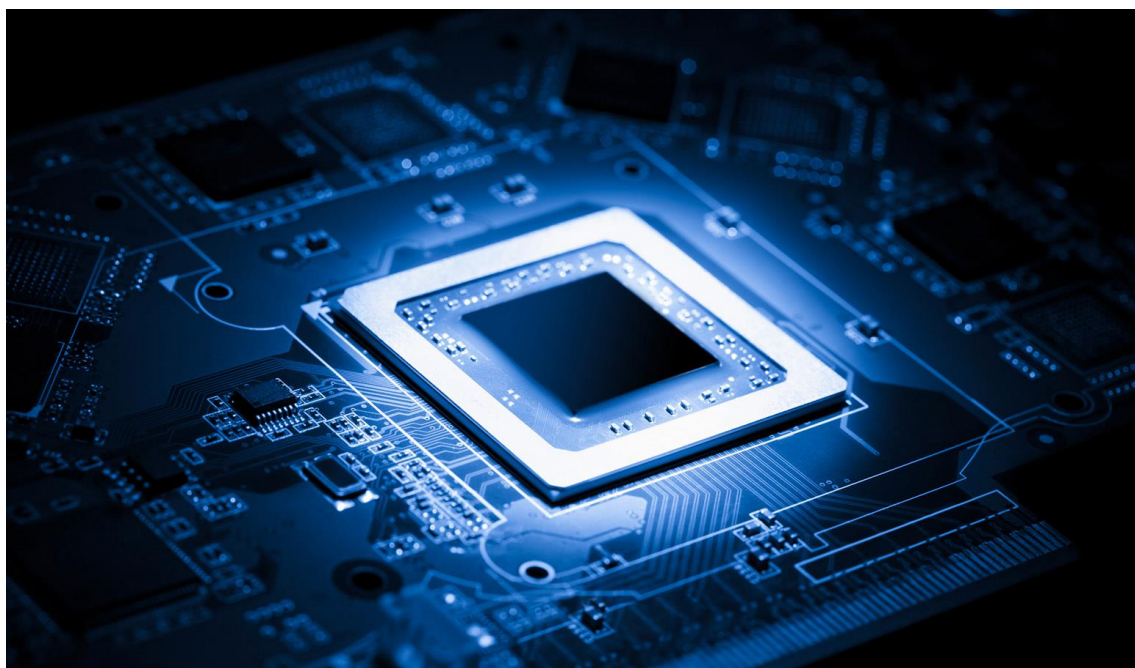


Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Баламирзоев Назим Лиодинович  
Должность: И.о. ректора  
Дата подписания: 20.08.2023 22:10:46  
Уникальный программный ключ:  
2a04bb882d7edb7f479cb266eb4aaaedebeea849

**Т.А.Исмаилов, Х.М.Гаджиев,  
А.Т.Темиров, Т.А. Челушкина**

## **ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ**



**Махачкала 2016**

УДК 621.396.669.1

ББК 32 844

Т.А.Исмаилов, Х.М.Гаджиев, А.Т.Темиров, Т.А. Челушкина  
Энергоэффективные оптические электронные компоненты. / –  
Махачкала: ФГБОУ ВО «ДГТУ», 2016. - 140 с.

В современной электронной технике важное место занимают элементы и устройства, в которых оптические, акустические и полупроводниковые свойства сочетаются в единое целое, образуя модуль обработки сигналов сложной природы.

В монографии приводится разработка и оптимизация технологии получения высокоориентированных высокоомных пленок ZnO на аморфных и монокристаллических подложках методом магнетронного распыления при наличии постоянного внешнего воздействия на растущую поверхность, а также исследование их электрических и акустических свойств.

Материал монографии может быть использован студентами, аспирантами, а также широким кругом читателей, изучающих и занимающихся полупроводниковыми материалами.

Рецензенты: д.т.н., зав. лабораторией  
ИТвЭ ФГБУН «ИПГ»  
ДНЦ РАН

Кобзаренко Д.Н.

д.т.н., профессор  
кафедры микроэлектроники  
ФГБОУ ВО «ДГТУ»

Адамов А.П.

**ISBN 978-5-9906149-9-4**

Печатается согласно постановлению Ученого совета  
Дагестанского государственного технического университета от «\_\_\_»  
\_\_\_\_\_ 2016 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1 Общая характеристика оксида цинка .....	7
1.2 Пьезоэлектрические свойства ZnO .....	11
1.3 Методы получения ориентированных пленок ZnO .....	19
1.4 Зависимость структуры и свойств пленок ZnO, от условий получения .....	24
1.5 Постановка задачи .....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	45
2.1 Техника получения пленок ZnO магнетронным методом .....	45
2.2 Подготовка подложек и изготовления мишеней ZnO .....	51
2.3 Методика определения ориентации и совершенства структуры пленок ZnO .....	55
2.4 Электрические свойства пленок оксида цинка .....	56
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ZNO НА АМОРФНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ .....	61
3.1 Исследование зависимости совершенства структуры пленок ZnO от положения подложки в магнетронной системе .....	62
3.2 Влияние температуры подложки, скорости роста, давления в системе на совершенство структуры пленок ZnO .....	65
3.3 Структура пленок ZnO .....	68
3.4 Механизм формирования высокоориентированной пленки ZnO на аморфной поверхности.....	73
3.5 Влияние легирования на структуру пленок ZnO .....	78
3.6 Возможность получения гетероэпитаксиальных пленок ZnO методом ионного распыления .....	82
3.7 Выводы .....	91
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZNO .....	94
4.1 Зависимость удельного сопротивления пленок ZnO от условия их получения .....	94
4.2 Акустические свойства пьезопреобразователей на основе .....	99
пленок оксида цинка.....	99
4.3 Выводы .....	114

ГЛАВА 5 СВЕТОТРАНЗИСТОРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА .....	115
5.1 Светотранзистор .....	115
5.2 Светотранзистор с высоким быстродействием .....	120
5.3 Полевой транзистор с неизолированным затвором со светоизлучающим р-п-переходом и изменением сопротивления сток-исток за счет фоточувствительности полупроводника .....	122
5.4 Экономичный световой транзистор .....	124
5.5 Светотранзистор с двумя излучающими переходами .....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	129

## ВВЕДЕНИЕ

В современной электронной технике важное место занимают элементы и устройства, в которых оптические, акустические и полупроводниковые свойства сочетаются в единое целое, образуя модуль обработки сигналов сложной природы. Практическое использование этих устройств основано на использовании отдельных свойствах или некоторой их совокупности, присущих материалам функциональной электроники. К таким материалам без сомнения относится и оксид цинка, обладающий уникальным сочетанием электрических, оптических, пиро- и пьезоэлектрических, адсорбционных и других свойств. Благодаря им он перспективен в использовании в целях постановки фундаментальных исследований в области физики твердого тела, его поверхности, изготовления датчиков физических величин различного назначения и элементов современной электроники.

Данные и многие другие перспективы применения ZnO в виде кристаллов, ориентированных слоев и пленок стали стимулом постановки исследований по разработке методов получения его образцов. В этих целях предложены были методы: ионного распыления (диодная, триодная, магнетронная), разложения металлосодержащих соединений, осуществления транспортных реакций, окисления содержащих цинк полупроводников в соответствующих средах и др. Изучение свойств образцов, полученных всеми до сих пор известными методами, не способствовало существенному расширению областей и объемов применения ZnO. Кроме того, на этой основе нельзя дать ответ на вопрос: почему высокоориентированные пленки ZnO, обладающие достаточно большим удельным сопротивлением не обладают фоточувствительностью и они не могут быть применены для изготовления эффективных пьезопреобразователей?

Ответ на данный и многие вопросы могут быть найдены, если кристаллизацию ZnO осуществить с учетом анизотропии его внутрикристаллического поля. Систематическое исследование зависимости совершенства структуры, электрических и акустических свойств пленок ZnO, полученных при наличии активного воздействия на растущий слой, а также введении в их состав известной природы примеси, является актуальной научно-технической проблемой.

Мерой воздействия на растущую поверхность является потенциал, созданный и поддерживаемый потоком электронов на подложке.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общая характеристика оксида цинка

Оксид цинка – одно из наиболее хорошо и давно известных соединений, которое широко используется в самых различных областях промышленности, техники и медицины. Оксид цинка относится к широкому классу полупроводниковых соединений группы  $A^2B^6$  и кристаллизуется в структуре вюрцита, пространственная группа  $C^4_{6v} - C_{6mc}$  [1]. Периоды ячейки (при нормальной температуре) имеют значения:

$$a = 3,245 \pm 0,0442 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$c = 5,2069 \pm 0,031 \overset{\circ}{\text{A}}$$

и несколько зависят от стехиометрического состава  $ZnO$ .

Элементарная ячейка состоит из двух молекул  $ZnO$ . Атомы кислорода образуют плотную гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. На рис.1.1 представлена модель структуры  $ZnO$ , начало координат совпадает с центром тяжести одного из атомов кислорода. Кратчайшее расстояние между атомами кислорода и цинка составляет  $1,992 \overset{\circ}{\text{A}}$  параллельно оси  $C$ , и  $1,973 \overset{\circ}{\text{A}}$  в трех других направлениях тетраэдрического окружения [2]. Структура  $ZnO$  характеризуется отсутствием центра симметрии, вследствие чего кристаллы имеют полярную ось, параллельную направлению  $[0001]$ . Полярность противоположно заряженных ионов цинка и кислорода может быть представлена в виде сетки постоянных дипольных моментов, которые не уравновешены, и результатом является наличие единичной полярной оси. Поэтому для кристаллов  $ZnO$  характерно проявление пьезо- и пиросвойств. В кристаллах  $ZnO$  образование политипов не наблюдали [3,4].

Химическая связь в  $ZnO$  имеет смешанный (частично ковалентный, частично ионный) характер, процент ионности связи составляет 63% [4].

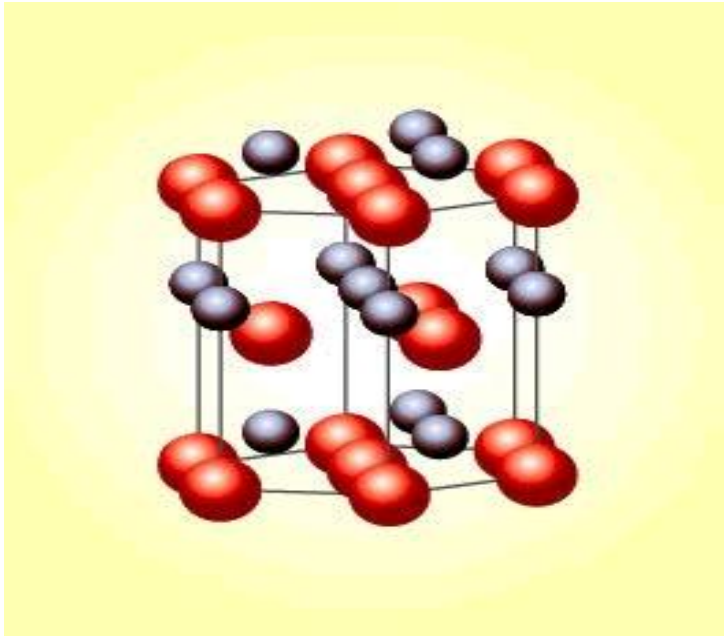


Рис. 1.1. Модель структуры оксида цинка.

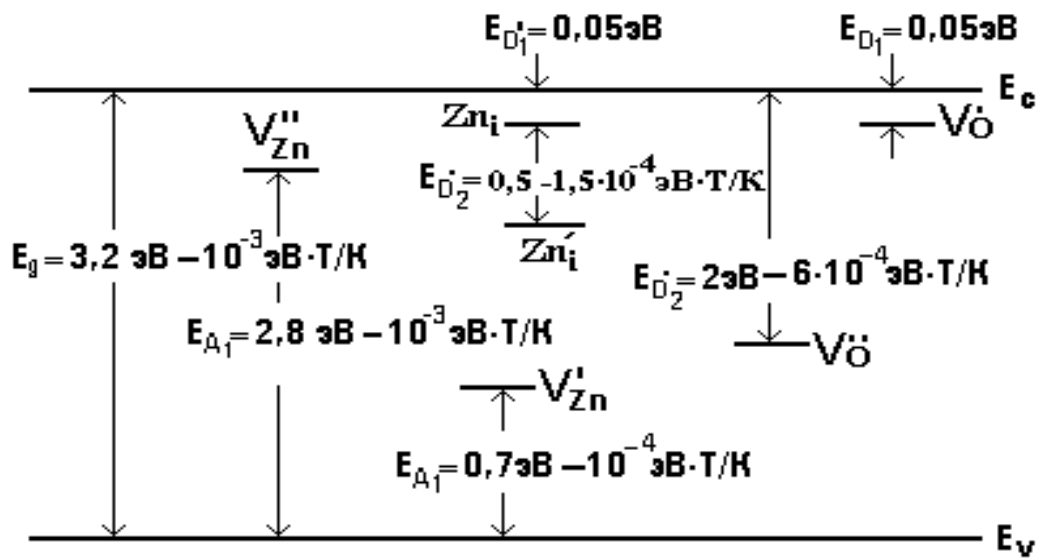


Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма дефектов в ZnO.



Оксид цинка является полупроводником n – типа проводимости. Ширина его запрещенной зоны равна  $E_g=3,2$  эВ при  $300^\circ\text{K}$ . В зависимости от метода и термодинамических условий получения нелегированных монокристаллов и пленок ZnO величина удельного сопротивления меняется от 0,04 (вырожденный полупроводник) до  $10^6$  Ом·см [1]. Он характеризуется отклонением от стехиометрии в сторону избытка цинка (или недостатка кислорода), и, как показали многочисленные исследования [5-7], величина этого отклонения существенно определяет электропроводность нелегированных образцов. Избыток цинка в кристаллической решетке обуславливает наличие собственных дефектов типа междоузельных атомов цинка ( $\text{Zn}_i$ ) или вакансий кислорода ( $\text{V}_0$ ), которые являются водородоподобными донорами. Междоузельный цинк при комнатной температуре ионизован и представляется в виде иона  $\text{Zn}_i^+$ . Его концентрация определяет величину электропроводности нелегированного оксида цинка. Возможные электронные энергетические уровни собственных дефектов в ZnO даны на рис.1.2.

Из оптических свойств можно выделить люминесценцию оксида цинка. Спектр люминесценции ZnO существенно зависит от метода синтеза и условий последующего термоотжига. Фото- и катодолюминесценция наблюдается как в видимой, так и в ультрафиолетовых областях спектра. Видимая люминесценция обусловлена собственными дефектами и неконтролируемыми примесями, входящими в образец в процессе получения.

Кристаллы оксида цинка обладают двойным лучепреломлением. При длине волны  $\lambda=578\text{нм}$  показатели преломления равны 2,01 и 2,03 [8,9]. Для оксида цинка характерна большая диэлектрическая постоянная: 8,5-12, которая при высоких частотах возрастает [10-12].

Тонкие слои и монокристаллы оксида цинка бесцветны и обладают высокой прозрачностью в видимой и близкой инфракрасной областях спектра. Как видно из рис.1.9, интенсивная полоса собственного поглощения с весьма резким длинноволновым краем лежит в ультрафиолетовой области спектра. Показатель поглощения в этой полосе достигает величины  $10^5 \text{ см}^{-1}$  [13,14]. Оксид цинка поглощает излучение также и в инфракрасной области спектра, но с показателем поглощения приблизительно на три порядка меньшим, чем в ультрафиолетовой области (рис. 1.10) [10].

Поглощение в инфракрасной области спектра связано с колебаниями кристаллической решетки.

Оксид цинка представляет собой в широком интервале температур электронный полупроводник с примесной проводимостью [15]. Донорами электронов в оксиде цинка служат избыточные междоузельные атомы цинка. Темновая проводимость оксида цинка связана с тепловой ионизацией атомов цинка, т.е. с реакцией  $Zn_{изб} \rightarrow Zn^+_{изб} + e$ . Поэтому с повышением концентрации атомов Zn электропроводность оксида цинка возрастает. Она изменяется и при нагреве. При температуре выше 400 °С проводимость быстро растет с температурой и выражается формулой  $\sigma = \sigma_0 \exp(-u/kT)$ , а в области температур ниже 100 °С она медленно убывает с понижением температуры [16,17]. В зависимости от технологии изготовления ZnO и способов ее дальнейшей обработки и концентрация междоузельных атомов Zn колеблется в довольно широких пределах ( $10^{15}$ - $10^{19}$  см<sup>-3</sup>) [15]. Подвижность носителей тока в ZnO при комнатной температуре также может изменяться в весьма широких пределах: от  $\mu \approx 1$ -10 см<sup>2</sup>/в·сек для поликристаллических слоев оксида цинка до  $\mu \approx 189$  см<sup>2</sup>/в·сек для ее монокристаллов. При температурах выше 300 °С подвижность  $\mu$ , пропорциональная  $T^{-3/2}$ , уменьшается с повышением температуры. При низких температурах подвижность  $\mu$  уменьшается с понижением температуры [15,18].

Электропроводность оксида цинка существенно зависит от адсорбции на ее поверхности газов, особенно кислорода, т.е. определяется явлениями, возникающими на поверхности полупроводника. Адсорбированный кислород, как правило, уменьшает электропроводность оксида цинка. Это можно объяснить тем, что молекулярный (атомарный) кислород, обладая большим электронным сродством, после хемосорбции на поверхности оксида цинка даже при низких температурах ( $T \approx 25$  °С) довольно легко реагирует со свободными электронами, т.е. захватывает электроны проводимости из приповерхностного объема ZnO, уменьшая тем самым его электропроводность [19,20]. Следовательно, хемосорбированный кислород в ZnO создает поверхностные акцепторные электронные уровни.

Концентрация образовавшихся отрицательных ионов  $O_2^-$  ( $O^-$ ), зависит не только от концентрации свободных электронов в объеме ZnO, но и от давления кислорода. Отрицательный заряд, созданный

отрицательными ионами  $O_2^-$  ( $O^-$ ), компенсируется объемным положительным электрическим зарядом (междоузельные ионы  $Zn^+$ ).

Схема энергетических уровней  $ZnO$  с учетом влияния на проводимость электроотрицательных молекул и паров воды представлена на рис. 1.13 [21]. Из схемы уровней видно, что зона проводимости отстоит от валентной зоны на 3,2 эВ. Расстояние 3,2 эВ было определено по длинноволновой границе собственного поглощения. Ниже зоны проводимости на расстоянии около 0,05 эВ находятся донорные уровни, связанные со сверхстехиометрическими атомами цинка. Атомы цинка в  $ZnO$  могут при небольшой энергии, ~0,05 эВ, т.е. при комнатной температуре, находятся в ионизированном состоянии:  $Zn \rightarrow Zn^+ + e$ .

## 1.2 Пьезоэлектрические свойства $ZnO$

Чтобы кристалл обладал пьезоэлектрическим эффектом необходимо, чтобы хотя бы одно направление в среде было полярным. Все кристаллы по своим свойствам симметрии делятся на 32 класса, из них 20 классов не обладают центром симметрии и являются пьезоэлектриками. Однако из большого количества материалов, в которых возникает пьезоэффект, лишь несколько десятков из них имеют удовлетворительные параметры, позволяющие данный эффект использовать в технике. Среди пьезополупроводниковых материалов, используемых в настоящее время для реализации тонкопленочных преобразователей как объемных, так и поверхностных волн наибольшее распространение получили монокристаллические пленки  $ZnO$ . Это объясняется тем, что оксид цинка всех неорганических соединений обладает наибольшим коэффициентом электромеханической связи ( $K=0,35$ ).

Прямой пьезоэффект (возникновение электрической поляризации в кристалле под действием механического напряжения) характеризуется линейной связью между вектором поляризации  $P$  и тензором напряжений с компонентами  $\sigma_{yk}$  [22]

$$P_i = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk}, \quad (1.1)$$

где  $d_{ijk}$  – компонент тензора пьезоэлектрического модуля.

При обратном пьезоэффекте (возникновение деформации под действием электрического поля) связь между компонентами тензора деформации  $\sigma_{jk}$  и напряженностью электрического поля  $E$  осуществляется с помощью того же тензора пьезоэлектрического модуля

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (1.2)$$

Соотношение (1.2) можно рассматривать как частный случай более общей зависимости, когда деформации возникают под действием, как электрического поля, так и механических напряжений

$$S_{jk} = S_{jklm} \cdot \sigma_{lm} + d_{ijk} \cdot E_i \quad (1.3)$$

Или в ином виде

$$S_{jk} = S_{jklm} (\sigma_{lm} + e_{ilm} \cdot E_i) \quad (1.4)$$

$$S_{jklm} \cdot e_{ilm} = d_{ijk}; \quad d_{ijk} = c_{jklm} d_{ilm} \quad (1.5).$$

Компоненты  $e_{ijk}$  определяют тензор пьезоэлектрических коэффициентов, Кл/м,  $c_{jklm}$  и  $S_{jklm}$  - тензоры коэффициентов упругой жесткости и податливости, Н/м<sup>2</sup> и м<sup>2</sup>/Н соответственно.

Важнейшей характеристикой пьезоэлектрического кристалла как электромеханического преобразователя энергии является коэффициент электромеханической связи, определяемый соотношением

$$K^2 = \frac{W_{\epsilon z}^2}{W_{упр} W_{эл}}, \quad (1.6)$$

где  $W_{\epsilon z} = d_{imn} \sigma_{mn} E_i$  - энергия взаимодействия электрического и упругого полей,

$$W_{упр} = \frac{1}{2} s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \text{ - упругая энергия,} \quad (1.7)$$

$$W_{эл} = \frac{1}{8\pi} \epsilon_{ij} E_i E_j \text{ - электрическая энергия.}$$

В равенстве (1.6) не учтена анизотропия физических свойств материала. Для учета анизотропии электроупругого взаимодействия вводят тензор коэффициентов электромеханической связи, компоненты которого определяются выражением

$$K^2 = \frac{e_{mij} e_{nkl} b_m b_n}{c_{ijkl} \epsilon_{pq} b_p b_q}, \quad (1.8)$$

где  $b_i$  - направляющие косинусы волнового вектора упругой волны относительно кристаллографических осей координат.

Равенство (1.8) может быть записано и в матричной форме. Учитывая, что переходы  $e_{rij} \rightarrow e_{pm}$  и  $c_{ijkl} \rightarrow c_{mn}$  осуществляются без

введения числовых множителей 2 для  $m, n = 4, 5, 6$  следует принять переход к матричной записи компонент тензора электромеханической связи в виде

$$K^2_{ijkl} \rightarrow K^2_{mn} \quad (m, n = 1, 2, \dots, 6) \quad (1.9)$$

Другими важными характеристиками пьезоматериалов являются:

$\rho$ -плотность материала  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>;

$v_i$ -скорость упругих волн, м/с;

$\epsilon_{ij}$ -относительная диэлектрическая проницаемость;

$n_i$ -коэффициент затухания упругих волн, дБ/см;

$(1/v_i)(dv/dt)$  – температурный коэффициент скорости, 1/с.

Оксид цинка относится к кристаллам класса 6mm. Его пьезоэлектрическая матрица очень проста и имеет следующий вид [23]

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

В нее входят три независимых пьезоэлектрических модуля: два объемных модуля  $d_{31}=d_{32}$  и  $d_{33}$ , и один сдвиговой  $d_{24}=d_{15}$ . С учетом этого матрица пьезоэлектрических модулей принимает форму

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

Матрицы коэффициентов упругой жесткости  $c_{mn}$  и податливости  $s_{mn}$  состоят из пяти независимых компонентов.

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

$$c_{66} = \frac{(c_{11} - c_{12})}{2} \quad s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$$

Диэлектрические свойства ZnO описываются двумя независимыми диэлектрическими константами.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

В табл. 1-3 приведены численные значения материальных констант для монокристалла ZnO, взятые из [24].

Таблица 1.1. Коэффициенты упругой жесткости  $c_{mn}$  и податливости  $s_{mn}$  монокристалла ZnO.

mn	$c_{mn}, 10^9 \text{ Нм}^{-2}$	$s_{mn}, 10^{-12} \text{ м}^2\text{Н}^{-1}$
11	209,70	7,858
12	121,10	-3,432
13	105,10	-2,206
33	210,90	6,840
44	42,44	23,570

Таблица 1.2. Пьезоэлектрические модули  $d_{mn}$  и коэффициенты электромеханической связи  $K_{mn}$  монокристалла ZnO.

mn	$d_{mn}, 10^{12} \text{ Кл/Н}$	$K_{mn}$
15	-13,9	-0,31
31	-5,2	-0,19
33	10,6	0,41

Таблица 1.3. Составляющие диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_{ij}^t$  и  $\varepsilon_{ij}^s$  монокристалла ZnO.

Ij	$\varepsilon_{ij}^t, 10^{-12} \text{ Фм}^{-2}$	$\varepsilon_{ij}^s, 10^{-12} \text{ Фм}^{-1}$
11	81,99	73,75
33	97,39	78,27

Так как коэффициенты в последней строке первых трех столбцов не равны нулю, это означает, что электрическое поле, приложенное вдоль гексагональной оси  $C$ , приводит к продольным деформациям как вдоль этой оси, так и по радиусу в плоскости, перпендикулярной этой оси. Отличие от нуля двух постоянных сдвига ( $e_{15}$ ) в матрице указывает, что электрическое поле, приложенное в направлении,

перпендикулярном оси  $C$ , будет приводить к деформациям сдвига в плоскости, содержащей направление поля и ось  $C$ .

Если ось  $C$  оказывается перпендикулярной к поверхности пленки, то будет возбуждаться только продольная волна по толщине пленки, при условии что переменное электрическое поле приложено так, как показано на рис. 1.3. Коэффициент электромеханической связи  $K$  для этой моды колебаний в указанной геометрии, определяется выражением:

$$k_t^2 = \frac{d_{33}^2}{\bar{c}_{33} \epsilon_{33}^S}, \quad (1.14)$$

где  $\bar{c}_{33} = c_{33}^E + \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^S}$ .

Здесь  $d_{33}$  - пьезоэлектрический модуль, связывающий электрическое поле, направленное вдоль оси  $C$ , с деформацией в этом же направлении;

$\epsilon_{33}^S$  - диэлектрическая постоянная в направлении оси  $C$  при постоянной деформации;

$c_{33}^E$  - упругая постоянная в направлении оси  $C$  при постоянном электрическом поле.

Сдвиговые волны могут генерироваться пленочным преобразователем, если электрическое поле направлено параллельно поверхности пленки, т.е. вдоль любого направления в базисной плоскости. В этом случае сдвиговые деформации  $S_4$  и  $S_5$  возникают за счет модулей  $d_{24}$  и  $d_{15}$ , вызывая сдвиговую деформацию со смещением, параллельным направлению электрического поля. При такой деформации энергия распространяется вдоль оси  $Z$ , т.е. параллельно нормали к поверхности пленки, что и показано на рис. 1.4. Соответствующий коэффициент электромеханической связи  $k_{15}$  определяется выражением

$$k_{15}^2 = \frac{d_{15}^2}{\bar{c} \epsilon_{11}^S}, \quad (1.15)$$

где  $\bar{c} = c_{55}^E + \frac{d_{15}^2}{\epsilon_{11}^S}$ ;

$d_{15}$  - пьезоэлектрический модуль, связывающий электрическое поле, направленное перпендикулярно оси  $C$ , с механическим

напряжением сдвига в плоскости, содержащей ось  $C$  и направление электрического поля;

$\epsilon_{11}^S$  - диэлектрическая постоянная в плоскости, перпендикулярной оси  $C$ , при постоянной деформации;

$c_{55}^E$  - упругая постоянная для деформаций сдвига, перпендикулярных оси  $C$ , в постоянном электрическом поле.

Теоретически показано [24], что в материалах с гексагональной симметрией при изменении угла между осью  $C$  и направлением электрического поля величина коэффициента электромеханической связи изменяется; это показано на рис.1.5.

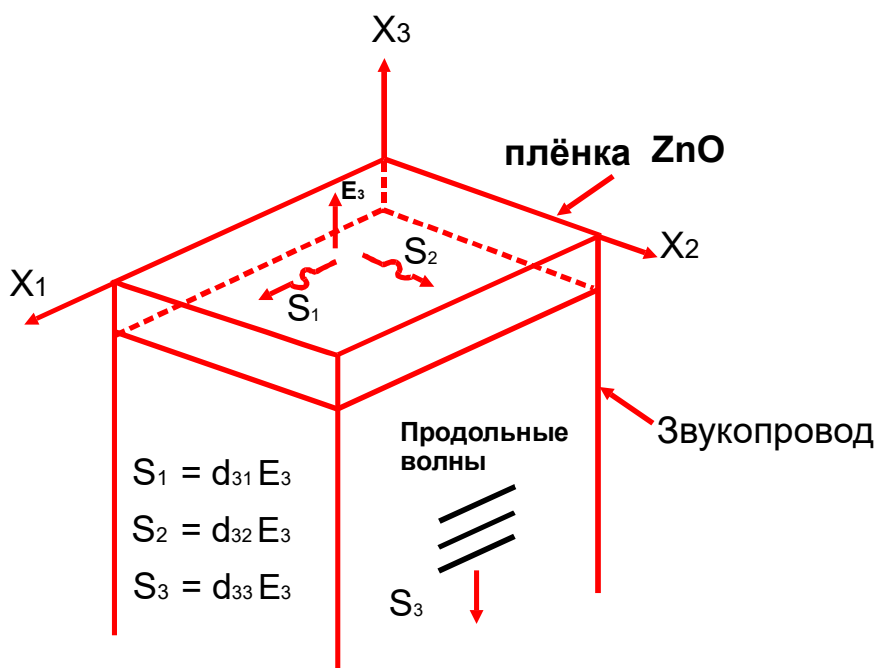


Рис. 1.3. Генерация продольных волн.

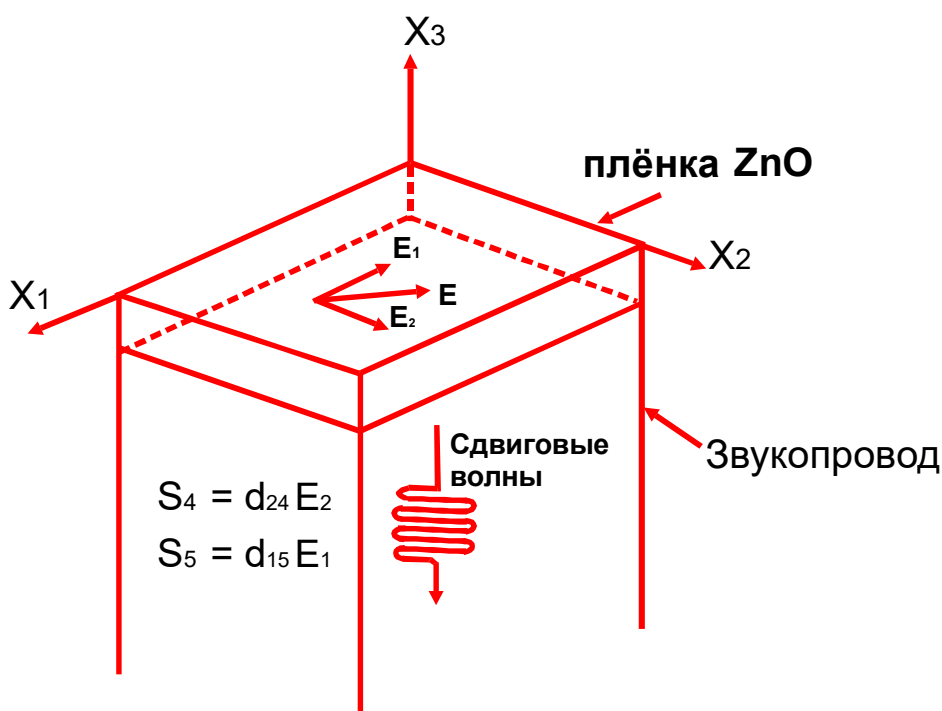




Рис.1.4. Генерация сдвиговых (поперечных) волн.

Коэффициент электромеханической связи для продольных волн имеет наибольшую величину, при условии, если приложенное поле совпадает с осью  $C$ . По мере того, как угол между полем и осью  $C$  увеличивается, коэффициент электромеханической связи падает до нуля примерно при  $40^\circ$ . Проходит через максимум примерно при  $63^\circ$ , и снова падает до нуля, когда поле перпендикулярно оси  $C$ . Коэффициент связи для волн сдвига, наоборот равен нулю, если поле направлено по оси  $C$ , достигает своего наибольшего значения при  $\approx 30^\circ$ , падает до нуля при  $63^\circ$  и снова достигает максимума при  $90^\circ$ . Поэтому, если преобразователь ориентирован таким образом, что нормаль к его поверхности совпадает с осью  $C$  или совпадает с нею угол в  $63^\circ$ , то в нем будут возбуждаться продольные волны сжатия и растяжения. С другой стороны, преобразователь, ориентированный нормалью к поверхности под углом  $40^\circ$  или  $90^\circ$  к оси  $C$ , будет возбуждать поперечные волны сдвига.

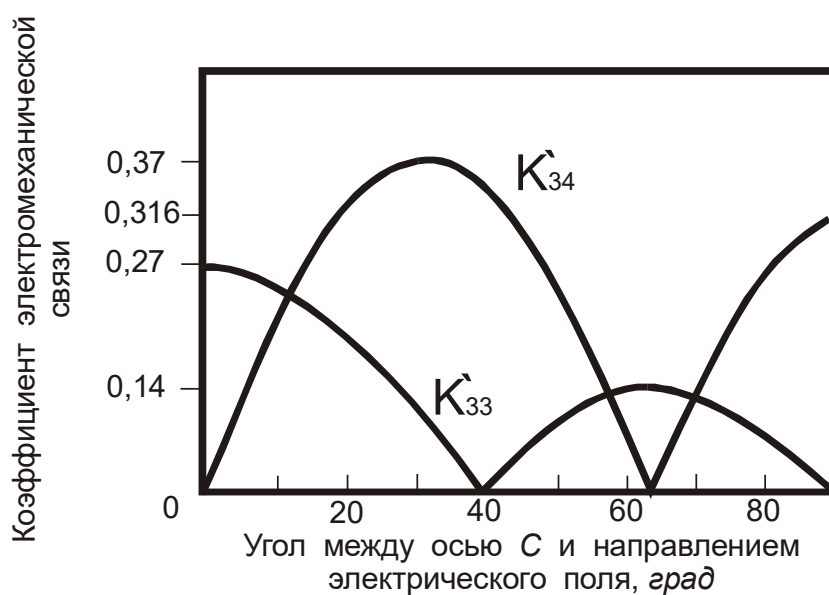


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента электромеханической связи в ZnO от угла между электрическим полем и осью С.

Так как коэффициент электромеханической связи должен быть максимальным, наиболее предпочтительными являются следующие ориентации: для генерации продольных волн ось С должна совпадать с направлением нормали к образцу, а для генерации сдвиговых волн – составлять  $40^\circ$  с направлением нормали к поверхности пленки.

Все вышеизложенное было основано на свойствах монокристаллов ZnO. Возможность существования пьезоэлектрического эффекта в текстурах была предсказана и экспериментально доказана А.В.Шубниковым [25]. Тонкие пленки ZnO, полученные на неориентированных подложках являются текстурированными, т.е. отдельные зерна-кристаллиты в конденсате разделены межзеренными границами и ориентированы закономерно. Если полярная ось С кристаллитов в пленке ZnO имеет преимущественное расположение, в каком-либо одном направлении, называемом направлением ориентации или осью текстуры, то говорят о наличии одноосной ориентации [26]. Такая текстура обладает предельной группой симметрии  $\infty mm$  [27]. Соответствующая этой группе матрица пьезомодулей по форме совпадает с матрицей пьезомодулей для монокристалла ZnO.

Степень разориентации отдельных кристаллитов друг относительно друга может быть различной. В целом результат электромеханического преобразования будет тот же самый, что в монокристаллической пленке, если все кристаллиты имеют одну и ту же ориентацию и деформируются в фазе [28].

Любое нарушение порядка в расположении кристаллитов приведет к уменьшению коэффициента электромеханической связи, а также может привести к генерации одновременно и продольных, и поперечных волн. Если ориентация кристаллитов отклоняется на малые углы от определенного оптимального направления, генерация нежелательных волн, в основном, не происходит, так как эффекты от кристаллитов, разориентированных в разные стороны, взаимно уничтожаются. В этом случае можно ожидать лишь небольшого уменьшения коэффициента связи. Отклонение от средней ориентации на значительный угол, напротив, приведет к одновременной генерации и продольных, и поперечных волн. Существуют другие

типы разориентации, при которых, например, направление полярной оси  $C$  в одних кристаллитах противоположно этому же направлению в других кристаллитах. Это приводит к противоположным по фазе механическим смещениям, взаимному уничтожению эффектов электромеханической связи. В пленках, имеющих приблизительно равные площади кристаллитов с противоположными полярностями, результирующий коэффициент связи должен быть практически равен нулю.

### 1.3 Методы получения ориентированных пленок ZnO

Для получения ориентированных пленок ZnO применяются различные методы. Появление значительного числа публикаций по этому вопросу можно отнести к началу 70-х годов прошлого столетия [29].

Первоначально были предприняты попытки непосредственного испарения порошков, прессованных таблеток, монокристаллов ZnO. Эти исследования показали, что испарение сопровождается разложением ZnO на составляющие с различной летучестью паров. Так, неудачными оказались попытки получить стехиометрические пленки оксида цинка непосредственным нагревом прессованной мишени из оксида цинка электронным лучом [30]. Источником электронов (катодом) служил виток вольфрамовой проволоки, который окружал мишень (анод) в самой верхней ее части. При напряжении между анодом и катодом 400-500 В и тока эмиссии 100-130 мА верхняя часть разогревалась до 1000-1300 °С и происходила возгонка оксида цинка со скоростью  $\approx 0,05-0,5$  нм/с. При этом сильно нарушается стехиометрия оксида цинка, из-за значительного расхождения значений давления его компонентов.

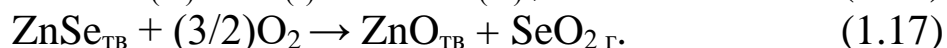
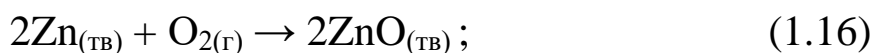
Для преодоления этого недостатка были предложены другие методы термического испарения, позволяющие поддерживать требуемый состав пара над подложкой независимо от летучести его компонентов. В методе дискретного испарения испаряемый материал в виде порошка падает на тугоплавкую полосу вольфрама, поддерживаемую при высокой температуре. Из-за низкой теплоемкости каждая частица порошка, взрывообразно переходит в паровую фазу. В этом методе имеется возможность сохранить

стехиометрию в конденсате благодаря тому, что при высокой температуре в пар в равной степени переходят оба компонента соединения.

К методам, обеспечивающим контроль состава осаждаемых пленок, относится реактивное испарение. Этот метод предполагает испарение металла в присутствии реакционного газа и их взаимодействия с образованием химического соединения. Реакция может иметь место на подложке, в паровой фазе или на поверхности испаряемого вещества.

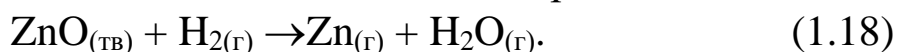
Образование соединения на поверхности испаряемого материала обычно нежелательно, так как оно приводит к неконтролируемому изменению скорости испарения. Чтобы избежать, этот процесс либо повышают температуру для термического разрушения образующегося соединения, либо реактивный газ подается непосредственно в зону подложки. Исследования показали [31], что осадок ZnO не появляется до тех пор, пока температура подложки не перейдет через 100 °С. При более низкой температуре скорость напыления растет до тех пор, пока температура не достигнет 150 °С. Температура подложки была также параметром, влияющим на кристаллическую структуру. Оказалось, что при давлении паров цинка и давлении кислорода  $\approx 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па, наиболее высокий порядок соответствует температуре подложки – 150 °С. Полный цикл напыления продолжался 6-8 ч. в зависимости от температуры подложки, толщины пленки и скорости напыления. Скорость роста пленки ZnO была менее 0,1 нм/с.

В работах [32,33] описан процесс изготовления пленок оксида цинка окислением слоев цинка и селенида цинка. Слои, нанесенные на подложку методом термического испарения в вакууме, окисляют на воздухе. При окислении слоев металлического цинка оптимальным принято считать температурный интервал 400-800 °С и временной - от 1 мин. до 1 ч. Проведение процесса при более высоких температурах приводит к отслаиванию пленок от подложки. Дальнейшее увеличение времени окисления практически не сказывается на их свойствах. Слои селенида цинка принято окислять при 500-600 °С в течение 0,05-2 ч. Реакции процессов окисления описываются уравнениями:



Выбор ZnSe в качестве исходного материала для получения ZnO обусловлен высокой скоростью диффузии кислорода в нем. О получении пленок ZnO окислением ZnS до образования ZnO в атмосфере атомарного кислорода сообщается в работе [34]. Материал ZnTe окисляется с образованием твердого осадка TeO<sub>2</sub>. В целом перечисленные методы вряд ли можно считать технологичными и заслуживающими широкого распространения. К достоинству окисления ZnSe относится возможность получения пленок ZnO, обладающих максимальным значением коэффициента электромеханической связи в области частот преобразования электромагнитной энергии в энергию гиперзвука.

Метод получения эпитаксиальных слоев и пленок ZnO с воспроизводимыми свойствами предложен в [35]. В основе метода лежит обратимая окислительно-восстановительная реакция



Образование газовой фазы в зоне тигля, перенос продуктов реакции в другую зону и образование конденсированной фазы на подложке являются комбинациями физико-химических процессов. Большим преимуществом метода следует считать возможность обеспечения высокого совершенства кристаллической структуры ZnO при скорости осаждения до 8 мкм/мин и целенаправленного изменения природы и концентрации дефектов в нем как в процессе его формирования, так и в процессе последующей термообработки в соответствующих средах.

Анализ предложенных методов получения ориентированных пленок ZnO показывает, что их развитие шло в направлении более широкого использования процессов ионного распыления материалов. Оборудование для ионного распыления разнообразно и может быть разделено на три основные группы: диодная, триодная и магнетронная распылительная система (MPC).

Диодная система распыления, как наиболее простая и появившаяся раньше других, находит широкое использование в процессах осаждения ориентированных слоев. Эта система включает катод с мишенью из распыляемого материала, заслонку и анод, служащий держателем подложки. Держатель подложки может быть заземлен или иметь электрическое смещение относительно стенок камеры. Напряжение к мишени и подложкам прикладывается от источника постоянного тока или высокочастотного генератора. Приложение к электродам напряжения 1-5 кВ ведет к возникновению

тлеющего разряда. Образовавшиеся положительные ионы, под действием электрического поля бомбардируют катод и распыляют его. Распыленные атомы материала мишени попадают на подложку и оседают на ней в виде тонкой пленки. Только менее 1% всех электронов участвуют в процессе ионизации. Другие электроны собираются анодом, что приводит к росту его температуры. В результате температура подложки увеличивается приблизительно линейно с мощностью разряда, что является серьезным недостатком диодного метода распыления.

В 1965 г. впервые для получения пьезоэлектрически активных пленок ZnO был использован метод реактивного двухэлектродного ионного распыления [36]. Установка состояла из распылительной камеры с устройством для нагревания подложки и цинковой мишени, с которой происходило реактивное распыление ионов цинка в атмосфере смеси аргона и кислорода при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст. Скорости роста достигали  $\approx 0,8$  нм/с на подложках, нагретых примерно до 200 °С.

Давление необходимое для двухэлектродного ионного распыления таково, что длина свободного пробега испаряемых частиц порядка 1мм, что много меньше обычных расстояний между мишенью и подложкой. Эта ситуация аналогична методу напыления в квазизамкнутом объеме, когда не имеет место направленный поток распыленных частиц.

Для увеличения длины свободного пробега конденсирующихся частиц был предложен вариант трехэлектродного распыления. Триодная система распыления характеризуется тем, что в качестве источника ионов используется плазма дугового разряда, благодаря этому процесс можно проводить при давлениях порядка  $\approx 10^{-3}$  мм.рт.ст. При данном давлении длина свободного пробега составляет несколько сантиметров, т.е. равна по порядку величины или больше расстояния от испарителя до подложки. Степень направленности иона определяется при этом относительными размерами подложки и бомбардируемой мишени и расстоянием между ними. Подложки устанавливаются напротив мишени. После откачки рабочего объема до давления около  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па термокатод разогревают путем пропускания по нему тока до температуры, достаточной для достижения высокой плотности термоэмиссии электронов. Затем камеру заполняют рабочим газом до давления  $\approx 0,13$  Па, а между термокатодом и анодом подается

напряжение для зажигания дугового разряда. К мишени прикладывают отрицательное напряжение, под действием которого из плазмы разряда вытягиваются ионы. Таким образом, распыляемые ионами атомы вещества осаждаются на подложке.

Наряду с достоинствами триодная система обладает следующими недостатками:

- наличие термокатода может приводить к загрязнению пленки из-за испарения материала с его поверхности, а также значительного выделения газов при нагреве стенок от термокатода;

- при реактивном распылении материала в результате взаимодействия с активными газами катод уменьшает электронную эмиссию и может выходить из строя;

- скорость осаждения пленок возрастает по сравнению с диодной системой. Тем не менее, и триодная система не эффективна для получения слоев толщиной в десятки микрон;

- разогрев подложек в плазме разряда значителен, что нежелательно.

Режимы нанесения пленок ZnO методами катодного распыления приведены в табл. 4. [37].

Использование рассмотренных вариантов метода катодного распыления позволило получить ориентированные пленки ZnO с большой величиной коэффициента электромеханической связи и экспериментально показать перспективность их применения в акустоэлектронике. Однако, данные методы обладали малыми скоростями напыления и не обеспечивали хорошую воспроизводимость свойств пленок. С другой стороны, возрастали требования к параметрам пленок, а использование других подложек приводило к необходимости поиска новых оптимальных условий напыления, лежащих в довольно жестких пределах. Поэтому, данные методы не могли удовлетворять требования, предъявляемые при серийном производстве пленок ZnO, обладающих пьезоэлектрическими свойствами.

Последнее стало возможным лишь после разработки в 1978 г. варианта конструкции распылительной установки, типа планарного магнетрона [37]. В данной работе, для получения высокоомных пьезоэлектрических пленок ZnO применялся магнетронный метод. Более детально он рассмотрен во второй главе, посвященной методике эксперимента.

## 1.4 Зависимость структуры и свойств пленок ZnO, от условий получения

Как указывалось выше (см. п. 1.2), основным требованием к материалу пьезопреобразователя является высокая степень преимущественной ориентации кристалликов пленки и ее высокое удельное электрическое сопротивление. Поэтому, усилия технологов были направлены на разработку технологии получения высокоориентированных и высокоомных пленок ZnO на аморфных, поли и монокристаллических подложках. Такая работа предполагает установление и выяснение механизмов влияния технологических параметров на свойства, получаемых пленок. Работы в этом направлении начались с первого сообщения в 1965 году о получении пьезоэлектрических пленок ZnO Вонугой, Митфордом и Дитцем [38] и продолжаются по настоящее время. Ниже остановимся на наиболее важных результатах опубликованных работ.

К числу технологических параметров относят температуру подложки, скорость осаждения, давление и состав атмосферы, состояние и тип подложки, местоположение подложки в системе и др.

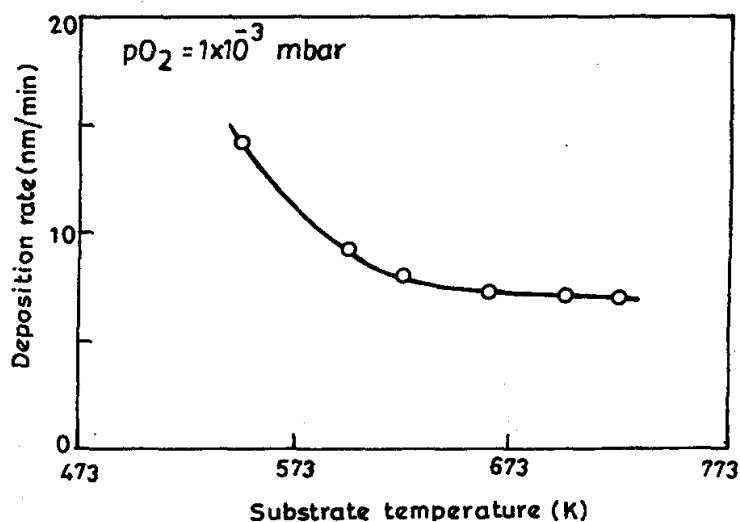
Во многих работах, посвященных ионному распылению, основное внимание уделяется получению влияния технологических параметров на совершенство структуры пленок. Общеизвестным является то, что пленки ZnO обладающие структурой вюрцита имеют сильную тенденцию преимущественного роста плоскости (0001) кристаллитов параллельно подложке, т.е. их ось С в основном ориентирована перпендикулярно поверхности подложке.

Оптимальная температура подложки, при которой достигается высокая степень ориентации кристаллитов пленки, у разных авторов колеблется достаточно в широком интервале температур (200–500 °С). Оптимальное значение, при котором разброс оси С минимален для пленки (0001) ZnO на подслое золота составляет 200–220 °С, а на подложках кремния – около 250 °С [39,40]. В работе [41] сообщается, что при одинаковых условиях напыления для (111) плоскости Au



оптимальная температура подложки соответствовала 225 °С, а для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – около 400 °С.

Высокоориентированные пленки с незначительно разориентированными друг относительно друга блоками в плоскости (0002) получены в [42]. Угол разориентации оси С для пленок ZnO,



полученных на подложках из плавленого кварца при температуре 250–300 °С, не превышал 2–2,5°.

Авторы [43] сообщают о получении высокочастотным реактивным распылением пьезоактивных пленок ZnO на кремниевых подложках. Предложена методика эллипсометрического контроля качества пленок по ходу роста. Дифрактометрические исследования и измерения пьезоактивности пленок эхо – импульсным методом показали, что пленки, полученные при 200 °С, имеют хорошую ориентацию и высокую пьезоактивность. In situ эллипсометрические измерения показали, что существует сильная корреляция между оптимальными технологическими параметрами и появлением высокой ориентации у пленок.

Рис. 1.6. Зависимость скорости роста пленок ZnO от температуры подложки [44].

Исследованию структурных, электрических и оптических свойств в зависимости от температуры подложки посвящена статья [44]. Пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления на стеклянные подложки в интервале температур 275–450 °С.

Расстояние мишень – подложка составляло 65 мм. На рис. 1.6. дана зависимость скорости осаждения пленок ZnO от температуры подложки. Скорость осаждения уменьшается с 14,0 до 7,5 нм/мин, с увеличением температуры от 275 °С до 350 °С. Постоянство скорости роста свыше 450°С объясняется термической десорбцией определенной доли атомов, поступающих на подложку.

В этой работе сообщается об увеличении катодного потенциала при постоянном разрядном токе с увеличением температуры подложки. Авторы полагают, что в результате повышения температуры подложки увеличивается температура поверхности мишени вследствие излучения из-за близости (65 мм) подложки к мишени (подложка расположена параллельно к поверхности мишени). В результате повышается температура плазмы, а это в свою очередь влияет на плотность ионов, электронов и плавающий потенциал.

Дифрактометрические измерения показали, что в пленках полученных при  $T < 275$  °С содержится металлический цинк. На углах 43,6 и 54,6 °С были зафиксированы пики, соответствующие не окисленному цинку (рис.1.7). При температуре подложки  $T \geq 350$  °С эти пики исчезают, а интенсивность пика (0002) ZnO увеличивается. Это указывает на увеличение степени структурного совершенства пленок.

Однако при  $T \geq 450$  °С интенсивность пика (0002) уменьшается, что связано с ухудшением степени совершенства структуры. Авторы полагают, что при этих температурах происходит разрушение связи Zn–O и реиспарение атомов раньше, чем они занимают место в решетке растущего кристаллита.

Подобные ухудшения степени кристалличности также наблюдал Ким и др. [45], в пленках полученных ВЧ магнетронным распылением. В пленках ZnO, полученных магнетронным распылением на постоянном токе, Менг и др. [46] заметили, что при  $T=50$  °С наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов с осями С, перпендикулярными плоскости подложки. В температурном интервале 200–300 °С наблюдается беспорядочная ориентация кристаллитов, и снова преимущественная ориентация восстанавливалась при  $T = 350 - 480$  °С.

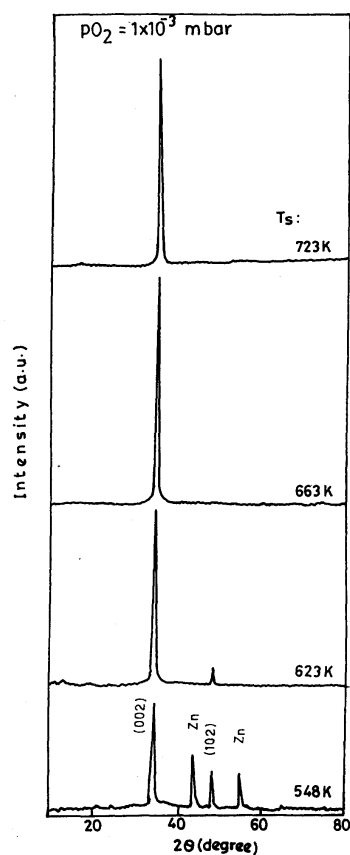


Рис. 1.7. Дифракционные спектры пленок ZnO, полученных при различных температурах [44].

Кроме основной ориентации (с осью С перпендикулярно плоскости подложки) в пленках оксида цинка, полученных ионным распылением, наблюдается текстура, при которой ось С или не совпадает с нормалью к пленке, или лежит в плоскости пленки. Например, Мациока и Оно [47] нашли две ориентации, одна перпендикулярная к поверхности подложки при  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ , а другая параллельная ей при  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ .

Сильное расхождение наблюдается во мнениях исследователей о влиянии скорости роста на степени ориентации (0001) пленок ZnO. В работе [39] сообщается, что повышение скорости роста пленок вызывает улучшение структуры. К противоположному выводу пришли авторы работы [48]. Предполагается, что с уменьшением скорости осаждения пленок процесс их формирования становится, более равновесным. Атомы успевают встроиться в решетку до нанесения следующего слоя, что приводит к повышению качества структуры. Это является общепризнанной точкой зрения относительно влияния скорости роста на структуру пленок,

получаемых разными методами. В работе [49], принята попытка, разрешить указанное выше противоречие. Авторы полагают, что параметром определяющим структуру пленок, является не скорость осаждения, а отношение скорости потока высокоэнергетических частиц, попадающих на подложку, к скорости роста пленок. Степень ориентации пленок возрастает при уменьшении введенного параметра. Это означает, что когда влияние бомбардировки высокоэнергетическими частицами на процессы зародышеобразования и роста пленок ослабевает, структура конденсата улучшается. Однако данное заключение противоречит богатому экспериментальному материалу [50, 51] о стимулирующей роли облучения поверхности роста (атомами, ионами, электронами, светом) именно на стадии зародышеобразования и роста пленок.

Для решения возникшей проблемы автору работы [48] пришлось осуществить двухэтапный процесс осаждения. На первом этапе, значение скорости роста не превышало 0,1 нм/с, поскольку эта стадия является определяющей в процессе формирования структуры. На втором этапе скорость осаждения повысили до 1-2 нм/с путем увеличения мощности разряда не прерывая процесса осаждения. Увеличение скорости роста заметно не изменило ориентацию столбчатых кристаллов, возникающую на первом этапе.

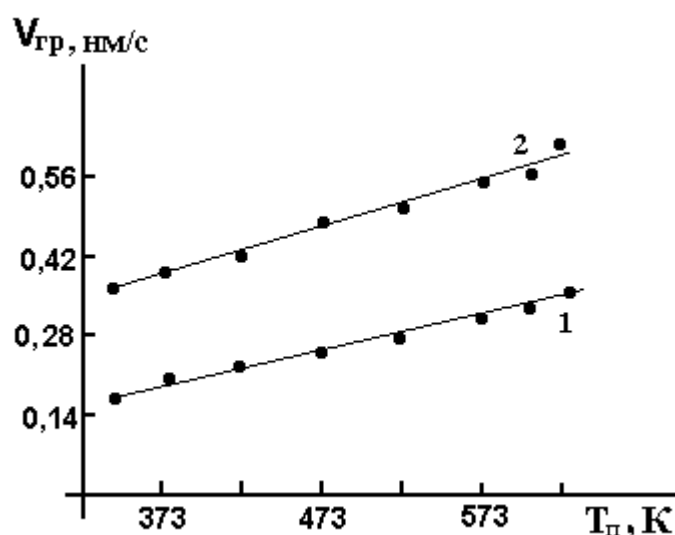


Рис. 1.8. Зависимость граничной скорости напыления  $V_{гр}$  "нормально" ориентированных пленок ZnO от температуры подложки для расстояния мишень подложка 0,10 (1) и 0,08 м (2)[52].

В работе [52] пленки ZnO толщиной до 8 мкм наносили на подложки из плавленого кварца методом триодного реактивного распыления на постоянном токе. Управление текстурой осуществляли изменениями скорости напыления  $v_n$  и температуры подложки при неизменности остальных технологических параметров. Изучение зависимости степени преимущественной ориентации кристаллитов пленки от скорости нанесения при постоянной температуре подложки позволило определить граничную (максимально допустимую для данной температуры  $T_{\text{п}}$ ) скорость  $v_{\text{гр}}$  напыленных пленок с нормальной к подложке ориентацией ( $C_{\perp}$ ). При  $v_n < v_{\text{гр}}$  все пленки обладали только «нормальной» ориентацией. На дифрактограммах наблюдали отражения двух порядков от одной системы атомных плоскостей (0001): сильное (0002) и более слабое (0004). Превышение  $v_{\text{гр}}$  приводило к появлению также «параллельной» ориентации ( $C_{\parallel}$ ). На рис. 1.8 (кривая 1) представлена зависимость  $v_{\text{гр}}$  от  $T_{\text{п}}$ . С увеличением температуры наблюдается линейное увеличение  $v_{\text{гр}}$ .

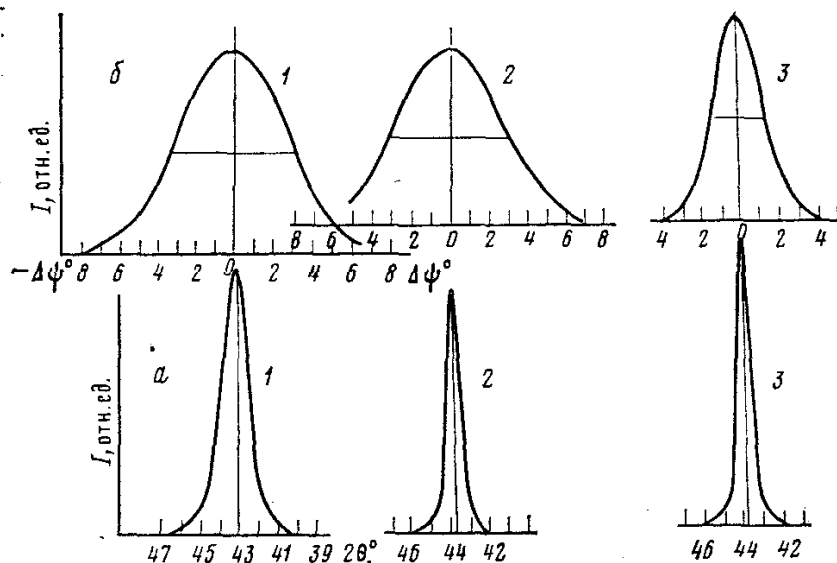


Рис. 1.9. Фрагменты дифрактограмм (а) и кривые качения (б) свеженапыленной (1) и отожженных (2,3) пленок оксида цинка толщиной 2 мкм, полученных при  $T_{\text{п}}=473$  К,  $v_n \leq v_{\text{гр}}$  и расстоянии мишень-подложка 0,10 (1,2) и 0,08 м (3): а) кривая 1:  $L=26$  нм,  $(\Delta d/d)_2=0,86\%$ ,  $(\Delta d/d)_1=1,2\%$ ; кривая 2:  $L=26$  нм,  $(\Delta d/d)_2=0\%$ ,  $(\Delta d/d)_1=0\%$ ; кривая 3:  $L=27$  нм,  $(\Delta d/d)_2=0\%$ ,  $(\Delta d/d)_1=0\%$ ; б) кривая 1:  $\theta=21^{\circ}35'$ , кривые 2,3:  $\theta=21^{\circ}35'$ .

На формирование слоев с «нормальной» ориентацией, благоприятное влияние оказывают два фактора: увеличение подвижности атомов с ростом температуры  $T_{\text{п}}$  при фиксированной скорости нанесения, способствующее ориентации наиболее упакованными плоскостями кристаллитов параллельно подложке, а также выравнивание концентрации компонентов в области кристаллизации с уменьшением скорости осаждения при фиксированной  $T_{\text{п}}$ . При уменьшении расстояния между мишенью и держателями подложек с 0,1 м до 0,08 м отклонения С-осей от нормали к поверхности подложки не выходило за пределы угла  $\pm 3^{\circ}$ . На рис. 1.9 приведены фрагменты дифрактограммы (а, кривая 3) и кривая качания (б, кривая 3) для отожженной на воздухе после напыления пленки ZnO толщиной 2 мкм, полученной при  $T_{\text{п}} = 473 \text{ К}$  и  $v_{\text{н}} = 0,45 \text{ нм/с}$  ( $v_{\text{н}} < v_{\text{гр}}$ ). Возрастание граничной скорости напыления нормально ориентированных пленок для данной температуры подложки при уменьшении расстояния мишень – подложка, авторы данной работы объясняют возрастанием степени направленности потока осаждаемых частиц. Зависимость  $v_{\text{гр}}$  от  $T_{\text{п}}$  для новых условий приведена на рис.1.8 (кривая 2).

Если подложки перемещаются параллельно мишени, то непонятно, о каком изменении степени направленности потока частиц имеют в виду авторы данной работы.

Отсутствует единое мнение исследователей относительно влияния парциального давления кислорода и общего давления в системе на структуру пленок ZnO, получаемых ионным распылением. Во многих случаях процесс распыления проводят в газовой смеси аргон – кислород.

При распылении диэлектрической мишени из оксида цинка в атмосфере аргона на подложку осаждаются пленки с мелкими разориентированными кристаллитами [29]. Добавка кислорода к аргону ведет к появлению сначала смешанной ориентации (30% кислорода), а затем и текстуры (0001) ZnO с крупными кристаллитами (60%). Рекомендуемый разными авторами диапазон давлений кислорода обычно превышает значения, необходимые для поддержания стехиометрии образующегося соединения.

В работе [53], приведены рентгеноструктурные исследования пленок ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени ZnO. Установлено, что

интенсивность пика (0002) ZnO увеличивается с увеличением мощности разряда и достигает максимального значения при общем давлении в системе  $p = 1$  Па и парциальном давлении кислорода  $p_0 = 0,01$  Па. Такие изменения в структуре пленки авторы связывают с изменением кинетической энергии распыляемых частиц.

При низких значениях  $p$  и  $p_0$  пленки получались нестехиометрическими. Дефицит кислорода приводит к росту неоднородных пленок со множеством кристаллических несовершенств. Для высоких значений  $p$  и  $p_0$  и низких мощностях разряда кинетическая энергия распыляемых частиц уменьшается. В этом случае уменьшается подвижность адатомов на поверхности, и связанное с этим уменьшение поверхностной диффузии адатомов приводит к формированию несовершенных пленок.

Исследования, проведенные в [54] показали, что один из решающих факторов, влияющих на качество пленок, является содержание кислорода в газовой смеси аргон – кислород. Осаждение пленок велось на пластины ситалла, аморфного стекла, кварцевые и сапфировые стержни с напыленным слоем алюминия, серебра магнетронным распылением мишени из цинка. Температуру подложки меняли в пределах 200–400 °С. Скорость роста пленок не превышала 0,83 нм/с.

В зависимости от содержания кислорода реакция образования оксида может протекать или на катоде (тогда к подложке переносятся готовые соединения), или в газовой фазе, или на подложке в процессе образования пленки. При высоких парциальных давлениях кислорода, более вероятен первый из указанных процессов, при низких – третий. Предполагается, что для цинковой мишени существует некоторое критическое значение процентного содержания кислорода в смеси, при котором реакция окисления цинка происходит на самой мишени. Замечено, что увеличение содержания кислорода в смеси от нуля до критического значения снижает скорость осаждения на порядок. Дальнейший рост доли кислорода в газовой смеси не приводит к изменению скорости осаждения. Такие реакции характеризуются окислением поверхности мишени и распылением молекул оксида цинка. Проведенные в данной работе микроструктурные исследования поверхности полученных образцов методами электроннографии и электронной микроскопии показали, что пленки являлись текстурированными с

размером кристаллитов 100 – 200 нм. Угол разориентации оси С относительно нормали к поверхности подложки  $\theta=5\div 10^\circ$  при различных технологических параметрах. Наиболее совершенная структура с  $\theta=5^\circ$  получена для пленок толщиной в несколько микрон, осажденных при температуре подложки 400 °С и скоростях осаждения меньших 0,8 нм/с. Повышение скорости осаждения приводило к ухудшению структуры пленок, а также появлялась металлическая «крошка», которая была перенесена с мишени на подложку.

Еще большие расхождения наблюдаются во мнениях технологов о зависимости структуры пленок ZnO от толщины. Известно, что [26] ориентация может быть присуща любой стадии роста пленки: начальной, переходной или конечной и может возникать как при образовании зародышей, так и на более поздней стадии роста пленки.

Зависимость структуры пленок ZnO от толщины рассмотрена в [55]. Пленки осаждали в диодной системе распыления со скоростью 0,1 нм/с. Электронограммы пленок толщиной в несколько микрон показывают отсутствие предпочтительной ориентации, в то время как дифрактограммы свидетельствуют о наличии текстуры (0001) в этих образцах. Такое противоречие объясняется различной проникающей способности электронов и рентгеновских лучей. Первая методика дает информацию о поверхностном слое толщиной 0,05 мкм, вторая – обо всей пленке. Считают, что поверхностный слой пленки разориентирован, а ниже поверхности кристаллиты ориентированы осью С перпендикулярно подложке: по мере роста пленки и осаждения новых поверхностных слоев происходит упорядочивающая переориентация предыдущих, теперь внутренних слоев. Как нам кажется, реальность такого процесса весьма сомнительна.

В работе [56] были изучены «тонкие» ( $h = 0,8$  мкм) и «толстые» ( $h > 0,8$  мкм) пленки, полученные методом реактивного ионного распыления на подложках из окисленного кремния (100). Ориентация кристаллитов исследовалась методом электронографии на отражение. Электронограммы от «тонких» пленок состояли из колец и протяженных дуг и на них присутствовали все отражения от плоскости ZnO, кроме отражений (0002). Это означает, что в приповерхностном слое нет кристаллитов с осью С, нормальной к подложке. На электронограмме от «тонкой» пленки, кроме колец и



дуг, как и в случае «толстой» пленки, присутствовали размытые точечные рефлексы, идентифицируемые как отражения от плоскостей (0002)ZnO. На ранних стадиях роста в структуре преобладают очень мелкие кристаллиты с направлением [0001], нормальным к подложке. С увеличением толщины пленки в ней появляются крупные кристаллиты других ориентаций и постепенно полностью вытесняют мелкодисперсную составляющую.

Другая часть исследователей утверждает, что начальный этап формирования пленок ZnO характеризуется достаточно протяженной областью ( $\sim 200$  нм), содержащей хаотически ориентированные кристаллиты, пустоты и аморфные включения. Дальнейший рост сопровождается возникновением и совершенствованием текстуры [57,58].

Например, в работе [59] установлено, что области с нарушенной кристаллической структурой предшествует тонкий слой ( $h \leq 50$  нм), обладающий структурным совершенством, близким к монокристаллу ZnO. Начиная с толщины  $h > 50$  нм, развивается столбчатая, ростовая структура, сопровождаемая возникновением пустот и аморфных включений.

Анализ опубликованных работ показывает, что исследователи должного внимания не обращают на местоположение подложки в распылительной системе. Неучтенность этого параметра, как полноценного технологического параметра, как нам кажется, является основной причиной большого количества опубликованных данных об оптимальных режимах получения пленок ZnO методами ионного распыления, носящих неоднозначный и противоречивый характер.

Однако, существует огромное число экспериментальных данных о том, что зародышеобразование и рост тонких пленок при ионном распылении часто зависят от положения подложки в распылительной камере. Здесь отметим работу [60], где сравнивали конденсацию пленок арсенида галлия осаждаемых на подложки из плавленого кварца в зависимости от температуры и положения подложки в распылительной системе. Сравнивались осажденные пленки на подложках, помещенных в темное катодное пространство и в область отрицательного свечения газа. Было установлено, что на подложках находящихся в области отрицательного свечения, росли пленки с преимущественной ориентацией (111).

Во всем исследованном интервале температур подложки, вплоть до 600 °С тогда как на подложках, помещенных в темное катодное пространство до температур 400 °С, росли аморфные пленки, до температуры 510 °С отмечалась текстура (110), которая резко изменялась на текстуру (111) при дальнейшем увеличении температуры. Объяснение этого и подобных эффектов базируется на специфике катодного распыления – это, в первую очередь, наличие энергетического и углового спектров распыленных атомов, бомбардировки растущей пленки заряженными частицами плазмы и, как следствие этого, разогрев поверхности пленки.

При катодном распылении, если подложка не заземлена (или диэлектрическая), на ее поверхности при зажигании разряда накапливается отрицательный заряд [61]. Появление отрицательного заряда обусловлено высокими скоростями электронов по сравнению со скоростями ионов. Подложка окружена областью пространственного заряда, который компенсирует заряд электронов на поверхности подложки.

Исследователи обычно возникающий таким образом плавающий потенциал подложки отождествляют с подачей отрицательного смещения на подложку, при котором растущая поверхность бомбардируется положительными ионами плазмы, с энергией соответствующей потенциалу подложки (до 100 эВ и более). При объяснении наблюдаемых на опыте зависимостей структуры пленки от величины плавающего потенциала, исследователи целиком исходят из энергетических особенностей, т.е. передачи и обмена энергией, импульсами между бомбардирующими частицами и частицами на поверхности подложки. А какие-либо объяснения, основанные на степени заряжения поверхности подложки отрицательным зарядом, а не бомбардировкой подложки ионами большей или меньшей энергии, в литературе отсутствуют.

Материал подложки и состояние ее поверхности имеют исключительно важное значение, поскольку они определяют начальное зародышеобразование и процессы роста пленки на ранней стадии. Наличие преимущественной ориентации (111) золотого подслоя улучшает структуру и пьезоактивность осаждаемых на нее слоев оксида цинка [29]. С другой стороны, интенсивность дифракционного пика (0001) всегда значительно выше в пленках ZnO, напыленных на поверхность аморфной двуокиси кремния, чем

на подложки с металлическим подслоем. Поэтому на металлические электроды напыляют тонкую пленку  $\text{SiO}_2$ , благодаря которой значительно улучшается степень ориентации кристаллитов в конденсате. В работе [62], сообщается о получении высокоориентированных пленок  $\text{ZnO}$  на подложках  $\text{Ru/Si}$ . В пленках  $\text{ZnO}$ , полученных на  $\text{Ru/Si}$  присутствовал только дифракционный пик (0002), в то время как в пленках, полученных на  $\text{Ru/Si}$  кроме пика (0002) присутствовали еще пики  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$ . Интенсивность пика (0002)  $\text{ZnO}$  пленок на  $\text{Ru/Si}$  более 5 раз выше, чем интенсивность пика (0002)  $\text{ZnO}$  пленок на подложках  $\text{Al/Si}$ . Однако с точки зрения массового производства вряд ли модно отдать предпочтение технологии связанной с использованием дорогого материала рутения.

Примеси существенно влияют на процессы роста пленок. Большое количество экспериментальных данных указывает, примесь влияет на скорость зародышеобразования, размер зерна, скорость роста, ориентацию растущих кристаллитов. Для разработки воспроизводимой технологии получения высококачественных пленок оксида цинка, необходимы детальные исследования влияния легирующей примеси на их рост и свойства. Для получения высокоомных пленок  $\text{ZnO}$  их легируют либо медью, либо литием [63,64].

Легирование медью способствует росту пленки, ось текстуры которых нормальны к плоскости подложки, а в [65] авторы приводят оптимальные, по их мнению, значения концентрации лития в распыляемой мишени для получения высокоомных монокристаллических пленок оксида цинка на сапфире.

В работе [66] пленки  $\text{ZnO}$  осаждали диодным методом распыления на подложки из окисленного кремния. Пленки легировали медью в процессе их выращивания, для чего в область разряда вводили медные пластинки. Скорость роста не превышала 0,5 нм/с.

Удельное сопротивление нелегированных пленок составляло  $10 \div 100$  Ом·см. Электронограмма и микрофотографии поверхности нелегированных пленок толщиной 0,1; 0,4; 1,6 мкм приведены на рис. 1.10. Установлено, что легирование медью существенно сказывается на структуре и морфологии пленок ZnO. На рис. 1.11 даны микрофотографии реплик с поверхности легированных пленок ZnO и электронограммы на отражения этих пленок. Легирование медью пленок до 0,1 масс. % уменьшает размер зерна, улучшает степень текстурированности и повышает удельное сопротивление по сравнению с нелегированными пленками. Размер зерна в пленках возрастает при увеличении содержания Cu > 0,1 масс %; высокая ориентированность С-осей кристаллитов сохраняется при легировании до 0,5 масс % Cu, а при 0,7 масс. % Cu текстура в пленках исчезает.

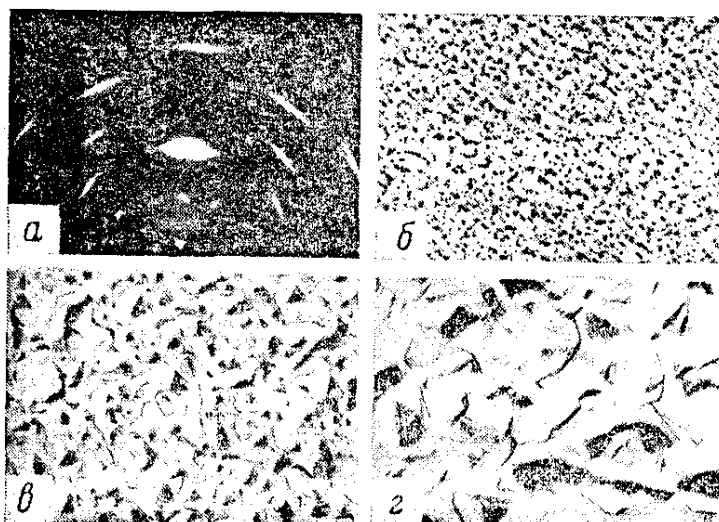


Рис. 1.10. Электронограмма на отражение (а) и микрофотографии реплик ( $\times 15000$ ) с поверхности нелегированных пленок ZnO толщиной: 0,1 (б); 0,4 (в); 1,6 (г).

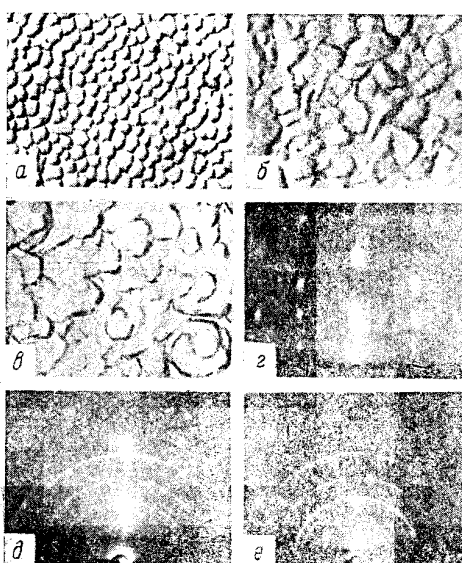


Рис. 1.11. Микрофотографии реплик ( $\times 36000$ ) с поверхности легированных пленок ZnO толщиной 1,8 мкм и электронограммы на отражение этих пленок (а, г-0,1; б, д-0,6; в, е-1,6 масс % Cu).

Большое количество публикаций последних лет по тонким пленкам ZnO посвящено изучению влияния примесей Al, Ga на рост пленок оксида цинка [67,68]. Данные исследования проводятся с целью получения прозрачных проводящих пленок ZnO для их использования в оптоэлектронике. А работы, посвященные изучению легирования пленок акцепторными примесями, с целью получения высокоомных пленок ZnO, в литературе практически отсутствуют.

Количество публикаций посвященных, получению монокристаллических пленок ZnO на монокристаллических подложках методами катодного распыления, также встречается крайне мало. В работе [69] сообщается о получении тонкого монокристаллического слоя ZnO на подложке из сапфира при медленном процессе напыления и значениях температуры подложки  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (для диодного метода распыления) и  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (для магнетронного метода). Получены слои с ориентацией (0001) и  $(11\bar{2}0)$ . Пленки ZnO с ориентацией (0001) получены на сапфировой подложке с ориентацией (0001) и  $(01\bar{1}1)$ . Для слоя ZnO с ориентацией  $(11\bar{2}0)$  требуется сапфировая подложка с ориентацией  $(01\bar{1}2)$  или  $(10\bar{1}0)$ . Скорость формирования монокристаллического ZnO очень низка и составляет  $0,027 - 0,14\text{ нм/с}$ .

Ключевыми параметрами эпитаксиального роста пленок оксида цинка при катодном распылении являются: температура подложки и скорость осаждения [70,71]. Если не обращать внимания на некоторые отличия граничных значений параметров (вероятно связанных с разницей в конструкции распылительных систем), то в этих работах отмечаются такие общие закономерности, как ухудшение структуры пленок с ростом скорости осаждения и уменьшением температуры. При низких температурах подложки на сапфире (300 °С) скорость осаждения монокристаллических слоев ZnO снижается до мало приемлемых в производстве значений (0,025 нм/с).

Удельная электропроводность и электрическая прочность являются основными электрофизическими характеристиками пьезоэлектрических пленок, влияющих на эффективность работы тонкопленочных преобразователей. Для настроенного преобразователя они составляют [72]

$$B = 10 \lg \frac{R_g}{4 R_{изл}} \left( 1 + \frac{R_{изл}}{R_{ом}} \right)^2,$$

где  $R_g$  – сопротивление генератора;  $R_{изл}$  – сопротивление излучения пьезопреобразователя;  $R_{ом}$  – омическое сопротивление преобразователя. Чтобы проводимость пленки не влияла на ход частотной характеристики преобразователя, необходимо выполнение условия  $R_{ом} \gg R_{изл}$ . Для выполнения этого условия удельное сопротивление пленки не должно быть ниже  $10^4$  Ом см. Следует только учитывать, что проводимость на СВЧ значительно больше проводимости пленок на постоянном токе.

Оксид цинка является широкозонным полупроводником n-типа проводимости. Основной механизм проводимости в нем определяется наличием собственных точечных дефектов: кислородных вакансий и междоузельного цинка, создающие донорные уровни в запрещенной зоне. Варьирование условиями легирования позволяет управлять удельным сопротивлением пьезоматериала в определенных пределах, поскольку условия осаждения определяют стехиометрию конденсата. Другим существенным фактором, влияющим на электропроводность пленок, является рассеяние носителей заряда на границах [73,74].

Ясно, что физические, структурные и электрические свойства областей границ зерен также будут изменяться с изменением технологических параметров процесса. Так, например, следует

ожидать, что межкристаллитные границы в пленках с кристаллитами больших размеров будут отличаться от границ в мелкокристаллитных пленках, с изменением степени преимущественной кристаллизации кристаллитов будет меняться толщина межкристаллитных границ. При легировании пленок различными примесями ситуация усложнится еще и тем, что межкристаллитные границы являются стоком для различных примесей. Вполне возможна ситуация, когда доминирующую роль в механизме электропроводности будут играть межкристаллитные границы, а не внутрикристаллитные свойства материала. Поэтому данный фактор, является наименее контролируемым и, вероятно, хуже всего понимаемым исследователями.

Удельное сопротивление плёнок ZnO, получаемые катодным распылением не превышает 100 Ом ·см. [29]. Чтобы сделать низкоомные плёнки, пригодные к использованию в качестве пьезоактивного слоя, применяют термообработку в различных средах и легированные. Отжиг плёнок ZnO на воздухе включает в себя фактически два процесса, влияющих на проводимость: окисления и собственно отжиг. Для разделения этих процессов выполняют сравнительные исследования удельного сопротивления плёнок, отожжённых на воздухе, в вакууме и в инертной среде. Выяснено, что отжиг плёнок в вакууме ( $p \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  Па) и в спектрально чистом гелии при 450 °С, в течение 7 часов незначительно изменяет удельное сопротивление плёнок. Отжиг при тех же условиях в азоте технической чистоты, содержащем 1% кислорода, ведёт к росту удельного сопротивления на 4–5 порядков. На этом основании сделано заключение, что изменения удельного сопротивления вызвано в основном изменением состава плёнок. Здесь вообще исключается, какое-либо влияние на проводимость, связанную с изменениями свойств межкристаллитных границ в процессе термообработки.

Повышения удельного сопротивления плёнок оксида цинка добиваются также легированием их медью и литием. Эти изменения в удельном сопротивлении объясняются созданием акцепторных уровней в ZnO при введении этих примесей.

Процесс легирования проводят во время или после осаждения. Для этого на поверхность уже отожжённой на воздухе плёнки ZnO осаждают в вакууме тонкую плёнку меди (10нм) и проводят диффузионный отжиг на воздухе в том режиме, что и отжиг

нелегированной плёнки. После легирования удельное сопротивление плёнок при комнатной температуре оказывается на три порядка выше, чем у нелегированных. В упоминавшейся выше работе [66] плёнки ZnO легировали медью в процессе их выращивания, для чего в область разряда вводили медные пластинки.

Побочные явления, сопровождающие термообработку, значительно снижают её ценность. Очевидно, что наилучшим решением проблемы получения качественных плёнок является разработка технологии, обеспечивающей формирование высокоомных плёнок в процессе их роста.

Пробивная напряжённость поля для плёнок оксида цинка, полученных ионным распылением, изменяется в диапазоне  $6 \cdot 10^6 \div 5 \cdot 10^7$  В/см [75].

Коэффициент электромеханической связи  $K$  является основной характеристикой для разработчиков акустоэлектронной аппаратуры. Наиболее распространенный метод определения  $K$  основан на измерении частотной зависимости полной проводимости пьезопреобразователя на основе исследуемой плёнки. Коэффициент электромеханической связи можно вычислить по формуле

$$K^2 \approx \Pi G_a X_c / A,$$

где  $G_a$  - проводимость в условиях антирезонанса, отсчитанная от фазовой проводимости;  $X_c$  - ёмкостное сопротивление пьезопреобразователя на антирезонансной частоте;  $A$  - отношение акустических импедансов материалов плёнки и звукопровода.

Данные о влиянии технологических параметров процесса осаждения непосредственно на пьезоактивность плёночных материалов содержатся в [52,76]. Авторы [76] исследовали пьезоактивность текстурированных плёнок оксида цинка с ориентацией (0001), полученных высокочастотным распылением в диодной системе. Для сравнения качества плёнок осаждённых при различных режимах, проводят измерения характеристик пьезопреобразователей объёмных волн на их основе. Зависимость вносимых потерь преобразователя от скорости осаждения, температуры подложки и содержания кислорода в плазме разряда дана на рис. 1.12 и 1.13. Установлено, что наблюдаемое снижение потерь преобразования с увеличением скорости осаждения до 0,2 нм/с вызвано сопутствующим повышением степени ориентации



кристаллитов. Если скорость осаждения плёнок превышает 0,2 нм/с, потери резко возрастают.

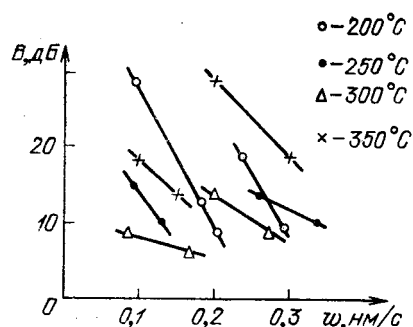


Рис. 1.12. Зависимость потерь на преобразование В в пленках ZnO от скорости их роста  $w$  и температуры подложки  $T_{п}$ .

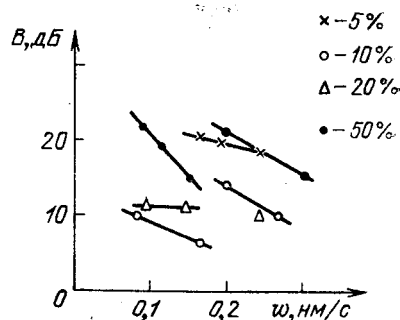


Рис. 1.13. Зависимость потерь на преобразование В в пленках ZnO от скорости их осаждения  $w$  и содержания кислорода в плазме разряда.

Электроннографические исследования показали, что такое повышение потерь объясняется наличием в плёнках наряду с кристаллитами основной ориентации кристаллитов с ориентацией (10 $\bar{1}$ 0). Ход зависимости потерь от состава аргоново – кислородной плазмы на рис. 1.13. определяется двумя факторами. С увеличением содержания кислорода от 5 до 10% потери уменьшаются, что связано с повышением удельного сопротивления пленок. Дальнейшее увеличение доли кислорода от 10 до 50% вызывает рост потерь, вероятно из-за повышения избыточного кислорода в решетке оксида цинка.

Эксперимент, устанавливающий корреляцию пьезосвойств и степень структурного совершенства пленок оксида цинка, описан в [77]. Угол разориентации кристаллитов определяли методом электронографии, а коэффициент электромеханической связи пленок – анализом характеристик преобразователей объемных волн на их основе.

Высокая степень преимущественной ориентации кристаллитов является необходимым, но не достаточным условием для пьезоактивности пленок. В ряде случаев высокоориентированные пленки характеризуются значительными потерями на преобразование. Это anomalous ухудшение пьезоактивности объясняется тем, что отдельные кристаллиты в пленках имеют

противоположное направление полярной оси С. Коэффициент электромеханической связи пленок, со значительной долей инвертированных кристаллитов, близок к нулю. Причины, вызывающие антипараллельное двойникование кристаллитов, различны и чаще всего связаны с состоянием поверхности подложки, и возможным попаданием углерода на растущую поверхность ZnO.

## 1.5 Постановка задачи

Из приведенных в литературе данных, относительно технологии получения пленок ZnO методами катодного напыления, следует:

1. Оптимальная температура подложки высокоориентированного роста пленок ZnO зависит от условий напыления и у разных авторов меняется в широких пределах,  $T_{\text{п}} = 200 - 500$  °C.

2. Совершенство структуры пленок ZnO ухудшается с ростом скорости осаждения. Максимальная скорость осаждения в магнетронной системе распыления не превышает 2,5 нм/с для текстурированных пленок и 0,3 нм/с – для эпитаксиальных.

3. При выборе оптимальной технологии получения высокоориентированных пленок ZnO вне поля зрения исследователей оказался такой технологический параметр как местоположение подложки в распылительной системе относительно катода. Отсутствие должного внимания на этот фактор, на наш взгляд, является основной причиной наличия «многочисленных» оптимальных режимов получения пленок ZnO, полученных разными авторами. Опубликованные данные об оптимальных режимах получения пленок ZnO носят неоднозначный и противоречивый характер.

4. Несмотря на обширное число публикаций последних лет, как нам кажется, влиянию примесей на рост пленок оксида цинка с целью получения высокоомных пленок, должного внимания не уделено.

Материал подложки и состояние ее поверхности имеют, исключительно важное значение для высокоориентированного роста пленок, поскольку они определяют стадии начального зародышеобразования и процессы роста пленки.

5.

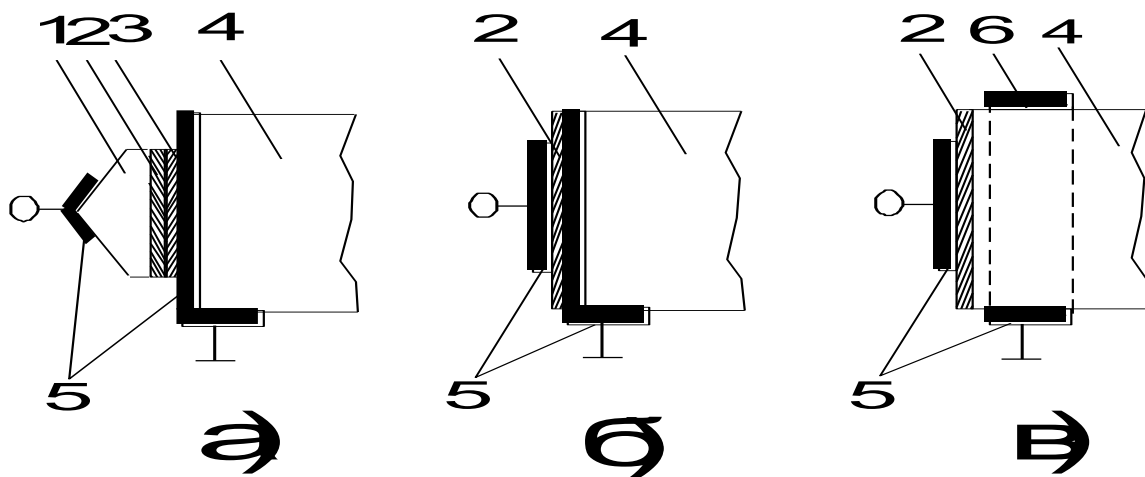


Рис. 1.14. Типы пьезополупроводниковых преобразователей объемных волн. 1-тыльная нагрузка; 2-преобразующий слой; 3- промежуточный слой; 4- звукопровод; 5- электроды; 6- кольцевой электрод.

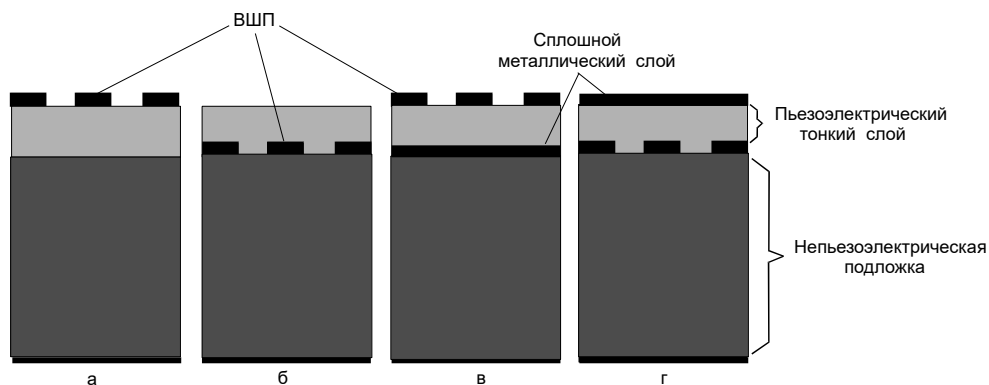


Рис. 1.15. Четыре варианта встречно-штыревых преобразователей (ВШП) на не пьезоэлектрической подложке с пьезоэлектрическим тонким слоем.

На рис.1.14 и 1.15 приведены возможные конструкции пьезополупроводниковых преобразователей на объемных и поверхностных акустических волнах. В производстве элементов на поверхностных акустических волнах (ПАВ) существуют четыре варианта создания встречно–штыревых преобразователей (ВШП) при использовании не пьезоэлектрических подложек (рис. 1.15). В первом случае на подложку наносят тонкий пьезоэлектрический слой, а на него систему электродов (образующих ВШП) для возбуждения или

детектирования ПАВ. Во втором случае систему электродов формируют непосредственно на не пьезоэлектрической подложке, а затем уже создают тонкий пьезоэлектрический слой. В третьем варианте на не пьезоэлектрическую подложку наносят сплошной тонкий слой металла, затем тонкий пьезоэлектрический слой и, наконец, систему электродов. Четвертый вариант подобен предыдущему, только последовательность другая, а именно: сплошной тонкий металлический слой и система электродов меняются местами.

Из вышесказанного следует, что исходным состоянием структуры поверхности подложки, может быть: монокристаллическое, аморфное, поликристаллическое (рис. 1.14 (а, б, в), рис.1.15 (а, в)) или смешанное (рис. 1.15 (б, г))

Основной целью настоящей работы является разработка технологии получения высокоориентированных высокоомных пленок ZnO на указанных выше типах подложек методом магнетронного распыления на постоянном и пульсирующем токе, исследование электрических и акустических свойств полученных пленок.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Техника получения пленок ZnO магнетронным методом

Для повышения эффективности ионизации рабочего газа и создания над поверхностью катода-мишени области плотной плазмы, используется метод магнетронного распыления, который основан на использовании скрещенного магнитного и электрического полей.

Механизм магнетронного распыления характеризуется сложным движением электронов в зоне разряда, который, в общем случае, можно разделить на четыре компоненты [78]:

- гелиообразное движение электронов вдоль линий магнитного поля, которое является результатом их вращения вокруг вектора  $\vec{B}$  и одновременного перемещения вдоль поля;

- отражение от катода ("зеркальный эффект"), вследствие наличия на нем отрицательного потенциала и градиента магнитного поля. В результате этого эффекта электроны отражаются в одну и другую стороны между точками, где линии поля проходят через поверхность катода;

- $\vec{E} \times \vec{B}$ - дрейф электронов, обусловленный действием на них силы Лоренца в прикатодном пространстве (поля  $\vec{E}$  и  $\vec{B}$  перпендикулярны друг другу), которое заставляет электроны двигаться параллельно катоду в направлении, перпендикулярном обоим полям;

- анодный дрейф, представляющий перемещение электронов по направлению к аноду, который, в конечном счете, является коллектором низкоэнергетических электронов.

В магнетронной распылительной системе (МРС) неоднородными являются как электрическое, так и магнитное поля, поэтому в плазме разряда существуют все перечисленные компоненты движений электронов.

Выбытие из катода ионной бомбардировкой электроны ускоряются в области темного катодного пространства и с большими энергиями входят в область плазмы, где перемещаясь по сложным траекториям в области магнитной ловушки, совершают многократные столкновения с атомами рабочего газа. В магнитной

ловушке электроны циклируют до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений, в результате которых электрон теряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона расходуется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости распыления, а следовательно, и скорости осаждения пленок.

В районе полюсных наконечников, где линии магнитного поля практически перпендикулярны поверхности катода, электроны движутся параллельно электрическому полю. Они могут ускоряться в темном катодном пространстве до значительных энергий (~500 эВ) и, не испытывая столкновений с атомами рабочего газа, бомбардировать подложку, что может привести к его нагреву, если подложка находится на близком расстоянии от катода.

Траектории движения ионов также несколько изменяются под действием магнитного поля, но, в вследствие большой массы ионов радиус их вращения больше, чем у электронов, и практически они входят в катодное пространство нормально к поверхности катода.

Помимо увеличения скорости распыления МРС обладает рядом специфических свойств, основными из которых являются снижение рабочего давления и бомбардировка подложки высокоэнергетическими электронами.

В МРС магнитное поле увеличивает траекторию электронов, а следовательно, возрастает и число столкновений с атомами рабочего газа, что эквивалентно увеличению давления газа. Эквивалентное давление, обусловленное наличием магнитного поля, можно вычислить по формуле

$$p_э = p_0[1 + w_e \tau_e]^{1/2},$$

где  $p_0$  - рабочее давление при отсутствии магнитного поля;  $w_e$  - циклотронная частота электрона;  $\tau_e$  - время между столкновениями электрона с атомами рабочего газа. Из формулы видно, что влияние магнитного поля становится эффективным при  $w_e \tau_e \gg 1$ . Типичные значения магнитного поля у поверхности мишени в МРС составляют 0,01-0,1 Тл, а диапазон соответствующих значений давления в системе  $10^{-3}$ -0,1 Па.

Различной конструкции магнетроны имеют неодинаковую форму области разряда, и как вследствие, различную форму эрозии мишени. В нашей работе используется планарный магнетрон с тороидальной формой разряда. Конструкция такого магнетрона приведена на рис. 2.1, где 1- плита установки, 2- магнитопровод, 3- кольцевые ферритовые магниты, 4- крышка из латуни, 5- уплотнение из фторопласта, 6- изолирующая шайба, 7- металлическая шайба, 8- гайка, 9 и 10 - трубки ввода и вывода воды для охлаждения магнетрона.

Взаимное расположение основных деталей МРС дано на рис. 2.2, где 1- печь для подложек резистивного нагрева, 2- заслонка, 3- кольцевой анод из алюминия, 4- экран из алюминия, 5- магнетрон, 6- мишень, 7- плита установки.

При работе корпус установки всегда находится под потенциалом земли. В качестве источника питания использовался БП-100 с регулировкой входного напряжения. Напуск и регулирование давления рабочего газа ( $Ar:O_2=7:3$ ) осуществлялся с помощью игольчатого натекателя. Нагрев подложки до соответствующей температуры обеспечивался резистивным нагревателем, а температура подложки контролировалась хромель-алюмелевой термопарой.

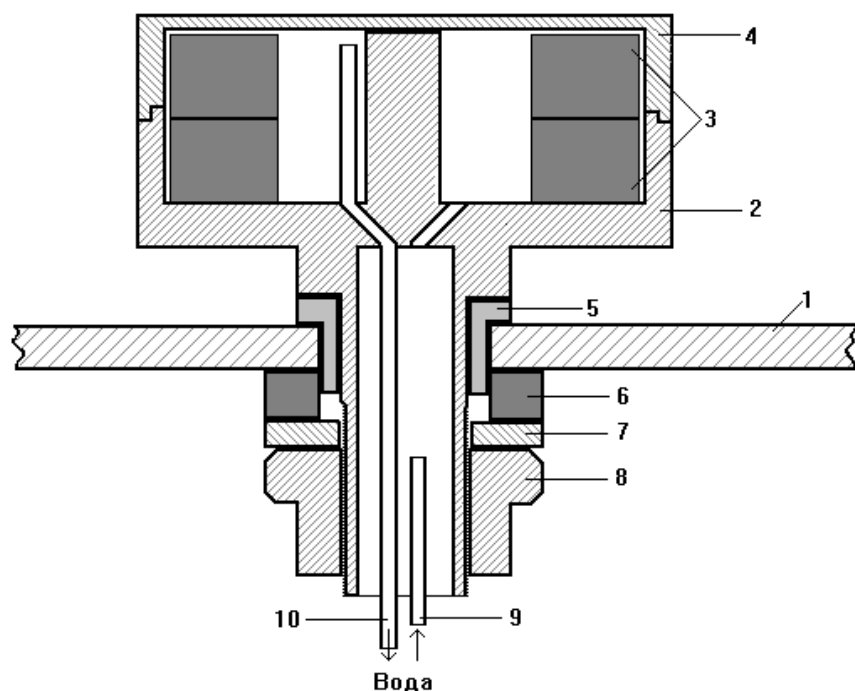


Рис. 2.1. Конструкция магнетронного катода.

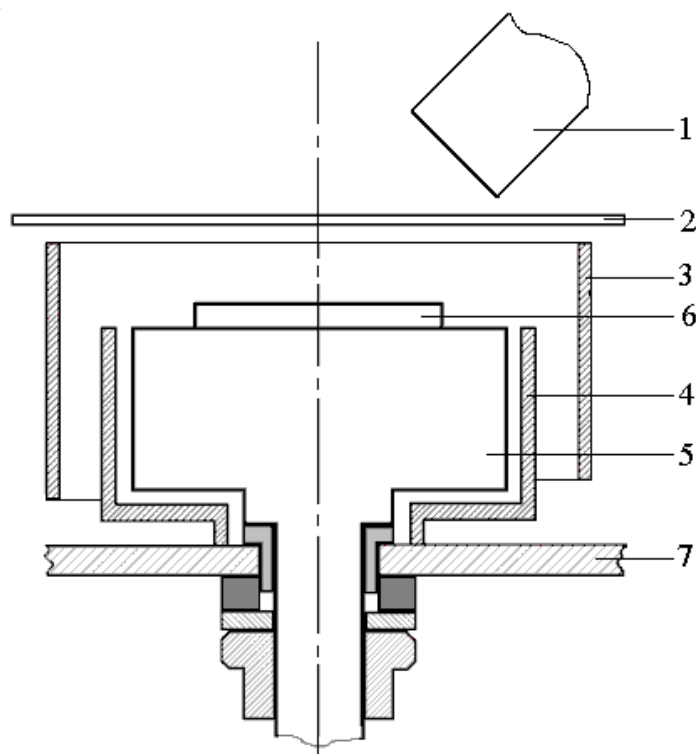


Рис. 2.2. Взаимное расположение основных частей магнетронной системы.

Перед каждым распылением рабочая камера установки откачивалась до давления  $\sim 10^{-3}$  Па. После прогрева подложки и подачи в камеру рабочего газа к мишени прилагалось напряжение 300-500 В и в камере зажигался разряд. Максимальная длительность рабочего цикла составляла 1 ч. При этом параметры разряда оставались стабильными.

Типичные условия осаждения пленок магнетронным методом приведены в таблице 2.1.

Табл.2.1

1. Остаточное давление газов в системе, Па	$10^{-3}$
2. Рабочий газ	O <sub>2</sub>
3. Давление рабочего газа, Па	13,3-0,13
4. Ток разряда, мА	60-450
5. Расстояние мишень- подложка, мм	25-35
6. Угол наклона печи подложек, град.	45
7. Скорость осаждения, нм/с	0,9-6
8. Температура подложки, °С	50-800



Вольт-амперные характеристики (ВАХ) разряда при разных давлениях приведены на рис. 2.3. Существенное влияние на ВАХ оказывает величина рабочего давления и геометрия системы. С уменьшением давления ВАХ сдвигаются в область больших рабочих напряжений и приближаются к линейной зависимости.

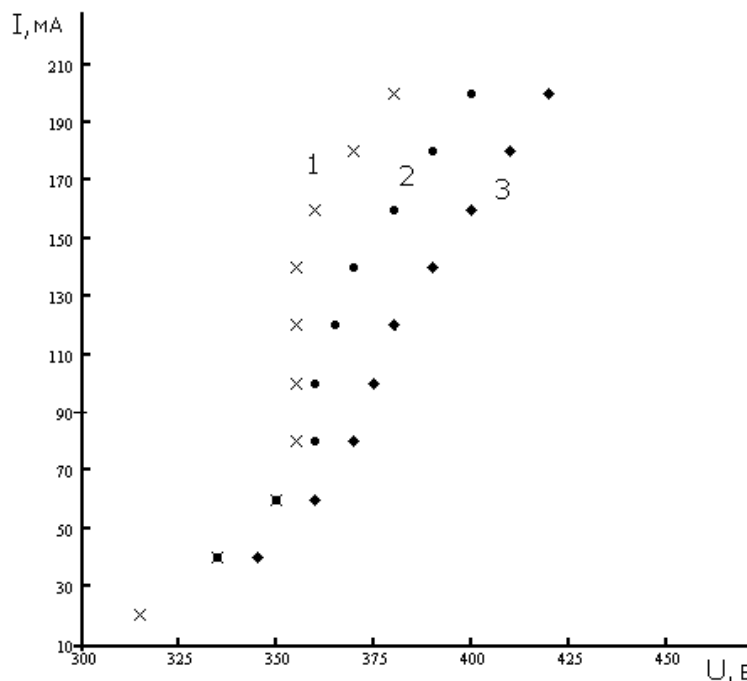


Рис.2.3. ВАХ разряда при различных давлениях в чистом кислороде: 1-  $p=6$  Па, 2-  $p=2,40$  Па, 3-  $p=0,24$  Па.

Наши исследования показали, что на ВАХ также оказывает влияние и степень эрозии мишени. Сравнение ВАХ с новой и отработанной (эродированной) мишенью показало, что эрозия приводит к сдвигу ВАХ в область меньших рабочих напряжений, причем этот сдвиг растет с увеличением рабочего давления. Это объясняется с тем, что по мере распыления мишени зона разряда переходит в область более сильного магнитного поля и также улучшаются условия локализации плазмы из-за образования своеобразного полого катода.

Скорость осаждения  $v$  материала на подложке пропорциональна скорости распыления катода. В общем случае величина скорости осаждения выражается соотношением

$$v = c\gamma I,$$

где  $c$ - экспериментальная константа, которая сильно зависит от взаимного расположения частей системы,  $I$ - ионный ток,  $\gamma$ - коэффициент распыления.

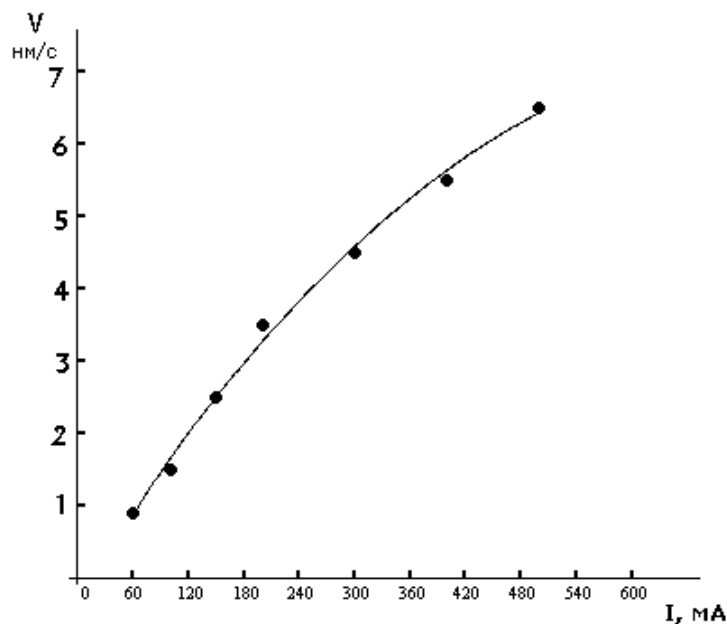


Рис. 2.4. Зависимость скорости роста пленок ZnO от плотности разрядного тока.

В экспериментальных исследованиях [79] наблюдается уменьшение коэффициента распыления материалов, когда давление рабочего газа превышает 1,33 Па, что связано с увеличением вероятности возвращения распыленных атомов на мишень в результате процессов обратной диффузии и обратного рассеяния (отражения).

Исследования зависимости скорости роста от температуры подложки при фиксированных других параметрах показали, что скорость осаждения не зависит от температуры подложки в интервале температур  $T=50-800$  °С. Экспериментальная зависимость скорости роста от разрядного тока, полученная при распылении ZnO керамики дана на рис. 2.4. Такая зависимость позволяет оценить толщину очень тонких пленок по продолжительности процесса осаждения.

Многие исследователи распыление ZnO проводят в газовой смеси аргон-кислород. Коэффициент распыления ZnO ионами аргона равен 2,9. Удельное сопротивление пленок ZnO, полученных в чистом

аргоне, оказывается достаточно низким ( $\rho < 10^3$  Ом·см). Сопротивление пленок увеличивается по мере разбавления аргона кислородом, и при 60-70 % кислорода наблюдается насыщение проводимости. При таком разбавлении аргона кислородом коэффициент распыления значительно уменьшается. Хотя в чистом кислороде коэффициент распыления ZnO ( $\gamma=0,9$ ) меньше, но остается практически в приемлемых пределах. При практическом осуществлении метода с разбавленным аргоном добавляется дополнительная работа. Поэтому, в нашей работе, в качестве рабочего газа использовался чистый кислород.

Диэлектрические, тонкие пленки наносили реактивным (в среде кислорода) магнетронным распылением соответствующих металлов, а металлические слои – магнетронным распылением металлических мишеней в атмосфере аргона. В случае нанесения этих слоев непосредственно на поверхность пленки ZnO, распыление проводилось при больших рабочих давлениях с целью термализации распыляемых частиц. Необходимость в этом обусловлено возможным обеднением приповерхностного слоя ZnO атомами кислорода в результате бомбардировки поверхности распыленными частицами на начальном этапе осаждения на нее диэлектрической или металлической пленки.

Толщину пленки измеряли по интерференционному сдвигу лучей, отраженных от верхней и нижней ее плоскостей, с помощью микроскопа МИИ-4. Показатель преломления ZnO равен 2.0, поэтому в системах стекло-ZnO,  $Al_2O_3$ -ZnO,  $SiO_2$ -ZnO наблюдается интенсивное отражение от границы раздела пленки с подложкой.

## 2.2 Подготовка подложек и изготовления мишеней ZnO

Состояние подложки и ее чистота имеют исключительно важное значение, поскольку они определяют зародышеобразование и процессы роста пленки на начальной стадии. В качестве подложек в работе мы использовали высокотемпературное стекло, плавленый кварц, термически окисленный кремний, поликор, ситалл,  $Al_2O_3$  ориентации (0001) и  $(11\bar{2}0)$ .

Подложки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют форму в виде шайб, пластин. Они вырезаются из монокристаллических слитков после определения ориентации. Для удаления дефектов и доведения пластин до нужной толщины применяются шлифовки различными абразивными составами. Шлифовка создает матовую поверхность. С помощью механической обработки мелкозернистым составом (алмазной пастой) поверхность подложек полируют. Стадия полировки была исходным состоянием поверхности подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемых нами в работе.

Известно, что механическое воздействие абразива приводит к порче поверхности, т.е. к появлению нарушенного слоя, который может быть удален различными способами. Мы использовали высокотемпературный вакуумный отжиг, при котором нарушенный приповерхностный слой восстанавливается до монокристаллического состояния. Для этого подложки отжигали в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па при  $T=1200-1400$  °С в течении 1-2 часа в молибденовых печах сопротивления с вкладышами из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Степень восстановления монокристаллической структуры поверхности подложек контролировали с помощью электронографического метода.

Для очистки подложек от органической грязи использовали растворители: изопропиловый спирт, ацетон,  $\text{CCl}_4$ . Хорошие результаты дает также кипячение подложек в растворе "Каро" ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 3:1), однако процесс необходимо проводить с соблюдением строгих мер техники безопасности.

Очистку от неорганической грязи проводили кипячением подложек в "царской водке" ( $\text{HNO}_3$ : $\text{HCl}$ =1:3). После каждой очистки подложки тщательно промывались в дистиллированной воде. Степень чистоты контролировали по характеру смачиваемости подложек водяной пленкой.

В целях получения пленок оксида цинка, можно применить и распыление металлического цинка высокой чистоты в реактивной среде (смесь газов  $\text{Ar}:\text{O}_2$  в пределах их отношения от 1 до 2,5). При этом возникает необходимость в исключении попадания в систему паров воды и органических соединений. В разряде пары воды и масла разлагаются на их компоненты: водород, углерод.

Водород способствует уменьшению удельного сопротивления растущих пленок, а присутствие углерода на растущей поверхности

стимулирует формирование в ZnO антипараллельных двойников типа Zn – O – Zn – O – C – O – Zn – O – Zn - - .

Следующей особенностью применения цинковой мишени является существование предельной токовой нагрузки. Если ее изготовить в виде пластины толщиной 4 мм и диаметром до 6 см и обеспечить надежный тепловой контакт с магнетронным катодом, охлаждаемым проточной водой с температурой до 20<sup>0</sup> С, то ионный ток разряда на мишени не должен превышать 140 мА. В противном случае распыляемая поверхность цинка нагреется выше 344<sup>0</sup> С. При такой температуре цинк в вакууме с давлением меньше 1,33 Па возгоняется неконтролируемым образом.

Таким образом, металлический цинк в распылительных системах не может быть использован в качестве мишени для получения пленок ZnO с большой скоростью осаждения.

В целях увеличения скорости роста и создания, более контролируемых условий в процессе получения пленок ZnO применяют мишень в виде керамики оксида цинка. По старой методике к измельченному ZnO было принято добавлять органическую связку, а затем полученную массу формировать в диски при давлении больше 1 кПа. Такие диски принято было отжигать на воздухе при температуре 1300 – 1400<sup>0</sup> С, в течение 2 часов [29]. Однако, изучение состава пленок ZnO, полученных распылением таких мишеней, и эффективности преобразования ими электромагнитной энергии в энергию гиперзвука, показывают о наличии в них углерода, увеличивающего их проводимость, снижающего потери на преобразование энергии. Основной причиной возрастания потерь на преобразование энергии в пленках ZnO, полученных с примесью углерода, является формирование в них в процессе роста антипараллельных двойников.

Лучшим исходным материалом для изготовления ZnO мишеней является его порошок марки ОСЧ, производимый заводом «Красный химик». Используемую часть его можно выдержать в парах воды в пределах нескольких минут, а затем эту массу поместить в соответствующую пресс форму и выдержать под давлением 4 – 5кг/см<sup>2</sup> в пределах 2 – 3 минут.

Практика показала, что для получения качественных мишеней из ZnO нет необходимости в дополнительном повторном отжиге мишеней с добавлением органической связки. В нашей работе, для

изготовления мишеней из ZnO, использовался порошок оксида цинка, марки ОСЧ. Насыпанный в пресс форму порошок, после предварительного уплотнения, подвергали прессовке под давлением 4-5 кГ/см<sup>2</sup>. Чертеж пресс формы приведен на рис. 2.5. Все детали изготовлены из нержавеющей стали и имеют следующее назначение: 1- основание пресс формы, 2- поршневая деталь, 3- цилиндр, 4- цилиндр для извлечения таблетки ZnO из прессформы, 5- таблетка ZnO. Внутренний диаметр цилиндра 3 определяется с учетом размера зоны эрозии и усадки таблетки после спекания. Все детали являются деталями вращения и вставляются друг в друга без особых физических усилий. Для предотвращения прилипания порошка к деталям 1, 2 и 3 между порошком и деталями 1 и 2 кладут пластины из слюды, а внутренняя поверхность детали 3 тщательно полируется.

Для извлечения таблетки из прессформы ее переворачивают, на цилиндр 3 опускают деталь 4 и подвергают вертикальному усилию с помощью того же пресса. Затем осторожно убирают деталь 1 и таблетку переносят на кварцевую шайбу. Аналогичную кварцевую шайбу в качестве небольшого груза кладут наверх таблетки. В таком виде прессованную таблетку ZnO переносят в муфельную печь для спекания. Температура отжига 1000 °С – 1200 °С, продолжительность отжига после достижения рабочей температуры 15-20 и 20-25 часов для нелегированных и легированных мишеней, соответственно. Скорость нагревания (охлаждения), определяемая временем установления температуры печи (1000 –1200) °С с момента включения (выключения) печи равнялась 30 °С/мин. При спекании таблеток ZnO с разными примесями наблюдается химическое взаимодействие материалов таблетки с кварцевой шайбой. Для предотвращения такого взаимодействия между таблеткой и кварцевой шайбой с обеих сторон мы ставили пластинки из поликристаллического корунда (поликора).

Мишени не должны быть тоньше 2 мм и не толще 6 мм. Малой толщины мишени приходится часто менять, а у поверхности мишени большой толщины наблюдается разряд слабой плазмы (на сравнительно больших расстояниях от катода величина индукции магнитного поля меньше). Свежего изготовления мишени ZnO нуждаются в предварительной тренировке. Нетренированная мишень ZnO при больших нагрузках разрушается. Тренировка мишени заключается в зажигании разряда при токе 60 мА. По истечении

каждых 20 минут необходимо повысить ток разряда на 40 мА. Эту процедуру повторяют до достижения рабочего тока 200-240 мА.

### 2.3 Методика определения ориентации и совершенства структуры пленок ZnO

Для определения структурного совершенства текстурированных пленок и определения ориентации эпитаксиальных пленок ZnO в работе был использован метод дифракции быстрых электронов. Для калибровки электронографа в качестве образцового вещества использовали хлористый аммоний ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), электронограмма на просвет, от которой дана на рис. 2.6. Интенсивности отражения и соответствующие им межплоскостные расстояния взяты из [80]. Рассчитанная по значениям диаметров рефлексов и соответствующим межплоскостным расстояниям постоянная прибора равна  $C = 2\lambda L = 62,21 \text{ мм} \cdot \text{Å}$  ( $\lambda$ - длина волны электронов, L- расстояние от образца до фотопластинки).

При работе с высокоомными пленками наблюдалось размытые дифракционных картин из-за заряжения поверхности пленок электронным зарядом. Для снятия заряда использовали малую электронную пушку электронографа.

Методика индцирования электронограмм различных веществ, структура которых известна, наблюдение тяжей дифракционных рефлексов подробно описана в [81-83]. Значения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  для ZnO взяты из [80].

Омические контакты к образцам ZnO наносили термическим напылением индия в вакууме через соответствующую маску, а при необходимости (для механической прочности контакта) поверх слоя индия методом ионного распыления осаждали нихром. Технологические особенности нанесения омических контактов к образцам ZnO подробно описаны в наших работах [84,85]. Омичность контактов контролировали характернографом TR-4805, сопротивление пленок измеряли мегомметром МОМ-3 и универсальным вольтметром-электрометром В7-30.

## 2.4 Электрические свойства пленок оксида цинка

Согласно полученным результатам эксперимента приходим к выводу, что от условий получения зависят не только состав и структурное совершенство образцов ZnO, но и их электрические параметры, такие как: электропроводность, концентрация электронов, а также их подвижность. Эти параметры определялись измерением электропроводности и эффекта Холла в полученных образцах компенсационным методом.

Механической обработкой придавали требуемую форму кристаллам, а пленки и слои выращивали применением масок соответствующей формы из пластин  $Al_2O_3$ . Измерительная установка, схема которой приведена на рис.2.7, была собрана на основе потенциометра Р363–2.

В качестве контактов к образцам нами использовались электроды из индия или сплава In-Ga. Сплавные контакты применялись при измерении образцов с температурой меньше 300 К. Контакты из индия наносились через маску вакуумным напылением и покрывались пленкой металла (Pt, Au, Ag), а затем осуществлялось их вплавление в образец при 300 – 350 К в течение 10 – 15 минут. Сопротивление контактов проверялось с помощью характериографа TR – 4805.

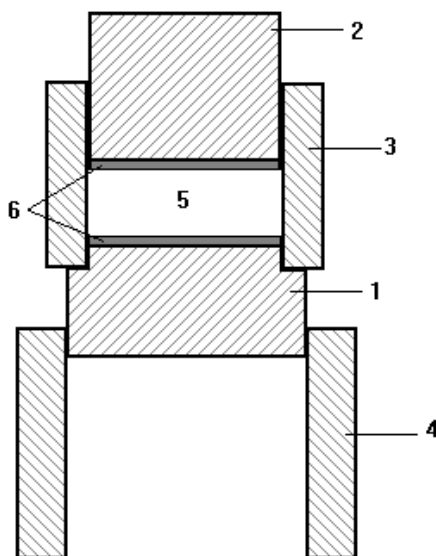


Рис. 2.5. Чертеж прессформы для прессования таблеток ZnO.



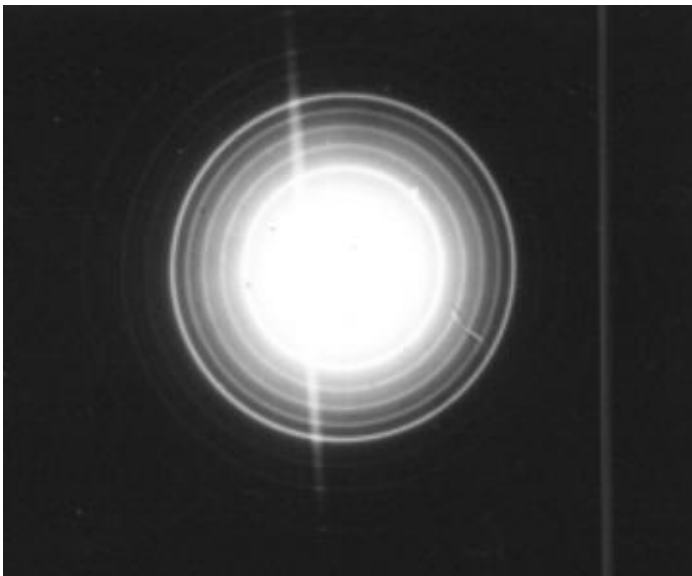


Рис.2.6. Электронограмма на просвет от хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), используемая для калибровки электронографа.

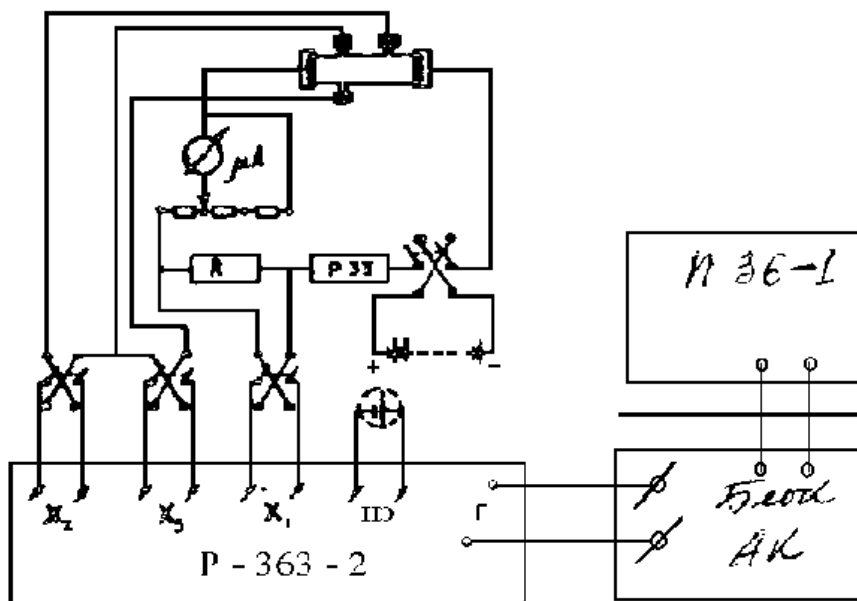


Рис.2.7. Схема установки измерения электрических параметров образцов.

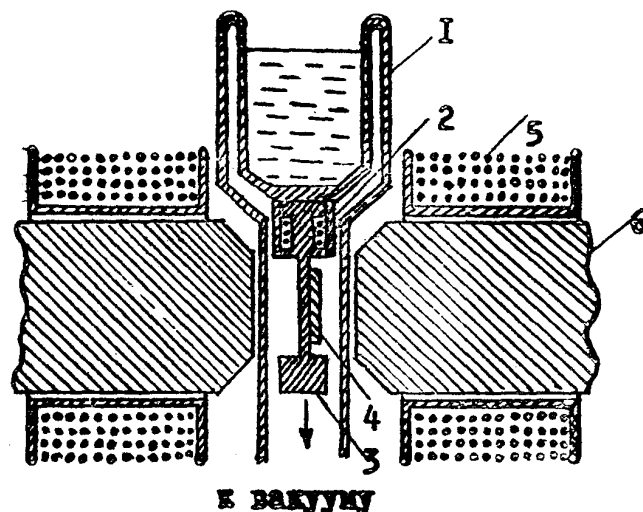


Рис.2.8. Установка для изучения температурной зависимости электрических параметров образцов.

ЭДС Холла измерялись в магнитном поле напряженностью  $H = 10^3$  Эрстед, которое создавалось электромагнитом на постоянном токе.

Измерение падения напряжения между контактами в процессе определения электропроводности образцов проводились в двух направлениях тока, измерение ЭДС Холла также в двух направлениях как электрического, так и магнитного полей. Это давало возможность исключить потенциал поля, обусловленной низкопотенциальностью контактов, и свести к минимуму ошибку измерений.

Для расчета электрических параметров по измеренным значениям разности потенциалов  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  были использованы следующие соотношения:

$$R_x = 10^8 \cdot R(x_3 t / x_1 H) \quad (\text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-2});$$

$$\rho = 1/\nu = R(x_2 t b / x_1 l), \quad (\text{Ом} \cdot \text{см});$$

$$\mu = 10^8 (x_3 l / x_1 H b), \quad (\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1});$$

$$n = r/R_x e, \quad (\text{см}^{-3}).$$

В этих соотношениях приняты следующие обозначения:

$x_1$  – падение напряжения на образцовом сопротивлении  $R$ ;

$x_2$  - падение напряжения между контактами для измерения электропроводности;

$x_3$  – ЭДС между холловскими контактами;  
 $l$  – расстояние между контактами для измерения электропроводности в сантиметрах;  
 $b$  – ширина образца в сантиметрах;  
 $t$  – толщина образца в сантиметрах;  
 $R_x$  – постоянная Холла;  
 $\mu$  – подвижность электронов;  
 $n$  – концентрация электронов;  
 $e$  – величина заряда электрона в Кулонах;  
 $R$  – величина эталонного сопротивления в Омах;  
 $r$  – фактор коэффициента Холла, определяющий характер рассеяния электронов в образце. Значение  $r$  в работе принимали равным единице.

Автор работы [86] при вычислении параметров небольших кристаллов ZnO величину фактора коэффициента Холла принял равной 1,9 (в ZnO преобладает ионный тип связи – 62% [87]), в процессе выполнения технологических работ значение этой величины нами было принято равным единице. На этом основании у исследователей сложилось мнение, о том, что не могут быть получены образцы ZnO с подвижностью электронов при 300 К больше  $180 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а в диапазоне температур 100–110 К –  $640 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Однако это мнение ошибочно, т.к. при определенных условиях осуществления окислительно-восстановительной реакции без особых усилий можно получить легированные цинком и водородом эпитаксиальные слои (толщиной более 2 мкм) и кристаллы ZnO, в которых подвижность электронов при 300 К равна  $(180-270) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а при 100–110 К  $\sim (1000-1300) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

Измерение температурной зависимости электрических параметров образцов проводилось на установке (рис.2.8) в вакууме  $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$  Па. Подложки с пленкой размещались на специальном держателе. В целях обеспечения надежного теплового контакта между образцом и держателем применялась высоковакуумная силиконовая смазка. Образцы для измерения включались в электрическую цепь с помощью пружинящих контактов из барированной бронзы с платиновыми наконечниками. При помощи двух термпар измерялась температура образцов, которые размещались в держателе таким образом, чтобы они были уложены в капельки индия на обоих концах образца. Если процесс осаждения

проводится при постоянной температуре подложки и увеличении величины парциального давления паров воды в системе от 0 до 14 %, то в результате этого в пленках ZnO подвижность электронов увеличивается до  $160 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а концентрация их уменьшается. Численное значение концентрации электронов, измеряемое при комнатной температуре, определяется температурой осаждения. Так, например, в пленках ZnO полученных при  $\eta = 4 \%$  и  $N/x = 13,5 \%$  и температуре подложки  $T = 550 \text{ }^\circ\text{С}$ , концентрация электронов изменялась в пределах  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При тех же условиях, когда температуру подложки увеличивали до 890 К, холловская концентрация электронов оказывалась равной  $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При комнатной температуре ( $T=300 \text{ К}$ ) подвижность электронов равнялась  $90 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , их концентрация –  $6,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , и они обладали удельным сопротивлением  $\rho=1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Длительный отжиг пленок на воздухе в интервале температур от 920-1170 К сопровождался увеличением их удельного сопротивления до  $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

### ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ZNO НА АМОРФНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Как отмечалось в главе 1, получению ориентированных пленок оксида цинка на аморфных подложках посвящено много работ и их конечной целью являлось получение высокоориентированных высокоомных пленок ZnO для их применения в акусто - и оптоэлектронике. Как правило, для определения оптимальных условий роста высокоориентированных пленок, проводят многофакторный эксперимент, где выходными параметрами является угол разориентации кристаллитов в пленке, а входными - технологические параметры осаждения (температура подложки, скорость роста, давление рабочего газа и др.). При этом должно выполняться условие однозначности: набору точек входных параметров должны соответствовать одна точка выходного параметра. Это условие не будет выполняться, если система входных параметров является неполной, т.е. если из поля зрения исследователей выпадает один или более параметров. А это в свою очередь, приведет к невозпроизводимости результатов исследования, не говоря уже о совпадении результатов разных исследователей.

Неполнота системы входных технологических параметров, является основной причиной столь большого количества предложенных и по - сей день предлагаемых оптимальных режимов получения пленок ZnO методами катодного распыления на аморфных подложках. При этом величина угла разориентации кристаллитов в пленке является критерием, характеризующим совершенство разработанной технологии. Данное обстоятельство и определило направление наших исследований, в процессе проведения которых была обнаружена существенная зависимость структурного совершенства пленок от положения подложки в распылительной системе.

### 3.1 Исследование зависимости совершенства структуры пленок ZnO от положения подложки в магнетронной системе

Конфигурация магнетронной распылительной системы (МРС) оказывает значительное влияние на температуру подложки (без принудительного нагрева) в процессе нанесения на нее пленки. Изменение температуры подложки обусловлено, во-первых, прямым излучением разряда, во-вторых, бомбардировкой ее электронами, энергия которых может достигать до 500 эВ. Поток высокоэнергетических электронов возникает с поверхности мишени, где линии магнитного поля практически перпендикулярны ей. В результате этого электроны не захватываются в магнитную ловушку, а двигаясь параллельно электрическому полю, ускоряются в темном катодном пространстве до значительных энергий (до 500 эВ) и, не испытывая столкновений с атомами газа, бомбардируют подложку, вызывая ее разогрев.

В рассмотренной системе применен аксиально-симметричный планарный магнетрон, поэтому высокоэнергетические электроны эмитируются центральной частью мишени. Суммарный поток электронов представляется в виде симметричного "факела". Направление его вытянутости совпадает с нормалью к поверхности мишени. Поэтому температура подложки, находящейся в этой зоне без дополнительного нагрева при мощности разряда  $W = 60-80$  Вт, достигает до 400-480 °С. Вне этой зоны электроны, эмитированные мишенью, эффективно захватываются магнитным полем, и их энергия расходуется на ионизацию атомов рабочего газа. Поэтому, при той же мощности разряда, вне центральной зоны подложки нагреваются до 50-60 °С. Данные обстоятельства требуют более корректного определения оптимального положения подложки относительно области эрозии на мишени. С другой стороны, состояние как ориентирующей, так и не ориентирующей поверхности в смысле формирования на ней структуры растущего слоя не может быть определено лишь заданием температуры подложки. Поэтому, на первом этапе исследований, задача заключалась в выборе оптимального расположения (по структурному совершенству) подложек в распылительной системе при фиксированных остальных параметрах.

Осаждение осуществлялось на плоскости вещества аморфной структуры (стекло, плавленый кварц, окисленная поверхность монокристаллической пластинки кремния, поликор с напыленным слоем оксида тантала и др.) в атмосфере кислорода при давлении  $p = 1,33$  Па. При осуществлении процесса напыления пленок подложки дополнительному нагреву не подвергались, а плотность тока разряда поддерживалась в пределах  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

При расположении подложки над центральной частью мишени, помимо повышения температуры подложки наблюдается ухудшение структуры пленок по сравнению с расположением подложки вне области интенсивного потока электронов. Вероятно, облучение растущей поверхности быстрыми электронами существенно изменяет кинетику поверхностных процессов, ответственных за формирование упорядоченной структуры осадка.

Если подложку расположить вне центральной области мишени, то степень ориентированности пленок зависит от угла  $\alpha$  между нормалью к плоскости мишени и нормалью к поверхности подложки и вектора  $\mathbf{r}$ , соединяющего центр мишени с центром подложки. С учетом симметрии тороидальной формы разряда вектор  $\mathbf{r}$  можно задать в полярных координатах  $(r, \varphi)$ . На рис.3.1 показано положение подложки относительно катода с параметрами  $(\alpha, r, \varphi)$ .

Пленки ZnO обладают максимальным совершенством при некотором расположении подложки относительно катода (магнетрона), оптимальность которого по отношению к структуре получаемых пленок установлена подбором значений параметров  $(\alpha, r, \varphi)$  эмпирическим путем.

Электронограмма на отражение от пленки ZnO, полученной при указанных выше условиях, дана на рис. 3.2. Индексирование электронограммы показало, что направление оси текстуры  $[0001]$  ZnO совпадает с нормалью к плоскости подложки и ее кристаллики друг относительно друга разориентированы на угол  $\theta = 5^\circ$ . На электронограмме от пленки малой толщины присутствует интенсивный диффузионный фон. Он обусловлен малостью линейных размеров начальных кристаллитов роста пленки и значительным отражением электронов от аморфной поверхности подложки. С увеличением толщины пленки наблюдалось уменьшение диффузного фона и увеличение контраста электронограммы, что свидетельствует об увеличении линейных размеров кристалликов с

увеличением толщины пленки. На вид пленки обладают зеркально гладкой поверхностью и они прозрачны, но с увеличением толщины более 5 мкм приобретают дымчатый оттенок.

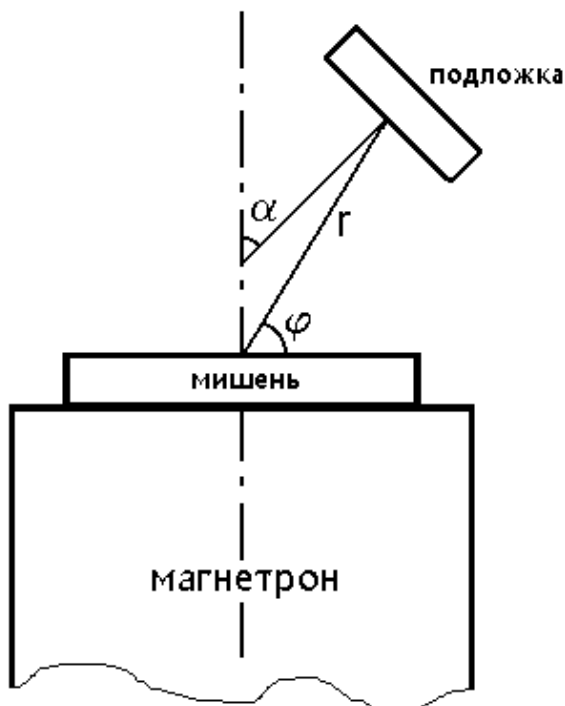


Рис. 3.1. Задание местоположения подложки в системе параметрами ( $\alpha$ ,  $r$ ,  $\varphi$ ).

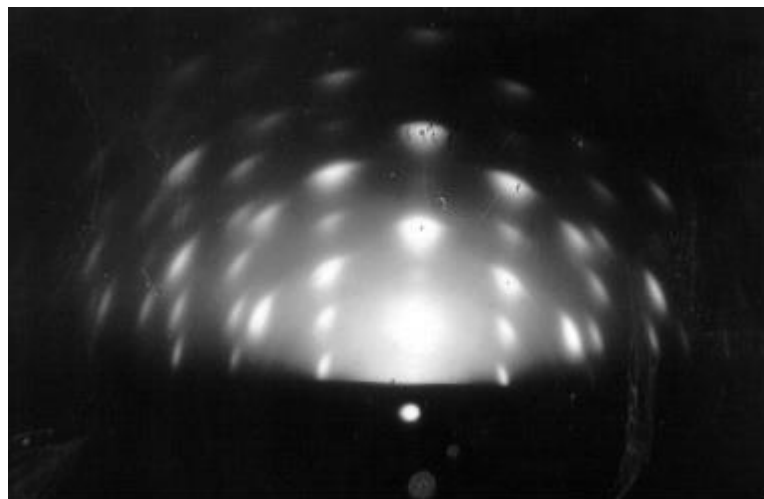


Рис. 3.2. Электронограмма на отражение от пленки ZnO, на стеклянной подложке без его предварительного нагрева.



### 3.2 Влияние температуры подложки, скорости роста, давления в системе на совершенство структуры пленок ZnO

При оптимальном положении подложки в системе температура подложки под действием разряда поднимается до 50 °С через 15 минут после включения разряда и остается постоянной до окончания процесса осаждения. Однако, известно, что наиболее сильное влияние на структуру пленок оказывает температура подложки. Для определения температурной зависимости структуры пленок при фиксированных остальных технологических параметрах температуру подложки изменяли в пределах от 50 до 800 °С с шагом 25 °С.

При увеличении температуры подложки до 400 °С, угол разориентации  $\theta$  остается почти неизменным, возрастает контраст дифракционной картины. С дальнейшим увеличением температуры подложки от 400 °С до 500 °С наблюдается постепенное уменьшение угла разориентации  $\theta$  с одновременным появлением тяжей по нормали к направлению первичного пучка дифрагируемых электронов. Электронограмма от пленки ZnO, полученной при температуре подложки  $T=500$  °С, дана на рис.3.3. С дальнейшим увеличением температуры подложки до 650 °С длина вертикальных тяжей на электронограммах уменьшается и электронограмма от пленки ZnO, полученной при 650 °С состоит из точечных рефлексов (рис.3.4). Точечная электронограмма или рентгенограмма наблюдается от объектов достаточно совершенной структуры.

Увеличение температуры подложки до 800 °С приводит к ухудшению структуры, что выражается в увеличении угловых размеров рефлексов электронограммы.

Во всем исследованном интервале температур подложки (50-800 °С) наблюдаются рефлексы текстуры (0001)ZnO. Скорость роста пленок при плотности тока разряда  $I=10$  мА/см<sup>2</sup>, равная 0,9 нм/с, не зависела в данном интервале температуры подложки [88].

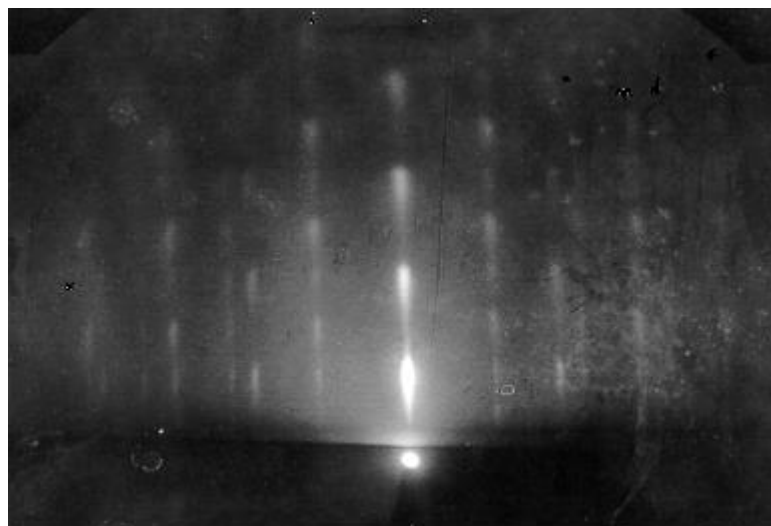


Рис. 3.3. Электронограмма на отражение от пленки ZnO, полученной при температуре подложки  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

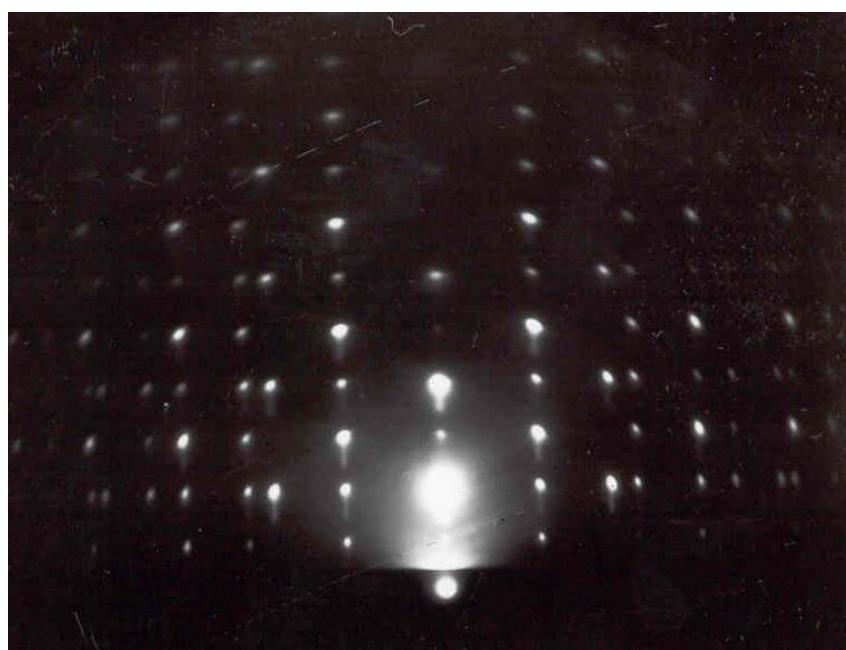


Рис. 3.4. Электронограмма на отражение от пленки ZnO, полученной при температуре подложки  $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Как известно, совершенство растущей пленки зависит от скорости роста и начинает ухудшаться при превышении некоторого ее порогового значения. В литературе утвердилось мнение о том, что совершенной структуры пленки ZnO не могут

быть получены со скоростью большей, чем 2,5 нм/с (пороговое значение скорости роста эпитаксиальных пленок ZnO на порядок ниже). Для проверки данного утверждения нами была выполнена работа по получению пленок ZnO при оптимальном положении подложки в системе, температуре подложки  $T=650$  °C и давлении  $p=1,33$  Па, но при увеличении тока заряда в системе от 10 до 100 мА/см<sup>2</sup>.

В результате установлено, что мишень из ZnO в виде спеченной керамики без разрушения длительную токовую нагрузку может выдерживать до 75 мА/см<sup>2</sup>. При увеличении плотности тока разряда от 10 до 75 мА/см<sup>2</sup> скорость роста пленки ZnO увеличивается до 6 нм/с. При плотности тока 75 мА/см<sup>2</sup> наблюдается формирование пленок того же структурного совершенства, что можно было наблюдать при токе 10 мА/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что скорость роста пленок ZnO равная 6 нм/с, является не предельной. В нашем случае она ограничена максимальной мощностью, рассеиваемой мишенью без разрушения, а не ухудшением структурного совершенства пленок.

С увеличением давления в системе выше 2,66 Па наблюдается ухудшение структуры пленок (начало разориентировки кристаллитов). При этих давлениях также увеличивается вероятность возвращения распыленных атомов на катод из-за столкновений с молекулами рабочего газа, что приводит к снижению скорости роста. С уменьшением давления от 2,66 до 1,06 Па не было замечено ухудшение структурного совершенства пленок, и этот интервал давлений можно считать рабочим (существование верхнего предела объясняется ограниченностью напряженности магнитного поля у поверхности мишени и тушением разряда).

При стабильных параметрах разряда в пределах продолжительного времени пленки ZnO необходимой толщины и воспроизводимой структуры можно получать со скоростью от 0,9 нм/с до 6 нм/с. Существование нижнего предела скорости роста связано с тушением разряда при низких напряжениях.

Наиболее сильное влияние на структурное совершенство пленок оказывает положение подложки относительно катода. Установленные параметры оптимального положения подложки необходимо выдерживать достаточно точно:  $r$  - с точностью  $\pm 3-4$  мм,  $\alpha$  - с точностью  $\pm 5^\circ$ ,  $\varphi$  - с точностью  $\pm 2-3^\circ$ . Однако, такое задание

технологического параметра является не только неудобным, но и не раскрывающим физическую природу (механизма) влияния данного параметра на ростовые процессы формирования структуры пленок ZnO.

### 3.3 Структура пленок ZnO

Предпочтительная ориентация кристаллитов в пленках характерна для разных методов получения. Автор работы [89] предложил предпочтительные ориентации классифицировать в соответствии с тремя признаками:

- 1) характер ориентации;
- 2) стадия роста пленки, на которой она проявляется;
- 3) причина возникновения данной ориентации.

Существуют два типа ориентации. Если наблюдается преимущественное расположение только одной кристаллографической оси большинства кристаллитов в каком-либо одном направлении, называемом направлением ориентации или осью текстуры, то говорят о наличии одноосной ориентации (I-O) (рис. 3.5, а). Если две оси большей части кристаллитов располагаются в предпочтительных направлениях, ориентация является двуосной (II-O) (рис. 3.5, б). Предельным случаем ориентации I-O для увеличивающихся отклонений от предпочтительного направления является хаотичная ориентация всех кристаллитов (рис.3.5, в). Такое структурное состояние соответствует поликристаллической пленке, дифракционная картина от которой состоит из концентрических окружностей. Предельному случаю ориентации II-O для уменьшающихся отклонений соответствует монокристаллическое состояние. Электронограмма от такой пленки состоит из точечных рефлексов (мозаичный монокристалл).

Структурное совершенство полученной нами пленки, электронограмма от которой дана на рис. 3.3 и рис. 3.4 соответствует предельному случаю ориентации I-O для уменьшающихся отклонений кристаллитов от предпочтительного направления. Угол разориентации кристалликов, определяемый по угловой ширине дужек дифракционных рефлексов, можно считать равным нулю. Это означает, что полярное направление  $[0001]\text{ZnO}$  всех кристаллитов

пленки перпендикулярно плоскости подложки. При этом ориентации кристаллитов в плоскости подложки совершенно беспорядочны. Другими словами, сохраняется азимутальная разориентация кристаллитов при отсутствии их аксиальной разориентации.

Независимо от методов получения пленки в процессе своего роста проходят ряд стадий, характерных для любого фазового перехода первого рода.

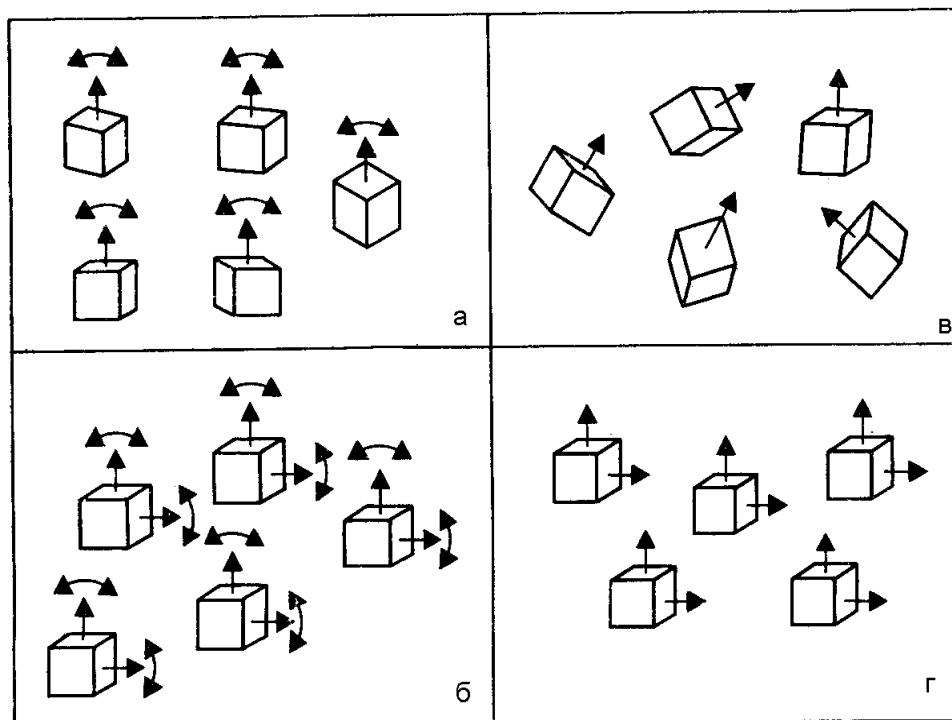


Рис. 3.5. Примеры различных ориентаций [56], а - I-O; б - II-O; в – хаотичная ориентация; г – монокристаллическая ориентация. (Дуги с двумя стрелками указывают возможные отклонения от предпочтительных направлений).

В общем случае процесс формирования тонкой пленки можно разделить на три стадии:

- начальную (стадия образования зародышей);
- переходную (стадия роста-зарождения);
- конечную (стадия роста).

Соответственно, рассматривая возникновение ориентации, можно различать начальную, переходную и конечную ориентации.

Между указанными стадиями ориентации трудно установить четкую границу. Однако, можно оценить совершенство структуры в

зависимости от толщины пленки, поскольку скорость роста пленок ZnO остается при фиксированных параметрах процесса осаждения.

При температуре подложки  $T=650$  °С, плотности тока разряда  $I=10$  мА/см<sup>2</sup>, давлении кислорода в системе  $p=1,33$  Па и оптимальном положении подложки относительно катода пленки ZnO растут со скоростью  $v=0,9$  нм/с. Пленки, полученные при данных условиях и длительности процесса осаждения менее 2 с, в среднем обладают оценочной толщиной  $<15$  Å.

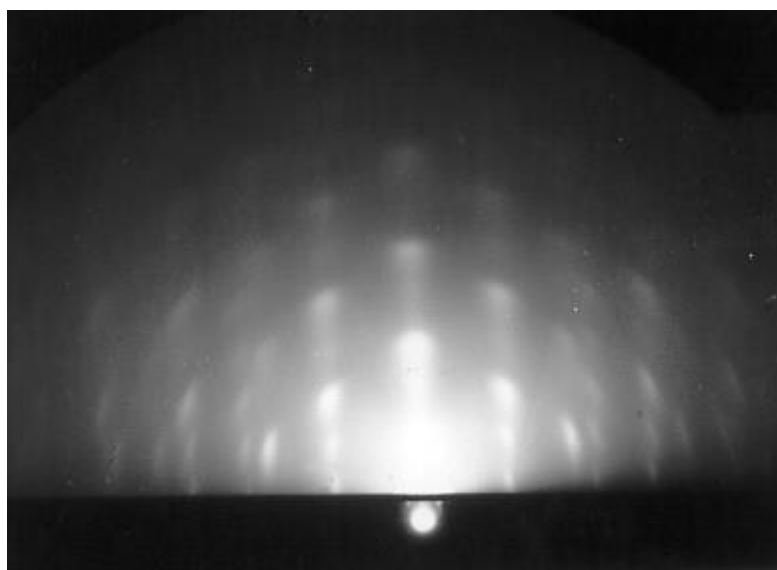


Рис. 3.6. Электронограмма на отражение от тонкой пленки ZnO ( $\sim 15$  Å), полученной на стекле при температуре подложки  $T=650$  °С.

Анализ электронограмм на отражение (рис.3.6) от таких пленок позволяет сделать вывод о том, что с самой ранней стадии формирования пленки ее кристаллиты ориентированы осью С нормально к поверхности подложки, а угол ее разориентации не превышает  $\sim 0,2^\circ$ . Наблюдение ориентации (0001) в очень тонких пленках сопровождается значительным аморфным фоном, который связан с маленьким размером кристаллитов и частичным сканированием электронным лучом аморфной поверхности подложки: с увеличением толщины пленки интенсивность аморфного фона уменьшается. При этом, не замечено каких-либо отклонений в структуре пленки от «нормальной» ориентации. Таким образом, можно заключить, что ориентация (0001) ZnO является начальной и не зависит от ее толщины.

Сопоставляя приведенные выше электронограммы можно сделать заключение о температурной зависимости совершенства структуры пленок ZnO. Степень совершенства характеризуется размерами и формой кристаллитов, средним углом их разориентации друг относительно друга, структурой и протяженностью межкристаллитных границ. Эти параметры могут быть определены или оценены по форме рефлексов, степени их размытия и контрастности электронограммы в целом.

Известно, что эффект размытия рефлексов, наблюдаемый на электронограммах, обусловлен двумя особенностями структуры – ее мелкодисперсностью и наличием искажений кристаллической решетки в межкристаллитных областях [90].

При увеличении температуры подложки до 400 °С, угол разориентации  $\theta$  остается почти неизменным, возрастает контраст дифракционной картины, что свидетельствует об увеличении размера кристалликов пленки. С дальнейшим увеличением температуры подложки от 400 °С до 500 °С наблюдается плавное уменьшение угла разориентации  $\theta$  с одновременным появлением тяжелой по нормали к направлению первичного электронного луча.

Обычно, узел обратной решетки всегда вытянут вдоль направления, параллельного наиболее короткому размеру кристалла. Согласно геометрии снятия электронограмм на отражение, таким направлением является направление, перпендикулярное подложке. Длина тяжелой служит мерой уменьшения размера кристаллитов в этом направлении. Значительный аморфный фон на электронограмме свидетельствует о наличии широких межкристаллитных границ между кристаллитами пленки. Своих предельных значений указанные изменения достигают при температуре подложки 500 °С. На рис. (3.7, а) схематически изображена предполагаемая модель структуры пленки, состоящая из кристалликов пластинчатой формы и дефектных межкристаллитных областей.

Таким образом, можно утверждать, что кристаллиты пленки ZnO, растущей в интервале температур от 400 °С до 500 °С в толщину пленки имеют ограниченный размер (имеют чешуйчатую форму). Толщина пленки в целом увеличивается в результате их наложения. Предполагаем, что кристаллиты следующего слоя формируются в областях стыковки, двух и более двух кристаллитов предыдущего слоя, поскольку такой механизм формирования толщины пленки

(0001) характерен для роста ZnO из газовой фазы в более равновесных условиях (рис. 3.7 а).

С дальнейшим увеличением температуры подложки до 650 °С длина вертикальных тяжей на электронограммах уменьшается с одновременным уменьшением аморфного фона. На этом основании можно утверждать, что пленки ZnO, полученные в интервале температуры от 550 °С до 700 °С обладают столбчатой структурой. Отдельные кристаллики такой пленки могут иметь значительную толщину. Соответствующая модель структуры пленки схематически представлена на рис. (3.7, б).

Предложенную модель структуры косвенно подтверждают и следующие результаты экспериментов. Пленки, полученные при температуре подложки 500 °С и 650 °С, подвергали вакуумному отжигу при температуре 650 °С, а затем снимали электронограммы и изучали микроморфологию поверхности пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа. После 30 минутного отжига на электронограмме от пленки, полученной при 500 °С, преобладает аморфный фон с еле заметными следами рефлексов текстуры (0001). Поверхность такой пленки на микроуровне выглядит довольно рыхлой (рис.3.7, в). За это же время отжига электронограмма от пленки, полученной при 650 °С, подвергается лишь небольшим изменениям (наблюдается незначительное размытие точечных рефлексов). Микроморфология поверхности в этом случае тоже существенно не изменяется (рис.3.7. г). При более длительном отжиге (1-1,5 ч.) этой же пленки ZnO ее дифракционная картина и картина микроморфологии поверхности повторяют вышеописанные изменения, характерные для пленок, полученных при 500 °С.

Известно, что при вакуумном отжиге деградация структуры соединения начинается с приграничных участков кристаллитов [91]. Контролируемая по дифракционной картине «полная» деградация (исчезновение рефлексов текстуры) структуры для пленок ZnO, осаждаемых при 500 °С, завершается по времени раньше, чем для пленок, получаемых при 650 °С. Сопоставляя вышеизложенные факты можно предположить, что в исходном состоянии объем межкристаллитной (сильно дефектной структуры) фазы в общем объеме пленки в первом случае больше, чем во втором.



### 3.4 Механизм формирования высокоориентированной пленки ZnO на аморфной поверхности

Проблема получения совершенных монокристаллических пленок и слоев ZnO была успешно решена автором работы [92], исходя из кристаллохимической особенности структуры самого соединения. Предложенный в этой работе принцип является ключевым для объяснения экспериментальных результатов данной работы, поэтому остановимся на нем более подробно.

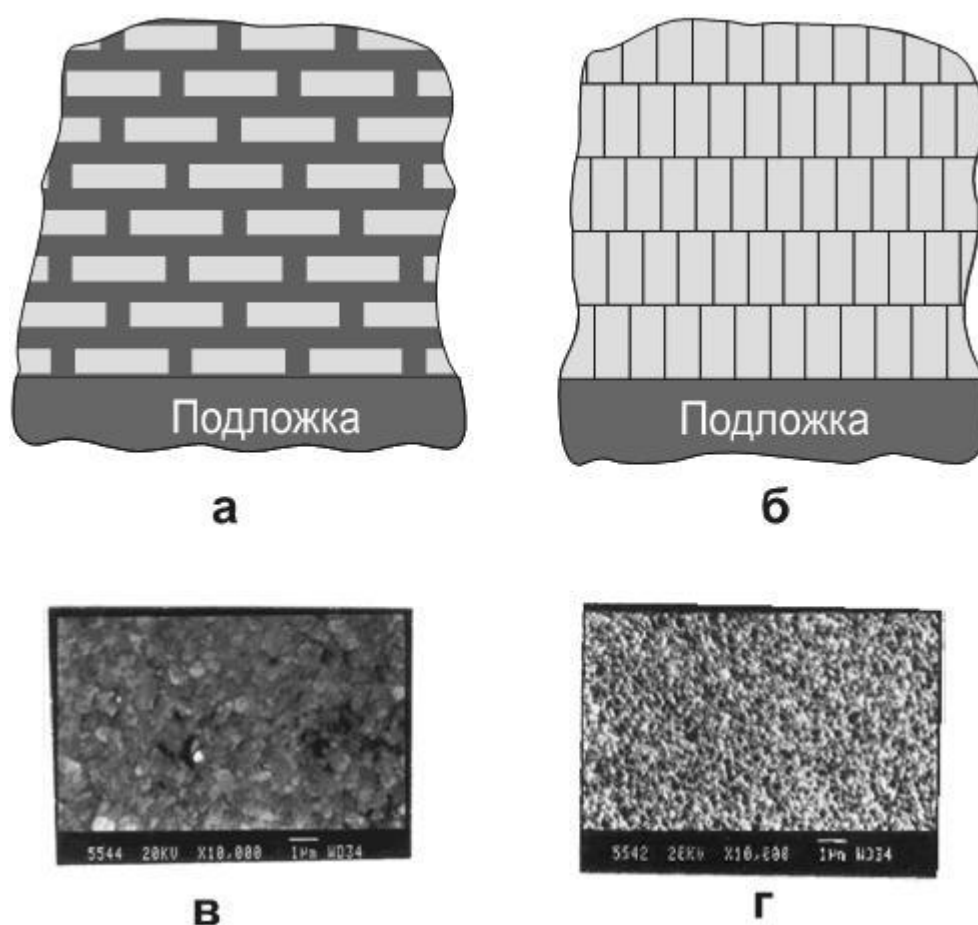


Рис. 3.7. Схема пластинчатого (а) и столбчатого (б) строения пленки ZnO и соответствующие им морфологические поверхности (в,г).

Если спроецировать структуру оксида цинка на плоскость  $(11\bar{2}0)$ , то можно увидеть, что он состоит из двойных слоев, каждая из которых состоит из двух подслоев ионов разного сорта (рис. 3.8, а).

Между разнополярно заряженными слоями возникают силы электростатического взаимодействия. Для электростатических расчетов такой структуры можно воспользоваться моделью в виде стопы параллельных друг другу плоскостей конденсатора с зарядом  $\sigma$  (рис. 3.7, б). Электрическое поле в пределах стопы имеет постоянную величину.

Очевидно, что это приводит к накоплению электрической энергии по мере роста кристалла. Одним из способов уменьшения этой энергии является легирование оксида цинка по ходу роста донорными примесями замещения (например, Ga) или внедрения (водород, сверхстехиометрический цинк), перераспределение зарядов которых приводит к компенсации зарядов анионных и катионных подслоев структуры ZnO [92].

С уменьшением концентрации примеси данного типа кристаллизация ZnO сопровождается генерацией границ фаз в нем в таком соотношении, чтобы энергия разориентированных кристаллов, включая энергию их внешних и внутренних границ, была меньше энергии монокристалла такого же объема. Поэтому оксиду цинка, стехиометрического состава более естественно нахождение в поликристаллическом виде.

Компенсация дестабилизирующего поля кристалла ZnO может быть достигнута частичной нейтрализацией зарядов ионного слоя зарядом противоположного знака. В соответствии с рис.3.8 для компенсации заряда растущей поверхности (0001) требуется ее зарядка отрицательным зарядом.

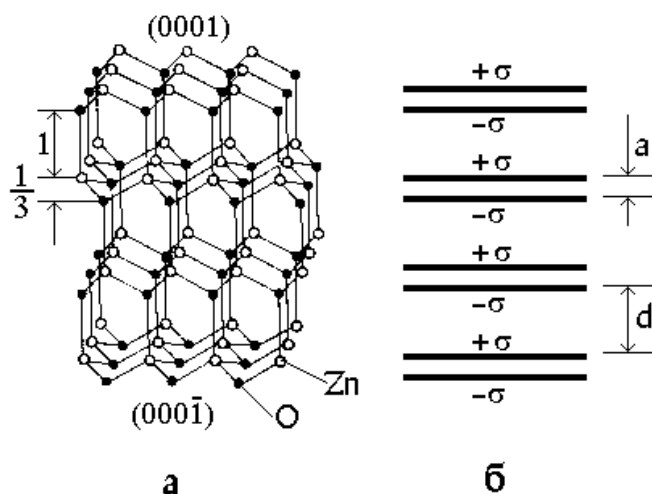


Рис. 3.8. Полярные грани решетки вюрцита (а) и ее конденсаторная модель (б).

Таким образом, для получения высокоориентированных пленок ZnO более стехиометрического состава необходимым условием является непрерывная зарядка растущей поверхности электронами. Выбор оптимального значения поверхностной плотности электронов может быть обеспечен подбором положения подложки в магнетронной системе. Действительно, изолированное тело, помещенное в плазму, приобретает отрицательный заряд [93,94]. Это обусловлено тем, что электроны обладают более высокими скоростями по сравнению с ионами при одинаковой температуре.

В магнетронной системе распыления плазма локализована у распыляемой поверхности мишени. При этом плазма имеет форму близкую к тороидальной. Степень ионизации плазмы максимальна у центральной части над зоной распыления и падает по мере отдаления от нее. Ясно, что в такой пространственно-неоднородной плазме плавающий потенциал в разных точках пространства будет принимать различные значения. Таким образом, исходя из симметрии тороидальной формы разряда, можно предварительно заключить, что существует связь между плавающим потенциалом и геометрическими параметрами ( $\alpha$ ,  $r$ ,  $\varphi$ , см. рис. 3.1), предложенными в качестве "координат" технологического параметра, от которого существенно зависит совершенство структуры получаемых пленок. Здесь, по-видимому, и следует искать физическую сущность явлений, ответственных за наблюдаемые на опыте закономерности формирования структуры пленки.

Для проверки сделанного выше заключения нами были измерены значения плавающего потенциала в различных точках плазмы электростатическим вольтметром. Использование для этой цели электростатического вольтметра дает наиболее точный результат, так как при этом не происходит отбора тока из плазмы. Такие измерения показали, что оптимальному расположению подложки соответствует значение плавающего потенциала  $U_{\text{п}} = 9-12$  В. Таким образом, необходимым условием роста одноосно-эпитаксиальных пленок ZnO является обеспечение зарядки поверхности подложки в системе до потенциала в интервале 9-12 В.

Значение плавающего потенциала зависит от параметров самого разряда. Из этих параметров давление газа и ток разряда считаются параметрами, которые оказывают наибольшее влияние и на

совершенство структуры пленок. Поэтому была изучена зависимость значения плавающего потенциала от этих параметров [95]. Такая работа показала, что увеличение давления газа в системе приводит к уменьшению плавающего потенциала. Потенциал зонда практически не зависит от плотности тока разряда при фиксированном давлении. Здесь явно прослеживается соответствие этих зависимостей с приведенными выше экспериментальными результатами о зависимостях структуры пленок от этих же параметров. Выходит, что контроль совокупности всех других технологических параметров (кроме температуры подложки) можно заменить контролем одного параметра – величины плавающего потенциала.

Таким образом, можно считать, что обоснована правомерность применения плавающего потенциала, до которого заряжается подложка в плазме, за технологический параметр, оказывающий наиболее сильное влияние на структурное совершенство растущих пленок ZnO.

Основываясь на качественную теорию адсорбции [96-99] можно дать следующий предполагаемый механизм формирования пленки ZnO на начальной стадии роста. Конденсация кислорода на заряженной подложке приводит к образованию двумерного поверхностного газа, состоящего из отрицательных ионов атомарного кислорода. Между отдельно взятым ионом кислорода и поверхностью подложки возникает сила электростатического притяжения. Она нормальна к поверхности подложки и ее потенциал увеличивает величину энергии связи иона с подложкой. Взаимодействие между собой таких ионов приводит к их взаимному отталкиванию. Такие силы параллельны поверхности подложки, их потенциал способствует взаимной координации ионов. Таким образом, возникает двумерная решетка из ионов, трансляционная постоянная этой решетки зависит от степени зарядки поверхности подложки электронами. Это дает возможность довести расстояние между симметрично расположенными ионами на подложке до той или иной трансляции плоской сетки узлов, соответствующей грани напыляемого вещества. Образованная таким образом двумерная кристаллическая решетка является основой для формирования следующего ориентированного слоя осаждаемого вещества.

С момента поступления атомов на подложку, согласно теории Френкеля, проходит некоторое время пока мигрирующие по

поверхности атомы, сталкиваясь, друг с другом, не образуют агрегаты из нескольких атомов или атом не встраивается в кристаллическую структуру растущей пленки. Стадия поверхностной диффузии и определяет скорость роста совершенной пленки. При превышении некоторого критического значения потока атомов, поверхность не в состоянии потребить все поступающее вещество и структура пленки начинает ухудшаться.

В случае зарядки растущей поверхности, тангенциально поверхности действующие силы между одноименными ионами приводят почти к мгновенному упорядочению вещества на поверхности. Не исключается, что и в этом случае должны быть ограничения на скорость роста, но в нашем случае, как указывалось выше, ограничения на скорость роста носят чисто технический характер.

В ходе распыления мишеней из ZnO подложка может подвергаться интенсивной бомбардировке высокоэнергетическими частицами (отрицательные ионы и нейтральные атомы кислорода) [100]. Установлено, что ионы кислорода образуются при разрыве химических связей материала мишени и ускоряются в области катодного падения напряжения. Высокоэнергетические атомы кислорода появляются при нейтрализации ионов, движущихся к подложке. Поток ионов значителен при  $p=0,13$  Па, а в области давлений более 1,3 Па преобладающим является поток атомов кислорода.

Удаление или приближение подложки относительно зоны разряда никак не влияет на интенсивность потока и кинетическую энергию указанных выше частиц, бомбардирующих поверхность роста, следовательно, их влиянием нельзя объяснить наши экспериментальные результаты.

Поскольку подложка в системе заряжается отрицательным плавающим потенциалом, то ее поверхность подвергается бомбардировке положительными ионами кислорода из плазмы с энергией соответствующей значению плавающего потенциала (5-15 эВ). Опираясь на известные из литературы [101-103] механизмы воздействия ионов на процессы роста невозможно дать логическое объяснение ухудшению структуры пленок при изменении величины плавающего потенциала подложки на незначительную величину, как

в сторону ее уменьшения, так и в сторону увеличения от оптимального значения.

Конечно, и до нашей работы, исследователи обращали внимание на влияние плавающего потенциала подложки на структуру и свойства пленок. В работах, в которых этот вопрос освещается, обычно плавающий потенциал отождествляют с подачей отрицательного смещения на подложку, при котором растущая поверхность бомбардируется положительными ионами плазмы, с энергией соответствующей потенциалу подложки - до 100 эВ и более.

Для объяснения экспериментальных результатов своих опытов авторы целиком исходят из энергетических особенностей передачи и обмена энергией, импульсами между бомбардирующими частицами и частицами на поверхности подложки. Установленная в нашей работе оптимальность плавающего потенциала подложки в интервале 9-12 В как на начальном этапе формирования структуры пленки, так и при последующем ее росте невозможно объяснить исходя из этих механизмов. Эти объяснения основаны на степени заряжения поверхности подложки отрицательным зарядом, а не бомбардировкой подложки ионами большей или меньшей энергии, т.е. поверхностной плотностью отрицательного заряда на растущей поверхности. Такое рассмотрение процесса, как указывалось выше, продиктовано кристаллохимической особенностью структуры оксида цинка.

### **3.5 Влияние легирования на структуру пленок ZnO**

При легировании пленок, в первую очередь, требуется установление связи структурных особенностей материала с условиями его получения. Как правило, такая работа проводится эмпирически, т.е. методом проб и ошибок.

Исходя из ширины запрещенной зоны оксида цинка  $E_g = 3,2$  эВ собственное удельное сопротивление стехиометрического ZnO оценивается величиной порядка  $10^{25}$  Ом·см. В состоянии диэлектрика монокристалл стехиометрического ZnO, если бы он существовал, обладал бы не минимальной, а энергией, а равной  $\sim 3 \cdot 10^{11}$  Дж·м<sup>-3</sup>. Как отмечалось выше, его структура состоит из слоев ионов разного знака, параллельных плоскости базиса (0001). У такой структуры есть

возможность избавиться от избыточной энергии генерацией блоков кристалликов и разориентацией друг относительно друга. Эта возможность реализуется в каждом случае, когда мы пытаемся осуществить кристаллизацию ZnO стехиометрического состава. На этом основании можно утверждать, что стехиометрическому оксиду цинка поликристаллическое состояние так же характерно, как доменная структура сегнето – и магнетоэлектрикам.

Таким образом, для получения монокристалла ZnO необходимо создать условия, при которых в состав растущего кристалла входила бы донорная примесь в количестве, достаточном для экранирования полей разноименно заряженных ионов в виде слоев его структуры.

Поэтому, добиваясь монокристаллической структуры или стремясь получить пленку с более совершенной структурой (с малым углом разориентации и большим размером кристалликов), неизбежно образец получается низкоомным ( $\rho < 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ).

Совершенной структуры и более стехиометрического состава (а значит и с высоким удельным сопротивлением) пленки можно получить, если во время ее роста каким-то способом удастся компенсировать внутрикристаллическое поле растущего кристалла. В настоящей работе предложен и исследуется способ компенсации внутрикристаллического поля, основанный на непрерывной зарядке цинковой (положительной) стороны растущего кристалла отрицательным зарядом (электронами), т.е. находящегося в зоне тлеющего заряда поверхность растущего кристалла заряжается до некоторого отрицательного потенциала, называемого плавающим. Было также установлено, что для нелегированных пленок ZnO существует оптимальное значение этого потенциала, необходимого для роста высокоориентированных пленок, и лежит в интервале 9 – 12 В.

Как известно, для соединений  $A^2B^6$ , к которым относится и оксид цинка, характерен смешанный тип связи, имеющий как ионную, так и ковалентную составляющие [104]. Соединение ZnO рассматривают с точки зрения преобладающего значения ионного характера связи, с учетом некоторой доли ковалентного. Эффективный заряд иона цинка, рассчитанный из длины связи и пьезоэлектрической постоянной равен 1,1 [105]. Можно предположить, что примесь (Be, Mg, Ca, Cd, Ba), внедренная по схеме замещения в решетку ZnO, не будет действовать как донор или акцептор, а выступит в качестве

положительного иона с большим или меньшим значением эффективного заряда. А это, в свою очередь, приведет к увеличению или уменьшению поверхностной плотности заряда цинковой стороны, параллельной базисной плоскости (0001) ZnO. Учитывая это, следует выбрать величину отрицательного заряда на подложке, которая необходима для компенсации заряда растущей поверхности (0001) легированного ZnO. Как показано выше, зарядка поверхности подложки соответствующим значением отрицательного потенциала обеспечивается подбором положения подложки относительно катода.

Вышеописанные соображения легли в основу работы, посвященной легированию пленок ZnO. С целью легирования пленок бериллием (Be) был использован порошок из окиси бериллия (BeO). Степень легирования изменяли добавлением порошка BeO в различных пропорциях в исходный порошок ZnO в процессе приготовления мишеней для распыления.

На рис. 3.9 представлена зависимость эффективного заряда от степени ионности для соединений  $A^2B^6$  [106]. Из рисунка видно, что эффективный электронный заряд катиона и степень ионности для BeO больше, по сравнению с аналогичными параметрами для ZnO. Заметим, что BeO также обладает вюрцитной структурой. Следовательно, согласно сказанному выше, для получения высокоориентированных, легированных бериллием пленок ZnO необходимо увеличить величину поверхностной плотности отрицательного заряда на поверхности подложки. Эксперимент, в действительности, подтвердил все выше высказанные предположения. С увеличением степени легирования подложку приходилось все больше приближать к катоду, где степень ионизации плазмы больше, а значит больше и значение плавающего отрицательного потенциала на растущей поверхности ZnO.



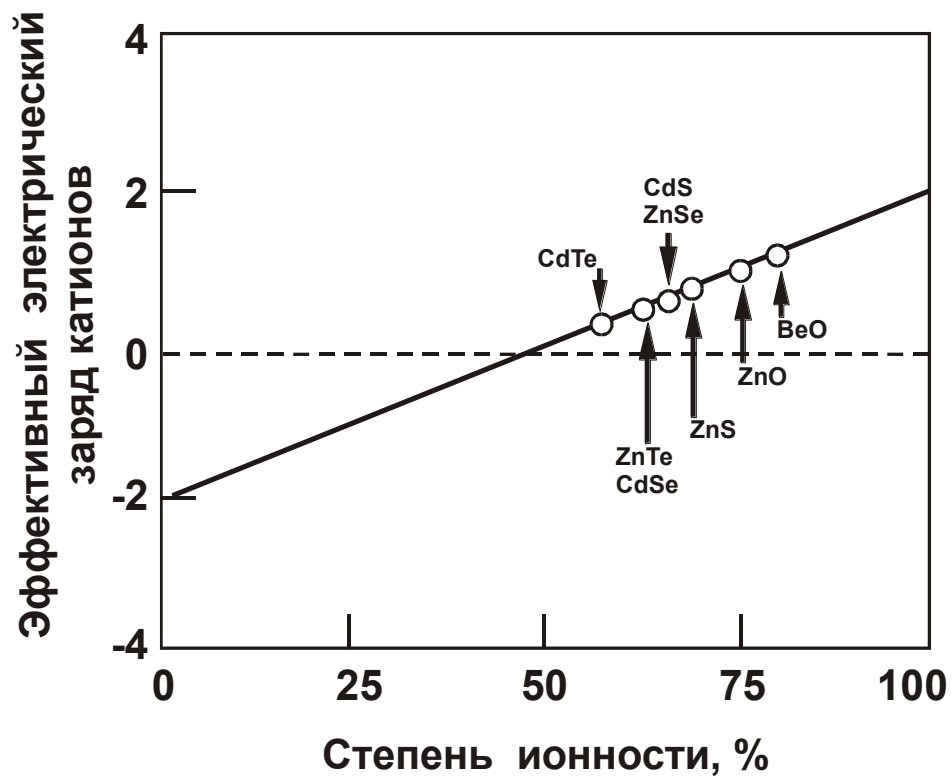


Рис. 3.9. Зависимость эффективного заряда от степени ионности для соединений  $A^2B^6$ .

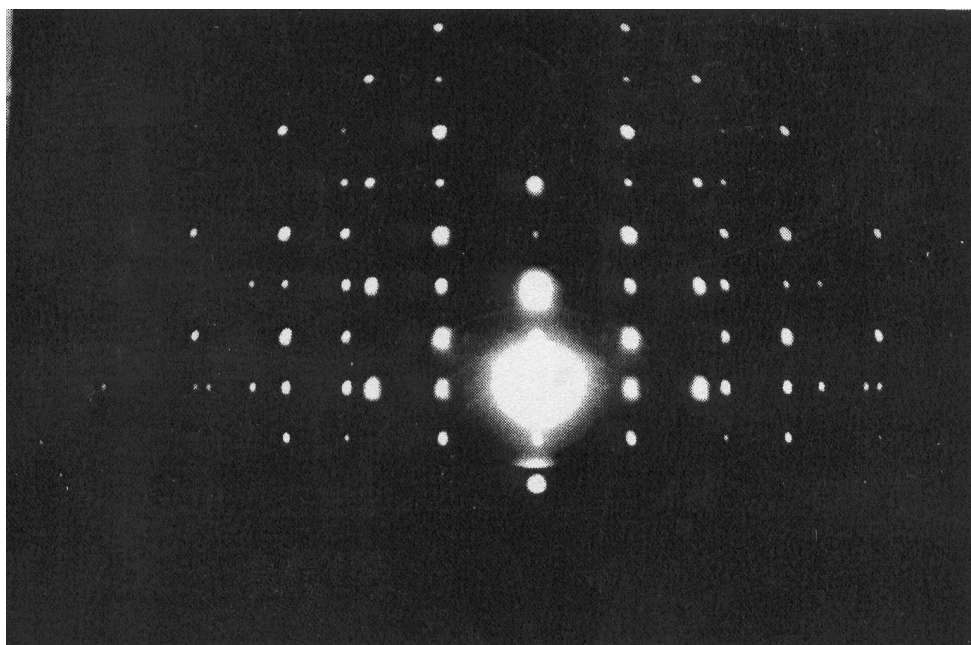


Рис. 3.10. Электронограмма на отражение от легированной бериллием пленки ZnO.

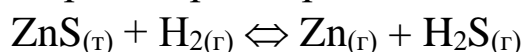
На рис. 3.10 дана электронограмма на отражение от легированной пленки ZnO. Оптимальное значение плавающего потенциала равно 16–20 В. По сравнению с электронограммой от нелегированных пленок ZnO (см. рис. 3.4), она более контрастна, а рефлекссы на много интенсивнее, что свидетельствует об увеличении степени совершенства пленки: уменьшение межкристаллитных границ и увеличение размера самих кристалликов.

### 3.6 Возможность получения гетероэпитаксиальных пленок ZnO методом ионного распыления

В целях получения гетероэпитаксиальных структур, как известно, используется ориентирующая подложка. Ясно, что в нашем случае в качестве подложки не могут быть использованы грани кристаллов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Так, например, в качестве подложек не могут быть использованы такие материалы, как Ge, Ga, As, Si, CdS, CdTe p-типа проводимости и многие другие, поскольку среда, в которой осуществляется получение ZnO, является реактивной и требуется нагревание подложек до 500–800 °С. По данной причине число подложек различной природы, которые можно было бы использовать без подслоев для получения эпитаксиальных пленок ZnO, ограничено.

В паре с ZnO определенный интерес представляет ZnS. Как нам представляется, пара ZnO–ZnS интересна своими оптическими свойствами – возможностью наблюдения на границе перехода больших значений фотопрямлений и зависимости фотоответа от длины волны и интенсивности падающего света. В качестве подложки удобно использовать грань (111) монокристалла ZnS, если данного вещества кристаллы имеются, а если нет, то можно использовать систему Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZnS – ZnO.

Для получения гетероэпитаксиального слоя ZnS на (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нами была использована транспортная реакция:



Реакция восстановления ZnS водородом протекает в области зоны тигля  $T_2 = 820\text{--}860$  °С, а осаждение его наблюдается в зоне

подложки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стемпературой  $T_1=720-750$  °С. По электронографическим данным наблюдается рост  $\text{ZnS}$  гранью (111) параллельно плоскости сапфира (0001). Растущая поверхность сплошь покрыта параллельными фигурами роста треугольной формы. Боковые стороны пирамид обладают спиральной структурой. Такой подслоем  $\text{ZnS}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовался для осаждения  $\text{ZnO}$ . На поверхности растущей пленки  $\text{ZnO}$  на  $\text{ZnS}$  до толщины 3÷4 мкм металлографическим методом морфологические изменения замечать не удается.

Снятие электронограмм на отражение позволяет установить, что  $\text{ZnO}$  растет плоскостью (0001) параллельно плоскости (111)  $\text{ZnS}$ . Граница раздела эпитаксиальных слоев  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnS}$  находится в напряженном состоянии, обусловленное различием постоянных решеток у  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnS}$ . Величина этого несоответствия составляет около 15%. По составу этот слой представляется в виде раствора  $\text{ZnO}_x\text{S}_{(1-x)}$  и локализован в тонком пограничном слое. Толщина пограничного слоя пропорциональна температуре осаждения  $\text{ZnO}$ , величину которой удастся увеличить последующим отжигом системы  $\text{ZnO-ZnS}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnS-ZnO}$ . Думается, что механические напряжения, присутствующие в пограничном слое, являются основной причиной скопления вакансий и примесных атомов в области перехода. Обычно в области перехода наблюдается накопление неосновных носителей, что известно по исследованию системы  $\text{Ge-ZnO}$ ,  $\text{CdS-ZnO}$ , изготовляемых газо-фазным осаждением поли – и монокристаллического  $\text{ZnO}$  [35]. По электрическим исследованием такая структура создает двойной барьер с тонким центральным дырочным слоем. Для формирования дырочного слоя при осаждении  $\text{ZnO}$  обязательным условием является использование полупроводников n-типа проводимости.

Линейную границу между  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnS}$  мы создавали химическим травлением части пленки  $\text{ZnO}$  на  $\text{ZnS}$ . В качестве такого травителя используется разбавленная соляная кислота. Если такую границу сканировать перед щелью, освещенной светом, по поверхности гетероструктуры, то можно изучать ее фото-ЭДС. Вид гетероструктуры с соответствующими контактами, использованной для этой цели, показан на рис. 3.11.

При приближении световой полосы (зонда) к границе раздела  $\text{ZnO - ZnS}$  фото-ЭДС увеличивается до некоторого максимального

значения, а затем резко изменяется. После прохождения световым зондом границы знак фото-ЭДС меняется на противоположный. С дальнейшим увеличением расстояния светового зонда на другой стороне структуры фото-ЭДС снова приближается к нулю. Таким образом, структура обладала координатной чувствительностью для излучения, удовлетворяющего условию  $h\nu \geq E_{gZnS}$ . При световом возбуждении пограничная область ZnO-ZnS играет роль потока фотогенерированных дырок. Видимо, этим обусловлено изменение знака фото-ЭДС структуры. Изменение знака фото-ЭДС гетероструктуры наблюдается и в зависимости от длины возбуждаемого излучения. Ее зависимость показана на рис.3.11. Максимуму при  $\lambda = 334$  нм соответствует генерация носителей (электронов и дырок) в слое ZnS. При выполнении условия  $E_{gZnS} < h\nu < E_{jZnS}$  поглощение излучения в ZnS не наблюдается, а возбуждение носителей происходит в ZnO. Поэтому, знак фото-ЭДС изменяется на противоположный. При  $h\nu < E_{gZnO}$  ZnS-ZnO структура фото чувствительностью не обладает.

Знак сигнала фото-ЭДС можно сохранить, если на структуру приложить напряжение смещения. В этом случае один из n-p-n переходов смещается в прямом направлении. Максимум фотопроводимости и в этом случае наблюдается под излучением с  $\lambda=334$  нм, что соответствует краю поглощения ZnS. Спектральная зависимость фоточувствительности смещенной структуры ZnS-ZnO приведен на рис.3.12.

Из изложенного выше ясно, что свойства структуры ZnS-ZnO могут быть эффективно использованы для изготовления систем контроля малых механических перемещений. Также отметим, что подобными свойствами обладают структуры, изготовленные на базе пленок ZnS и ZnO поликристаллической структуры в соответствующих условиях.

Следующей удобной подложкой в работе по получению эпитаксиальных слоев ZnO методом ионного распыления является сапфир, синтезированный методом зонной плавки. Удобство использования  $Al_2O_3$  в работе заключалось в неподверженности его поверхности, каким-либо изменениям в окислительной среде при достаточно высоких температурах. Поэтому в работе были использованы подложки  $Al_2O_3$  ориентации (0001) и  $(11\bar{2}0)$ .

Чистые поверхности (0001) и  $(11\bar{2}0)$  до использования в распылительных системах подвергались проверке, получением эпитаксиальных слоев ZnO методом газотранспортных реакций. При этом была установлена зависимость ориентации растущей пленки от температуры.

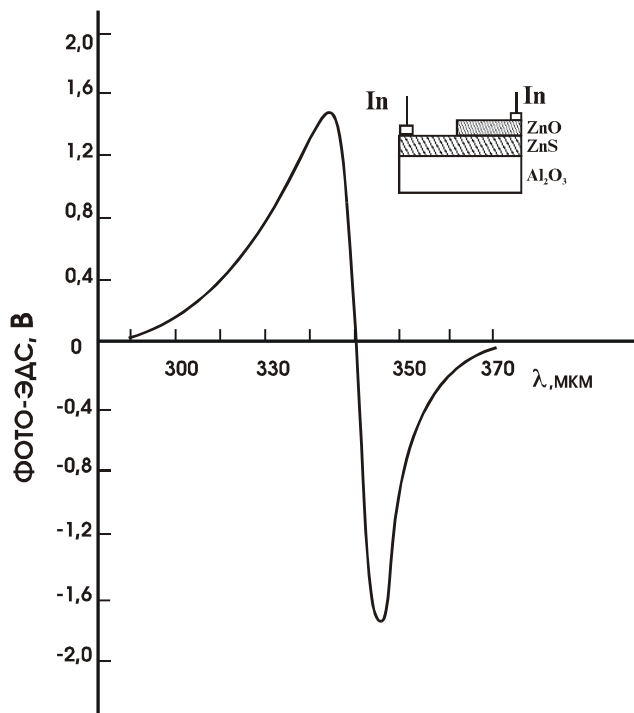


Рис. 3.11. Спектральная зависимость фото-эдс системы nZnO-nZnS.

На подложке (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с температурой  $T < 868$  К росли пленки ZnO ориентации (0001), но при обязательном присутствии прорастающего небольшого кристаллика в виде флажка ориентации  $(11\bar{2}4)$ . Для растущей поверхности ZnO и подложки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были справедливы следующие ориентационные соотношения:

$$[12\bar{1}0] (0001) \text{ ZnO} // [01\bar{1}0] (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$$

При температуре подложки  $T > 870$  К, наблюдалась наклонная ориентация, т.е. направление оси С кристалликов пленки ZnO образует с поверхностью подложки (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> угол, равный  $\sim 50^\circ$ , а плоскость  $(\bar{1}2\bar{1}4)\text{ZnO}$  оказывалась параллельной плоскости

(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом взаимно – параллельными оказывались направления пленки ZnO и подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Установить точную температурную границу перехода ZnO от ориентации (0001) к ( $\bar{1}2\bar{1}4$ ) при работе на грани (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не удается. Возможно, такая граница не существует, поскольку в некоторых случаях при температуре, близкой к 873 К, на одной и той же подложке удалось наблюдать существование той и другой ориентаций, занимая значительные участки общей площади подложки. При этом можно было установить, что толщина участка ZnO ориентации ( $\bar{1}2\bar{1}4$ ) всегда больше, чем (0001).

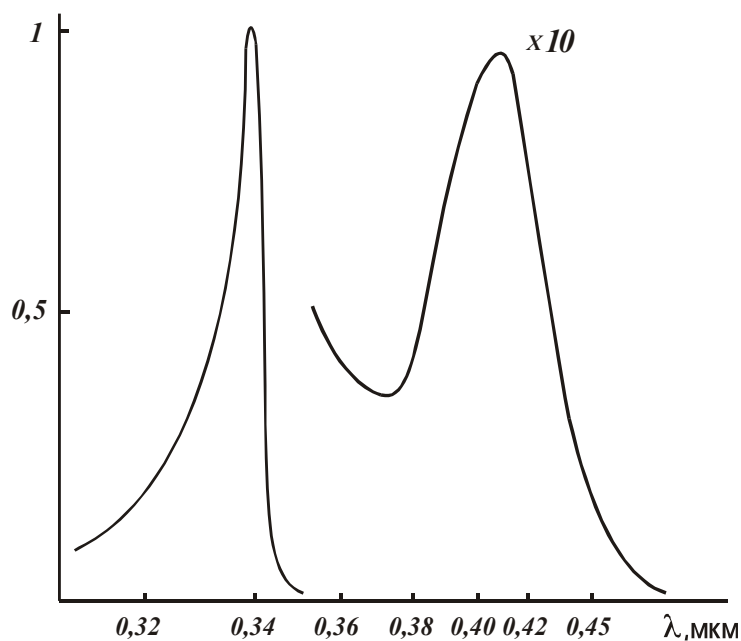


Рис. 3.12. Спектр фотопроводимости nZnO-nZnS.

Подобной же проверке подвергались грани Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ориентации (11 $\bar{2}$ 0). При этом было установлено, что (10 $\bar{1}$ 1)ZnO // (11 $\bar{2}$ 0)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В распылительной магнетронной системе при использовании (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изменяя его температуру, расстояния до мишени, угла

наклона  $\varphi$ , величины тока разряда, получить эпитаксиальную пленку ZnO фиксированной ориентации нам не удалось. К такому заключению мы пришли в результате наблюдения электронограмм, характерный вид которых дан на рис.3.13. Геометрия дифракционных максимумов таких электронограмм так же можно объяснить существованием участков ZnO различных ориентаций, из них часть максимумов остается на стадии текстуры.

В условиях постоянной зарядки и незначительном значении пересыщения образование трехмерных зародышей, возможно, затруднено, а образование двумерных зародышей преобладает. В таких условиях принцип геометрического отбора в пределах толщин от долей микрона до нескольких микрон не работает.

Если это так, то перенос подложки (0001)  $Al_2O_3$  с тонкой пленкой ZnO на поверхности, полученной в распылительной системе, в установку осаждения газотранспортным методом, обеспечивающей большое пересыщение (скорость роста до  $8 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) при  $T < 870 \text{ К}$ , должен привести к осаждению пленки ZnO ориентации (0001), что действительно наблюдается, если такую подложку использовать в качестве подложки в системе газофазной эпитаксии при температуре  $T > 880 \text{ К}$ . В таких условиях растущей оказывается плоскость ZnO ориентации  $(\bar{1}2\bar{1}4)$ .



Рис. 3.13. Электронограмма на отражение от пленки ZnO на чистой поверхности (0001) $Al_2O_3$ .

Наиболее правдоподобное объяснение наблюдаемых явлений заключается в отсутствии возможности сопряжения структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с постоянными  $a=4,76 \text{ \AA}$ ,  $c=12,99 \text{ \AA}$  со структурой  $\text{ZnO}$ :  $a=3,44 \text{ \AA}$ ,  $c=5,20 \text{ \AA}$ . По параметрам данных ячеек оценочное значение кристаллографического несоответствия для системы  $(0001) \text{ ZnO} / (0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$  составляет  $\Delta=(4,76-3,24)/4,75=32 \%$ .

При значениях  $\Delta < 14 \%$  и малых толщинах пленки возможно формирование псевдоморфного (деформированного) слоя. Нарастающий слой остается псевдоморфным до достижения некоторой критической толщины, выше которой неизбежно следует этап генерации дислокаций несоответствия, который приводит к снятию механических напряжений между подложкой и нарастающей пленкой. Далее пленка достигает своего кристаллографического совершенства путем действия принципа геометрического отбора.

При больших значениях несоответствия между параметрами решеток подложки и пленки ( $\Delta > 14\%$ ) нарушаются условия формирования эпитаксиального слоя. Видно, этим объясняются трудности, связанные с получением однородной по всей площади подложки пленки  $\text{ZnO}$  на  $(0001) \text{ Al}_2\text{O}_3$  методом магнетронного распыления.

Ценные изоляционные и тепловые свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как подложки можно использовать, если каким-то физико-химическим способом удастся реконструировать структуру его приповерхностного слоя. Для такой цели наиболее подходящим является метод ионной имплантации с применением последующего отжига подложки в соответствующей среде. Такой метод не доступен обычным лабораториям.

Данная цель может быть достигнута осуществлением температурной реакции взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с другим веществом в виде металла или его оксида. Если руководствоваться свойствами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для термического взаимодействия с ним наиболее подходящими являются тугоплавкие металлы (W, Mo, Ta, Cr и др.).

Наиболее простым методом преобразования структуры приповерхностного слоя  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$  является прямой отжиг его в вакууме  $10^{-5}$  мм.рт.ст. с доступом атомов вольфрама или молекул  $\text{WO}_2$  в пределах одного часа при температуре  $T=1300-1350 \text{ }^\circ\text{C}$ . После такой обработки подложки на ее поверхности морфологические изменения не удастся заметить. Электронографический метод также



не указывает на наличие в приповерхностном слое другого соединения кроме как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но на такой поверхности наблюдается рост эпитаксиальных пленок  $\text{ZnO}$  базовой ориентации.

Более доступным считаем следующий метод. Вакуумную систему, снабженную планарным магнетроном, откачивают до  $10^{-5}$  мм·рт.ст. В систему без обезгаживания и обезвоживания до рабочего давления ( $p=1,33\text{Па}$ ) напускают аргон. Подложку нагревают до  $800^\circ\text{C}$  и осуществляют распыление вольфрамовой мишени не более 5с при токе разряда 60 мА. При этих параметрах процесса осаждения оценочная толщина осадка равна нескольким десяткам атомных слоев. После выполнения данных операций подложка с пленкой подлежит охлаждению до комнатной температуры.

Структуре поверхности пленки, полученной вышеуказанным способом, соответствует электронограмма (рис.3.14). Она в достаточной степени мозаична и совершенна. Индицирование ее рефлексов показывают, что на подложку осаждается не вольфрам, а его двуокись  $\text{WO}_2$ , с избытком вольфрама.

Полученный результат можно считать ожидаемым, поскольку распыление вольфрама проводится не в чистом аргоне. Обратим внимание на то, что на электронограмме (рис.3.14) нет рефлексов, соответствующих подложке. Это указывает на то, что она непременно в избытке содержит вольфрам. Опыт показал, что такую пленку на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нельзя использовать в качестве подложки для получения пленки  $\text{ZnO}$ , совершенство структуры которой можно было бы назвать эпитаксиальной.

В связи с этим осажденный слой  $\text{WO}_2$  с избытком вольфрама стали подвергать отжигу на воздухе и электронографическим методом следить за изменением картины дифракции электронов. При этом учитывалось, что вольфрам после нагревания до  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  покрыт его оксидом  $\text{WO}_2$  ( $T=1570^\circ\text{C}$ ) [24,26]. При более высокой температуре образуется промежуточный оксид  $\text{W}_4\text{O}_{11}$ , а затем трехокись вольфрама  $\text{WO}_3$ , которая возгоняется при  $T=923^\circ\text{C}$ . Таким образом, частично окисленный вольфрам в виде пленки в процессе термоотжига (на воздухе или в атмосфере кислорода) окисляется и активно изменяет состав в виде сочетания различных его оксидов.

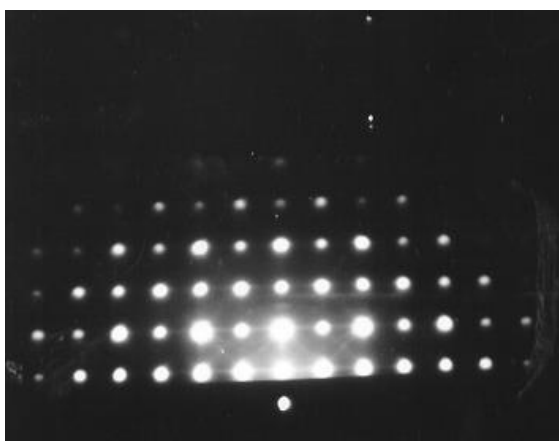


Рис. 3.14. Электронограмма на отражение от эпитаксиальной пленки оксида вольфрама ( $\text{WO}_2$ ) на поверхности подложки  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ .

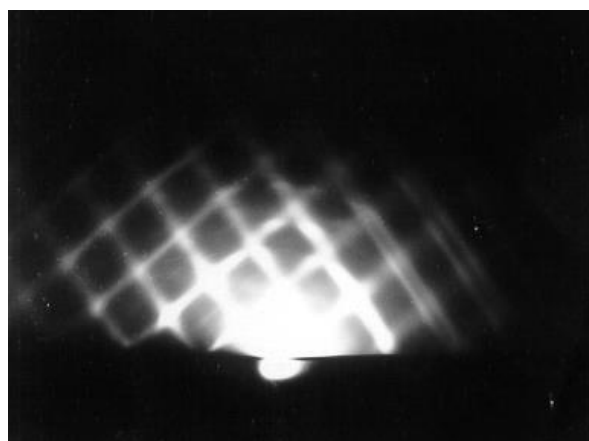


Рис. 3.15. Электронограмма на отражение от пленки оксида вольфрама после отжига в кислороде ( $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=1,33\text{ Па}$ ) исходной эпитаксиальной пленки  $\text{WO}_2$  (см. рис. 3.12) в течение 20 мин.

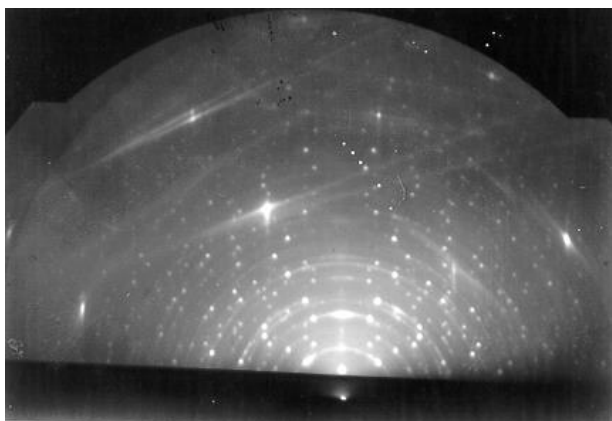


Рис. 3.16. Электронограмма на отражение от пленки оксида вольфрама на 50 мин. отжига в кислороде ( $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=1,33\text{ Па}$ ) исходной эпитаксиальной пленки  $\text{WO}_2$  (см. рис. 3.12).

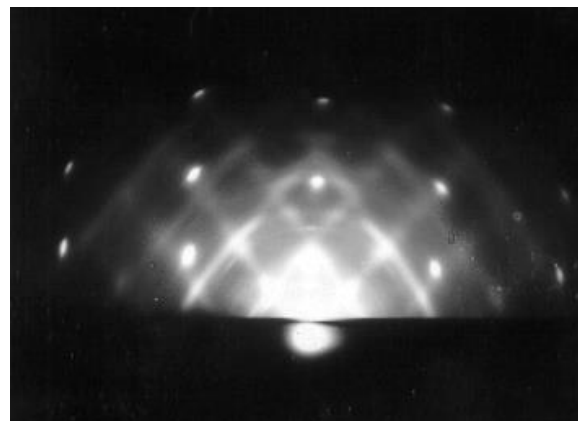


Рис. 3.17. Электронограмма на отражение от эпитаксиальной пленки  $\text{ZnO}$ .  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3 // (0001)\text{ZnO}$ .

Количественно этот процесс можно описать параметром  $x$ , входящим в формулу  $WO_{2+x}$  ( $0 < x < 1$ ). Естественно ожидать, что с увеличением  $x$ , т.е. степени отклонения оксидного слоя вольфрама, напыленного на  $Al_2O_3$ , может реализоваться структурное состояние, при котором возможно сопряжение структурных параметров подложки с осаждаемым материалом. Если такая реальность существует, то на подслое вольфрамового оксида, после отжига его в кислороде, должен наблюдаться эпитаксиальный рост  $ZnO$ .

Слой вольфрама, с которого можно снять электронограмму типа, данного на рис.3.14, в процессе отжига в кислороде в пределах 20 мин. при  $T=650$  °С изменяет структурное совершенство (рис. 3.15).

Если продолжительность отжига при той же температуре увеличить до 50 мин, то наблюдается существенная перестройка поверхности (рис. 3.16).

Наиболее существенным результатом выполнения работы такого содержания следует считать обнаружение существенной степени окисления пленки вольфрама на (0001)  $Al_2O_3$ , для получения на ней эпитаксиальной пленки  $ZnO$  методом ионного распыления (рис. 3.17).

Содержание данного метода заключается в нанесении в среде аргона пленки на (0001)  $Al_2O_3$  распылением вольфрамовой мишени в пределах 2–5 с при токе разряда 60 мА и температуре подложки 800 °С, отжиге этой пленки в кислороде в пределах 20 мин. при температуре 650 °С. Удобнее данный метод осуществлять использованием двух установок с идентичным набором деталей под колпаком. Первую установку использовать для распыления вольфрама в аргоне, а вторую – для осуществления процесса окисления вольфрамовой пленки в кислороде и напыления пленки оксида цинка.

### 3.7 Выводы

1. В результате проведенных исследований установлено, что определяющее влияние на совершенство структуры пленок  $ZnO$  оказывает расположение подложки в распылительной системе. Выбрано место оптимального расположения подложки, соответствующее высокоориентированному росту пленок. Показано,

что «оптимальному» расположению подложки соответствует оптимальный плавающий потенциал на подложке (9-12 В), и он является контролируемым технологическим параметром процесса осаждения.

2. Изучена температурная зависимость совершенства структуры пленок при оптимальном потенциале подложки. Установлены температурные области высокоориентированного роста пленок ZnO с разными размерами и формой кристалликов, структурой и протяженностью межкристаллитных границ:

- для пленок, полученных при температуре 500 °С, характерна пластинчатая форма кристаллитов с широкими межкристаллитными границами;

- пленки, полученные при 650-700 °С, обладают столбчатой формой кристаллитов и межкристаллитными границами с протяженностью 2-3 параметров решетки.

3. Совершенство структуры пленок ZnO не зависит от скорости роста: скорость высокоориентированного роста достигает до 7 нм/с.

4. Электронографическими исследованиями установлено, что ориентация (0001)ZnO на аморфной поверхности является начальной и не зависит от толщины пленки, определяется условиями осаждения пленки.

5. Показано, что проблема получения высокоориентированных легированных пленок ZnO должна решаться с учетом кристаллохимической особенности его структуры. Установлена необходимость увеличения величины плавающего потенциала подложки при легировании ZnO бериллием для получения высокоориентированных пленок и такая необходимость подтверждена экспериментальными исследованиями.

6. Из-за потери монокристалличности поверхности подложки вследствие ее окисления перед началом процесса осаждения, число подложек различной природы, которые можно было бы использовать для получения эпитаксиальных пленок ZnO, ограничено.

7. Предложен метод получения гетероэпитаксиальной структуры ZnO-ZnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- эпитаксиальный слой ZnS на (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен методом газотранспортных реакций; плоскость (111)ZnS параллельна плоскости подложки (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- осаждение ZnO на ZnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществлено магнетронным методом; ZnO растет плоскостью (0001) параллельно плоскости (111)ZnS.

8. Химическим травлением части пленки ZnO на ZnS создана линейная граница между ZnO и ZnS. Изучена фото-ЭДС такой системы при сканировании светового зонда в перпендикулярном направлении к линейной границе ZnO–ZnS при ее облучении со смещением и без смещения различными длинами волн, а также ее спектральная чувствительность.

9. Получены эпитаксиальные пленки ZnO на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом газотранспортных реакций:

- при температурах подложки  $T < 500$  °C выполняется ориентационное соотношение:  $[\bar{1}2\bar{1}0](0001)\text{ZnO} // [01\bar{1}0](0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- при температурах подложки  $T > 500$  °C наблюдается наклонная ориентация, т.е. направление оси С кристалликов ZnO образует с поверхностью подложки угол  $\approx 50$  °, а плоскость  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  параллельна плоскости  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$[10\bar{1}0](\bar{1}2\bar{1}4)\text{ZnO} // [\bar{1}2\bar{1}0](0001)\text{ZnO}$ ;

- при использовании подложки  $(11\bar{2}0)\text{Al}_2\text{O}_3$  выполняется взаимная ориентация плоскостей:  $(11\bar{1}0)\text{ZnO} // (11\bar{2}0)\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10. Получены эпитаксиальные пленки ZnO на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом магнетронного распыления:

- варьирование всеми технологическими параметрами процесса не дает положительного результата по получению эпитаксиальной пленки ZnO на  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- отработана технология нанесения предварительного тонкого слоя оксида вольфрама на  $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ , и на таком подслое получены эпитаксиальные пленки ZnO базисной ориентации;

- на подложке  $(11\bar{2}0)\text{Al}_2\text{O}_3$  получены эпитаксиальные пленки ZnO базисной ориентации:  $(0001)\text{ZnO} // (11\bar{2}0)\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- скорость роста эпитаксиальных пленок, полученных ионным распылением может быть больше 6 нм/с.

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO

### 4.1 Зависимость удельного сопротивления пленок ZnO от условия их получения

В настоящее время общепризнанным является тот факт, что структура межкристаллитных границ является основным, а часто и определяющим фактором, который характеризует свойства поликристаллических материалов.

Очевидно, что структура межкристаллитных границ зависит от условий осаждения пленки и чистоты исходного материала. Накоплено, также большое количество экспериментальных данных о том, что электрические свойства поликристаллических полупроводников в основном определяются лежащими в запрещенной зоне электрическими уровнями, возникающими из-за наличия межзеренных границ [110,111]. Предложена модель, согласно которой эти уровни заполняются электронами (в материале n-типа), что приводит к изгибу зон вблизи границы кристаллита, где наблюдается обеднение основными носителями заряда. Возникающий в результате этого потенциальный барьер на границе кристаллитов определяет электрические свойства пленки. Данная модель лежит в основе объяснения варисторных свойств полупроводников. Отсутствие варисторного эффекта в преднамеренно нелегированном ZnO является доказательством того, что потенциальный барьер в нем слабо выражен или вовсе отсутствует.

Для исследования влияния температуры подложки на удельное сопротивление были использованы пленки ZnO толщиной 3 мкм, полученные на поверхности плавленого кварца. Другие параметры процесса поддерживались постоянными и одинаковыми для всех партий образцов (оптимальное расположение подложки, скорость роста 2 нм/с, давление кислорода  $-10^{-2}$  мм.рт.ст.), включая процедуры очистки подложек и нанесение омических контактов.

Результат проведенных экспериментов представлен на рис. 4.1 в виде зависимости удельного сопротивления пленок от температуры подложки.

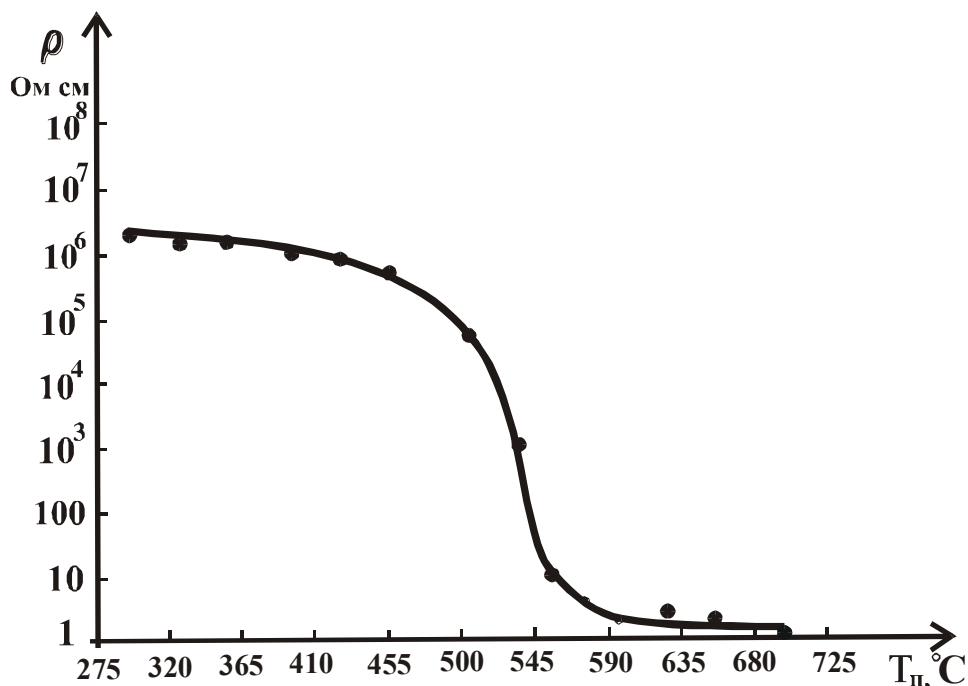


Рис.4.1. Зависимость удельного сопротивления пленок от температуры подложки.

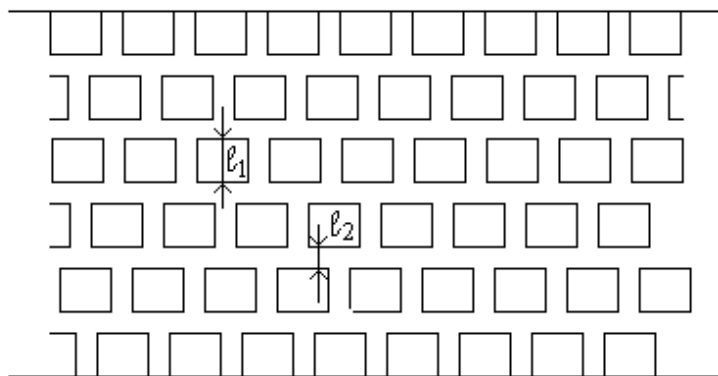


Рис. 4.2. Модель поликристаллической тонкой пленки (по Вольджеру, [3]). (11- размер кристаллита, 12- ширина межкристаллитных границ).

Как видно из рисунка сопротивление пленки, полученной до температуры подложки  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  существенно не изменяется ( $10^6$  Ом·см). В интервале температур подложки  $500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит резкое уменьшение удельного сопротивления в пределах величины 5 порядков (с  $10^6$  до  $10$  Ом·см). При температурах выше  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается осаждение пленок с постоянным сопротивлением равным  $\sim 10$  Ом·см.

С другой стороны, вспомним (см. пп. 3.2), что аналогичные изменения в указанных выше температурных интервалах характерны и структурному совершенству пленок, следовательно, температура влияет на удельное сопротивление пленок опосредованно, через их структурное совершенство.

В пленке нелегированного оксида цинка преобладает омический перенос заряда (отсутствует варисторный эффект). Для качественного объяснения поведения проводимости пленок можно воспользоваться моделью Волджера [112], которая основана на представлении о неоднородном проводнике, состоящем из однородных (электрически и структурно) областей высокой и низкой проводимости, и не содержащем потенциальных барьеров между ними (рис. 4.2.).

Поскольку в температурной области  $600\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 3.4, рис. 3.7, б,г) все кристаллы (осью С) перпендикулярны подложке и разориентированны только азимутально, то вероятнее всего, кристаллиты между собой сопряжены посредством решетки совпадающих узлов или мало угловых границ, протяженность которых равна 2-3 параметрам решетки [113,114].

Межкристаллитные границы перпендикулярны подложке, и следовательно, носители заряда, двигаясь перпендикулярно к ним, не испытывают заметного рассеяния. Здесь, доминирующую роль в механизме проводимости играют не межкристаллитные границы, а внутрикристаллитные свойства ZnO. Поэтому, удельное сопротивление пленок в этой области температур, равное  $\rho \approx 1$  Ом·см, следует считать удельным сопротивлением монокристаллического ZnO.

Как отмечалось в главе III, с уменьшением температуры подложки ниже  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит уменьшение размера кристаллитов с одновременным увеличением дефектной межкристаллитной области (см. рис.3.3, рис. 3.7, а, в). Структурно пленку можно представить состоящей из микрокристаллитов, погруженных в межкристаллитную матрицу, удельное сопротивление



которой значительно больше, чем удельное сопротивление самого кристаллита. Следовательно, увеличением высокоомной, межкристаллитной доли в общем, объеме пленки можно объяснить увеличение удельного сопротивления в этом случае. Следует отметить, что, несмотря на достаточно большое сопротивление этих высокоориентированных пленок, они непригодны для использования в качестве пьезопреобразователей, поскольку при этом должны работать кристаллиты, а не межкристаллитная область [115].

Для пленок, полученных в температурном интервале, 600-700 °С достигнуто максимально возможное структурное совершенство (кристаллиты выстроены перпендикулярно к подложке), необходимое для эффективного возбуждения продольных акустических колебаний. Отметим, что это условие необходимо, но недостаточно; удельное сопротивление пленок не должно быть ниже  $10^4$  Ом·см [116]. С целью повышения удельного сопротивления пленок полученных в данных условиях, приходится подвергать их дополнительной термообработке.

В процессе экспериментальной работы мы убедились и в том, что при продолжительном отжиге на воздухе при  $T > 500$  °С состав пленки можно приблизить к стехиометрическому. В таких пленках, как уже отмечалось, наибольшим сопротивлением обладают области между кристаллитами, а при высокотемпературном отжиге в вакууме ( $T > 200$  °С) наиболее обогащенными атомами цинка оказываются места этих же дефектов. Справедливость данных утверждений наиболее однозначно удаётся продемонстрировать исследованием оптической однородности, локальным возбуждением люминесценции, измерением электрических свойств дефектных кристаллов и пленок ZnO, полученных в специальных условиях [35].

При определенных условиях мы должны наблюдать обратимость, как процесса окисления, так и выделения кислорода из дефектных мест его решетки. Для доказательства справедливости данного утверждения достаточно изучить температурную зависимость сопротивления образцов ZnO при отжиге в вакууме ( $p = 10^{-3}$  Па) и на воздухе. Эксперимент показал, что в вакууме с увеличением температуры от 200 до 500 °С сопротивление образцов ZnO уменьшается по экспоненциальному закону на 3-4 порядка исходной величины (рис. 4.3, кривая 1). Последующий отжиг образцов на воздухе в том же интервале температур, сопровождается увеличением

их сопротивления по тому же закону на 2-3 порядка (рис. 4.3, кривая 2). Далее, сопротивление образцов нагретых на воздухе до 500 °С увеличивается еще на 1-2 порядка в процессе охлаждения до комнатной температуры.

Линейным участкам характеристик зависимости  $\ln R = f(10^3/T)$  соответствует величина энергии термической активации процесса, равная 1,2–1,5 эВ при отжиге образца в вакууме, и 1,6–2,0 эВ при отжиге его на воздухе.

Уменьшение сопротивления ZnO, наблюдаемое в процессе отжига в вакууме в интервале температур 200-500 °С, объясняется деградацией структуры данного соединения. При 500 °С скорость выделения решеточного кислорода такова, что в единице объема ZnO поддерживается концентрация атомов цинка  $\sim 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Дальнейшее увеличение температуры образца сопровождается не уменьшением его сопротивления, а диссоциативным испарением оксида цинка.

Если в исходном оксиде цинка содержится избыточный цинк и ведется низкотемпературный его отжиг ( $T > 430$  °С) на воздухе или в кислороде, то преобладающими процессами оказываются диффузия цинка из объема на поверхность и его окисление на ней за счет кислорода окружающей среды. С повышением температуры образца с диффузией цинка из объема на поверхность начинает конкурировать внутреннее испарение цинка (переход узельных ионов цинка ZnO в междуузлия).

При температуре  $T \geq 500$  °С концентрация междуузельного цинка в ZnO, обусловленная данными двумя конкурирующими процессами, становится постоянной и равной  $(0,8-1,2) \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .

Легированные бериллием пленки ZnO по структурному совершенству также пригодны для использования в качестве пьезопреобразователей (пп.3.5). Их удельное сопротивление без дополнительной термообработки равно  $10^3$  Ом см. При отжиге их на воздухе ( $T=500$  °С) удельное сопротивление повышается еще на 2-3 порядка.

## 4.2 Акустические свойства пьезопреобразователей на основе пленок оксида цинка

Принцип действия преобразователей, служащих для возбуждения и приема акустических волн, основан на использовании физических явлений таких как: пьезоэффект, магнитострикция, электрострикция и др. Они связаны с заметным возникновением деформаций при воздействии на тело электрических, магнитных и других воздействий.

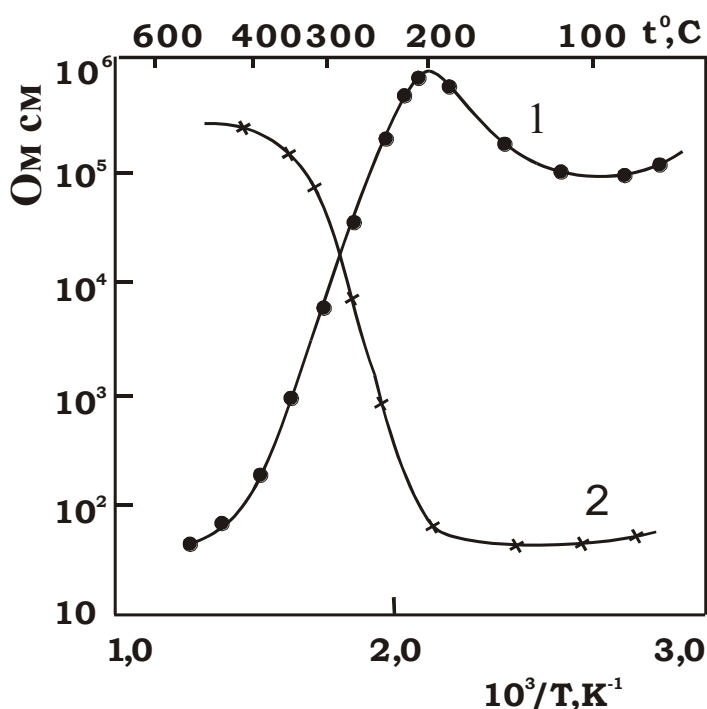


Рис. 4.3. Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO в вакууме (кривая 1) и на воздухе (кривая 2).

Широко распространенный и эффективный способ возбуждения и приема объемных волн лежит в использовании пьезоэлектрических слоев тонких пленок с электродами, которые находятся в акустической связи со звукопроводом. Он основан на использовании прямого и обратного пьезоэффекта.

В первом случае деформация пластины происходит под воздействием электрического поля, которое прикладывается к

электродам. Во втором – возникновение электрического заряда на электродах деформированной пьезоэлектрической пластины.

Возбуждение акустических волн на гиперзвуковых частотах можно осуществить такими способами как: спиральная замедляющая система, СВЧ – резонатор, а также двухпроводная линия состоящая из ленточных проводников [117].

К основным акустическим параметрам пленочных пьезопреобразователей можно отнести: ширину полосы пропускаемых частот и эффективность преобразования. Она находится в прямой зависимости от добротности СВЧ – системы, т.е., чем выше добротность, тем больше эффективность. Максимальную добротность можно получить при использовании коаксиальных резонаторов на частотах в диапазоне от 100 – 1000 МГц. В тоже время они обладают относительно узкой полосой пропускания частот.

При использовании замедляющих спиральных систем, наблюдается более широкая полоса пропускания частот, однако, напряженность электрического поля у них меньше, чем в резонаторе при условии подачи одинаковой мощности СВЧ – генератора.

Измерение потерь на преобразование энергии высокочастотного электромагнитного поля в энергию акустической волны на гиперзвуковой частоте можно произвести, поместив пьезопреобразователь в пучность высокочастотного электрического поля объемных резонаторов или двухполосковой линии. Для этого от генератора ультразвуковой частоты подводится высокочастотная энергия электромагнитных колебаний в виде коротких импульсов к одному из резонаторов. Под действием обратного пьезоэффекта в тонкой пленке ZnO возникает упругая гиперзвуковая волна, которая распространяется по звукопроводу (в нашем случае использовался параллелепипед из монокристалла  $Al_2O_3$  с размерами 10x10x25 мм) и, достигнув противоположного конца звукопровода вызывает появление высокочастотного поля в преобразователе на другом конце за счет прямого пьезоэффекта, т.е. имеем режим на «прохождение». В виду того, что конец звукопровода с пленкой ZnO помещен во второй объемный резонатор, то соответственно в нем возникают электромагнитные колебания. Возникшая высокочастотная гиперзвуковая волна, отражаясь от приемного конца, проходит несколько раз по звукопроводу в прямом и обратном направлении

пока не завершится процесс затухания колебаний. Гиперзвуковые волны в виде импульсов преобразуются в резонаторе в электромагнитные колебания.

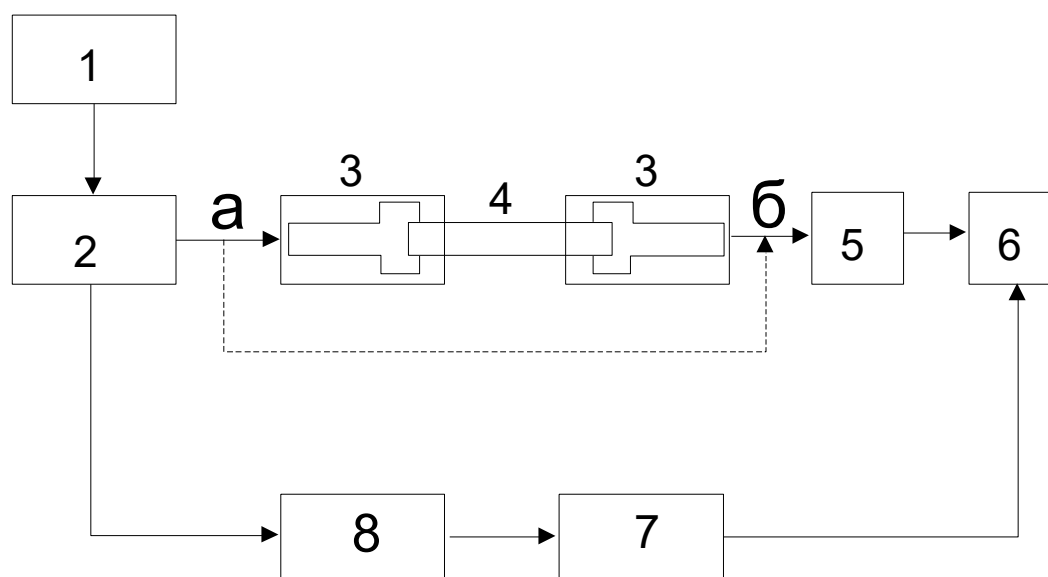


Рис.4.4. Блок схема изучения эффективности возбуждения гиперзвука в пленках ZnO. 1-источник питания; 2-генератор УВЧ; 3-объемные резонаторы; 4-звукопровод из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с пленками ZnO на торцах; 5-супергетеродинный приемник; 6-осциллограф; 7-генератор импульсов; 8-модулятор.

Измерительная установка позволяла нам производить эксперимент и в режиме на «отражения», в котором отраженный от второго конца звукопровода посланный импульс возвращается в резонатор и возбуждает в нем высокочастотные колебания, которые в свою очередь принимаются приемным СВЧ резонатором, усиливаются усилителем промежуточной частоты, а затем детектируются и поступают на вход осциллографа С1 – 122 или С7 – 7. Осциллограф позволяет нам наблюдать визуально и фотографировать картину затухания высокочастотных импульсов.

Измерительная установка для определения эффективности преобразования электромагнитной энергии в энергию гиперзвуковых колебаний представлена в виде блок-схемы на рис.4.4.

В качестве генератора СВЧ колебаний использовался генератор Г4 – 37А, который работает в интервале воспроизводимых частот от

100 МГц до 1200 МГц. В качестве приемников СВЧ колебаний использовались специальные линии, которые позволяли производить неискаженный прием посылаемых импульсов. С изменением местоположения короткозамкнутого поршня с петлями связи производилось перестраивание резонатора на определенный диапазон воспроизводимых частот. Чтобы увеличить значение добротности использовались посеребренные резонаторы или линии.

Переменный аттенюатор позволял производить измерение потерь на преобразование вносимых сверхвысокочастотной ультразвуковой линией задержки.

Не изменяя коэффициент системы к определенному уровню, предварительно отмеченному на осциллографе, сводился сигнал, который прошел линию задержки и задержанный относительно зондирующего на время распространения ультразвуковой волны, и сигнал прямой наводки, т.е. сигнал равный подаваемому на преобразователь. Разность отсчетов, произведенная по аттенюатору равна сумме потерь на двойное преобразование и затухания в звукопроводе. При малом уровне затухания им можно пренебречь, а при большом уровне затухания она определялась по спаду многократно отраженных серий импульсов, и вычиталась из суммарных потерь.

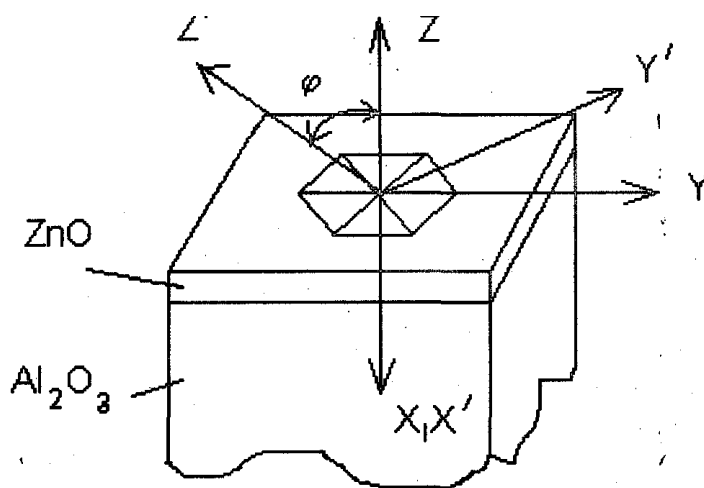


Рис.4.5. Ориентация оси С кристалликов пленки ZnO относительно нормали к поверхности звукопровода.

Изучая зависимость потерь на преобразование электромагнитной энергии в энергию гиперзвука от технологических условий

получения и легирования пленок оксида цинка, целесообразнее как нам видится использовать двухполосковую линию подключенную к точкам *a* и *b* (рис. 4.4.), вместо резонаторов. При этом преобразователь подключается к местам пучностей высокочастотного поля создаваемого в двухпроводной линии. Частота этого поля при проведении эксперимента контролировалась с использованием частотомера типа ЧЗ – 64. По результатам измерений строилась частотная характеристика потерь на двойное преобразование или эффективности преобразования в зависимости от частоты. В процессе проведения эксперимента и снятия частотных характеристик необходимо перестраивать генератор сигналов, двухполосковую линию и приемник.

Оксид цинка по сравнению с известными не сегнетоэлектрическими материалами обладает максимальным коэффициентом электромеханической связи и более стабильными свойствами соединений в этом классе, чем и вызывает постоянный интерес для изготовления преобразовательных устройств, для преобразования электромагнитной энергии высоких и сверхвысоких частот в акустическую волну.

Для изготовления таких устройств можно использовать ZnO в виде текстурированных и монокристаллических пленок с удельным сопротивлением не менее  $10^3$  Ом·м [118]. Такие пленки можно получать методом катодного реактивного распыления цинка или его оксида в виде керамики [119,120]. Получение пленок ZnO указанным методом для использования на практике в качестве преобразователей электромагнитной энергии в энергию акустическую, находится в большой зависимости не столько от метода его получения, сколько от навыков и умения самого исполнителя.

В работе получены ориентированные слои и пленки ZnO методом химтранспорта и магнетронным распылением. Пленки ZnO полученные методом химтранспорта и используемые в качестве преобразователей электромагнитной энергии в энергию акустическую, приобретают необходимые свойства после легирования щелочными металлами или медью. При осуществлении процесса легирования при одинаковых условиях сохраняется связь между потерями на преобразование электромагнитной энергии в энергию акустическую в пленках оксида цинка, и условиями роста и морфологическими особенностями этих пленок.

Одним из важнейших параметров вещества, который характеризует эффективность преобразования электромагнитной энергии в энергию акустическую и обратно, является коэффициент электромеханической связи  $K_{cb}$ . Квадрат этого коэффициента связан с отношением выходной акустической мощности  $P_{ак}$  к входной электрической  $P_{эл}$  преобразователя теоретическим соотношением [121]:

$$\frac{P_{ак}}{P_{эл}} = \frac{K_{cb}^2}{\pi} FQ \frac{fV[1 - \cos(\pi f/f_0)]}{f_0 V_0 \sin^2(\pi f/f_0) + (V/V_0)^2 \cos^2(\pi f/f_0)} \quad (4.1)$$

где  $K_{cb}$  - действующий коэффициент электромеханической связи;  
 $f$  - частота возбуждающего сигнала; •

$f_0 = V_0/2d$  - резонансная частота;

$V_0$  и  $V$  - величины скоростей звука в пленке и в звукопроводе;

$d$  - толщина пленки;

$F$  - фактор формы, характеризующий искажение поля в резонаторе;

$Q$  - добротность резонатора.

При использовании эхо - импульсного метода [122], измерение потерь на преобразование энергии высокочастотного электромагнитного поля в энергию гиперзвуковой волны сводится к сравнению амплитуд огибающего импульса возбуждающего генератора и первого преобразованного эхо - импульса.

Ориентация полярной оси  $C$  в пленке  $ZnO$  изменяется с изменением ориентации подложки, т.е. ось  $C$  кристалликов  $ZnO$  составляет с нормалью к поверхности звукопровода угол  $\varphi$ . Величина этого угла однозначно задается ориентацией подложки из  $Al_2O_3$ . С изменением ориентации звукопровода наклон угла  $\varphi$  теоретически сводится к повороту системы координат  $X', Y', Z'$ , которая связана с кристаллографическими направлениями в пленке относительно системы координат  $X, Y, Z$ , и имеющая связь с плоскостью подложки. При таком повороте оси  $Y', Z'$  оказываются под углом  $\varphi$  относительно осей  $Y$  и  $Z$ , а оси  $X'$  и  $X$  остаются параллельными друг другу (рис.4.5).

Возбуждение пленки оксида цинка осуществляется при использовании электрического резонатора, в котором вектор напряженности электрического поля  $E$  перпендикулярен к плоскости звукопровода, в связи с этим имеем:



$$E_z = E, \text{ а } E_x = E_y = 0. \quad (4.2)$$

При таком изменении угла  $\varphi$  эффективность преобразования электромагнитной энергии в энергию гиперзвуковых колебаний в звукопроводе будет изменяться, так как изменяется величина действующей пьезоэлектрической постоянной пленки по направлению действия электрического поля. За изменением действующей пьезоэлектрической постоянной относительно направления действия электрического поля можно проследить заданием значений направляющих косинусов между системами координат  $X, Y, Z$  и  $X', Y', Z'$  (рис.4.5). Их значения приведены в таблице 4.1.

Табл. 4.1.

	X'	Y'	Z'
X	1	0	0
Y	0	c	-s
Z	0	s	C

В этой связи координат принимаем следующие обозначения:

$$c = \cos\varphi, \quad s = \sin\varphi.$$

При подстановке этих значений в уравнения преобразованных пьезоэлектрических модулей [123], а также при учете класса симметрии  $6mm$  [124] получим:

$$\begin{aligned} e'_{11} &= e_{11}, \quad e'_{12} = 0, \quad e'_{13} = 0, \quad e'_{14} = 0, \quad e'_{15} = ce_{15}, \quad se'_{16} = se_{16}, \\ e'_{12} &= s^3e_{31}, \quad e'_{22} = s^3e_{33} + c^2s(e_{32} + 2e_{24}), \\ e'_{23} &= s^3e_{32} + c^2s(e_{33} - 2e_{24}), \\ e'_{24} &= c(1 - 2s^2)e_{24} + cs^2(e_{33} - e_{32}), \\ e'_{25} &= 0, \quad e'_{26} = 0, \\ e'_{31} &= ce_{31}, \quad e'_{32} = c^3e_{32} + cs^2(e_{33} - 2e_{24}), \\ e'_{33} &= c^3e_{33} + cs^2(e_{32} + 2e_{24}), \\ e'_{34} &= s(1 - 2c^2)e_{24} + c^2s(e_{33} - e_{32}), \\ e'_{35} &= 0, \quad e'_{36} = 0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

При этом модули упругости преобразуются согласно соотношениям:

$$\begin{aligned} C'_{11} &= C_{11}, \\ C'_{22} &= c^4C_{22} + s^4C_{33} + 2s^2c^2(C_{23} + 2C_{44}), \\ C'_{33} &= c^4C_{33} + s^4C_{22} + 2s^2c^2(C_{23} + 2C_{44}), \\ C'_{44} &= c^2s^2(C_{22} + C_{33} - 4C_{23}) + (c^2 + s^2)^2C_{44}, \\ C'_{55} &= c^2C_{55} + s^2C_{66}, \\ C'_{66} &= c^2C_{66} + s^2C_{55}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}
C'_{23} &= c^2 s^2 (C_{22} + C_{33}) + (c^4 + s^4) C_{23} + 2(c^2 - s^2)^2 C_{44}, \\
C'_{31} &= c^2 (C_{31} + 2C_{55}) + s^2 (C_{12} + 2C_{66}), \\
C'_{12} &= c^2 (C_{12} + 2C_{66}) + s^2 (C_{31} + 2C_{55}).
\end{aligned}$$

В данных соотношениях согласно симметрии класса 6 mm надо считать:

$$C_{11} = C_{22}, C_{13} = C_{23}, C_{44} = C_{55}, C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (4.5)$$

Отличные от нуля пьезоэлектрические константы  $e'_{31}$  и  $e'_{21}$ , при положении электрического поля  $E_z = E$  вызовут в пленке деформацию не только сжатия - растяжения, но и деформацию сдвига. Таким образом, монокристаллические пленки оксида цинка, полярная ось  $C$ , которых образует некоторый угол  $\varphi$  с нормалью к поверхности подложки, пригодны для генерации как продольных, так и сдвиговых волн. Скорость данных волн и направление их поляризации определяется уравнением Кристоффеля [125, 126]:

$$F_{ij} - \delta_{ij} \rho V_i^2 = 0 \quad (4.6)$$

где 
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{для } i = j \\ 0 & \text{для } i \neq j \end{cases}$$

$F_{ij}$  - модули Кристоффеля.

Если направление распространения акустической волны будем характеризовать направляющими косинусами:

$$n_1 = 0; n_2 = -\sin\varphi; n_3 = \cos\varphi; \quad (4.7)$$

то модули Кристоффеля  $F_{ij}$  оказываются линейными комбинациями данных направляющих косинусов и модулей упругости  $C_{ij}$  [124]. Они для нашего случая имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
F_{11} &= n_1^2 C_{11} + n_2^2 (C_{11} - C_{12})/2 + n_3^2 C_{44}; \\
F_{22} &= n_1^2 C_{66} + n_2^2 C_{11} + n_3^2 C_{44}; \\
F_{33} &= n_1^2 C_{44} + n_2^2 C_{44} + n_3^2 C_{33}; \\
F_{23} &= n_2 n_3 (C_{13} + C_{44}); \\
F_{31} &= n_3 n_1 (C_{13} + C_{44}); \\
F_{12} &= n_1 n_2 (C_{12} + C_{66}).
\end{aligned} \quad (4.8)$$

После подстановки (8) в (9) получим:

$$\begin{aligned}
F_{11} &= \sin^2\varphi (C_{11} - C_{12})/2 + \cos^2\varphi \cdot C_{44}; \\
F_{22} &= \sin^2\varphi \cdot C_{11} + \cos^2\varphi \cdot C_{44}; \\
F_{33} &= \sin^2\varphi \cdot C_{44} + \cos^2\varphi \cdot C_{33}; \\
F_{23} &= -\cos\varphi \cdot \sin\varphi (C_{13} + C_{44}); \\
F_{12} &= F_{31} = 0;
\end{aligned} \quad (4.9)$$

Если еще учесть, что  $F_{ij} = F_{ji}$ , то уравнение (6) можно записать в виде:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \Sigma & 0 & 0 \\ 0 & F_{22} - \Sigma & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} - \Sigma \end{vmatrix} = 0 \quad (4.10)$$

Соотношение (10) представляет собой кубическое уравнение относительно  $\Sigma = \rho v^2_i$ . Нахождение корней этого уравнения приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \rho v^2_i &= F_{11}; \\ \rho v^2_{2,3} &= (F_{22} + F_{33})/2 \pm 0,5 [(F_{22} + F_{33})^2 + 4F_{23}^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Для расчета значений скоростей звука  $V_1, V_2, V_3$  в пленке ZnO в (11) надо подставить значения модулей Кристоффеля  $F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{23}$ , вычисленные по (9) используя упругие константы [124].

$$\begin{aligned} C_{11} &= 209,7 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}; \\ C_{12} &= 121,1 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}; \\ C_{13} &= 105,1 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}; \\ C_{33} &= 210,1 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}; \\ C_{44} &= 42,44 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}; \end{aligned}$$

и значение плотности  $\rho = 5676 \text{ кг/м}^3$ .

При приложении переменного электрического поля с  $E$  вдоль оси  $Z$  отличной от нуля при данном угле  $\varphi$  пьезоэлектрические константы  $e'_{ij}$  вызовут колебания, как сжатия-растяжения, так и колебания сдвига.

Электрическое поле, направленное вдоль нормали к плёнке возбуждает в нем продольную волну с помощью модуля  $e'_{33}$ , определяемую модулем упругости  $C'_{33}$ , а пьезоконстанта  $e'_{34}$  возбудит сдвиговую волну, определяемую модулем упругости  $C'_{44}$ .

Эффективность генерации электромеханическим преобразованием волн колебаний определяется квадратом коэффициента электромеханической связи. Значения квадрата констант  $K'_{33}$  и  $K'_{34}$ , эффективность генерации соответствующих волн плёнкой ZnO могут быть вычислены по формулам:

$$\begin{aligned} K'_{33} &= e'_{33} (C'_{33} \cdot \epsilon'_{33})^{-1/2}; \\ K'_{34} &= e'_{34} (C'_{34} \cdot \epsilon'_{34})^{-1/2}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Составляющие диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{33}$  и  $\epsilon'_{34}$ , которые входят в выражение (12) определяются, значениями  $\epsilon^T_{11} = \epsilon^T_{22} = 81,99 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}$ ,  $\epsilon^T_{33} = 97,39 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$  и направляющими

косинусами.

Вычисленные таким образом значения квадратов  $K'_{33'}$  и  $K'_{34}$  в виде кривых даны на рисунке 1.5 (глава I). Согласно построенным кривым изменения  $K'^2_{33}$  и  $K'^2_{34}$  видно, что при малых значениях угла  $\varphi$  эффективность генерации продольной волны, обусловленная деформацией сжатия – растяжения, велика по сравнению с эффективностью генерации волн, обусловленных сдвиговыми колебаниями.

При увеличении угла  $\varphi$  до  $25 - 28^\circ$  эффективность генерации сдвиговых волн становится выше эффективности генерации продольных волн примерно в 2,8 раза. При  $\varphi \approx 45^\circ$  эффективность генерации продольных волн равна нулю, но с дальнейшим увеличением этого угла она вновь возрастает. Таким образом, если пленки ZnO рассматривать с точки зрения получения максимальной эффективности преобразования высокочастотной электромагнитной энергии в энергию гиперзвука, то ось С их кристаллитов должна быть перпендикулярна поверхности звукопровода, при возбуждении продольных волн и наклонена на  $25-28^\circ$  при возбуждении сдвиговых волн.

В работе были использованы звукопроводы в форме параллелоипеда из плавленого кварца и сапфира с размерами  $10 \times 10 \times 30$  мм и  $5 \times 5 \times 25$  мм, соответственно. Для получения пленок первого типа достаточно отполированную поверхность звукопровода из  $Al_2O_3$  ориентации (0001) отжечь в вакууме в течение 2-3 часов при температуре зоны подложки меньше  $868K$  [127]. С повышением температуры подложки выше  $868K$  растущая пленка ZnO на первом этапе состоит из участков ориентации (0001) и (1124), а на более, позднем наблюдается рост пленки ориентации (1124), ось С кристаллов которой наклонена к поверхности подложки на  $51^\circ$ .

Пленка ZnO, состоящая из участков ориентации (0001) и (1124) с общими площадями примерно 1:1, может генерировать и поперечные, и сдвиговые волны, но от такой пленки нельзя ожидать большой эффективности преобразования электромагнитной энергии в энергию акустическую. В такой пленке трудно установить реальное соотношение площадей участков ориентации (0001) и (1124). При помещении ее в электрическое поле, совпадающее с нормалью к поверхности пленки, возбуждаются не только продольные, но и поперечные волны. Максимальная эффективность возбуждения,

поперечных волн на резонансных частотах на 16 дБ больше эффективности возбуждения продольных волн. Частотная зависимость потерь  $D$  на двойное преобразование в пленке толщиной 7 мкм, состоящей из участков ориентации (0001) и (1124), дана на рис. 4.6. Частотная зависимость такого преобразователя описывается выражением (2). В пленках ZnO ориентации (1124) можно наблюдать генерацию только поперечных колебаний.

Оказалось, что существует способ закрепления роста ориентации (0001) ZnO на (0001)  $Al_2O_3$  во всем интервале температур осаждения. Для этого достаточно отполированную поверхность (0001)  $Al_2O_3$  с температурой 850 К методом ионного распыления нанести тугоплавкий металл, например, вольфрам толщиной в пределах нескольких моноатомных слоев, а затем осуществить отжиг звукопровода или пластинки в вакууме в течение 40 минут при температуре -1200 К. В процессе такого отжига между напыленным металлом и  $Al_2O_3$  происходит твердофазная реакция, результатом которой является образование в контактном приповерхностном слое  $Al_2O_3$  шпинельной фазы с упорядоченной решеткой.

Для подобной перестройки структуры поверхности любой ориентации  $Al_2O_3$  удастся использовать тонкий слой оксида металла, получаемый ионным распылением металла тем же методом в реактивной среде. В этом случае температура отжига должна быть больше на 150 – 200 К, чем при отжиге подложек с металлом.

При условии применения примеси определенной природы удастся закрепить рост пленки ZnO данной ориентации на  $Al_2O_3$ , то изменением природы примеси на этой же ориентации  $Al_2O_3$  удастся получить эпитаксиальные слои ZnO различных ориентации.

Из приведенных нами, а также результатов работы [128] следует, что во всех отношениях целесообразнее обрабатывать поверхность  $Al_2O_3$  методом вакуумного отжига для получения эпитаксиальных слоев ZnO в целях применения в опто- и акустоэлектронике, чем с этой же целью подбирать специальные среды  $Al_2O_3$ , как это предлагают авторы работы [7].

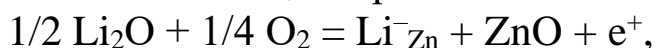
В пленках оксида цинка с ориентацией (1011) направление нормали составляет с полярной осью угол  $62^\circ$ . В этом же случае действующий коэффициент электромеханической связи для продольной волны составляет ~13-15 % от максимальной величины  $K_{33}$ , а для сдвиговой ~2%. В такой пленке наблюдается генерация чистой

продольной волны с потерями на двойное преобразование ~60 дБ. Расчетные потери составляют 50 - 52 дБ (рис.4.7.) .

Из теории следует, а практика подтверждает, что наибольший интерес представляют пленки оксида цинка ориентации (0001) на плоскости (0001)  $Al_2O_3$ . Если такие пленки получены на монокристаллической поверхности  $Al_2O_3$ , то они имеют шероховатую поверхность, поскольку она сплошь покрыта четко ограниченными шестиугольными, ступенчатыми пирамидами. Размер отдельных фигур роста зависит от пресыщения и толщины пленки. В таких пленках возбуждались чистые продольные волны с параметрами, близкими к теоретическим. Потери на двойное преобразование на частоте от 200 до 500 МГц составили ~ 40 дБ (рис.4.8.). Морфологическая особенность роста пленок (0001) ZnO определяет широкополосность преобразователей на их основе.

Исходное сопротивление пленок ZnO, полученных по реакции (1), всегда меньше 10 Ом·м. Использовать их в качестве преобразователей удастся после компенсации проводимости. В качестве компенсирующей примеси в большинстве случаев, используют какой - либо щелочной металл, тогда он в ZnO должен быть в состоянии замещения цинка.

Например, литий, растворенный в ZnO до одного мольного процента, действует в качестве акцептора в соответствии с реакцией:



если легирование проводится при  $T > 900$  К.

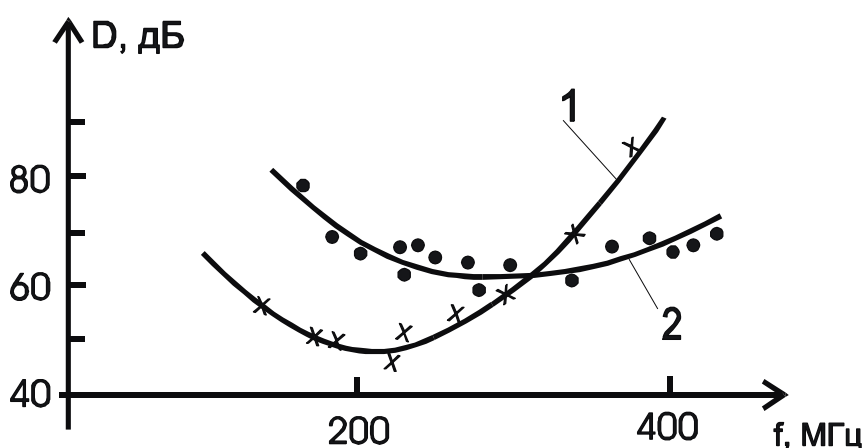


Рис.4.6. Потери D. на двойное преобразование в пленке ZnO толщиной 6,8 мкм с участками ориентации (0001) и (1124). 1 - поперечные волны; 2 - продольные волны.

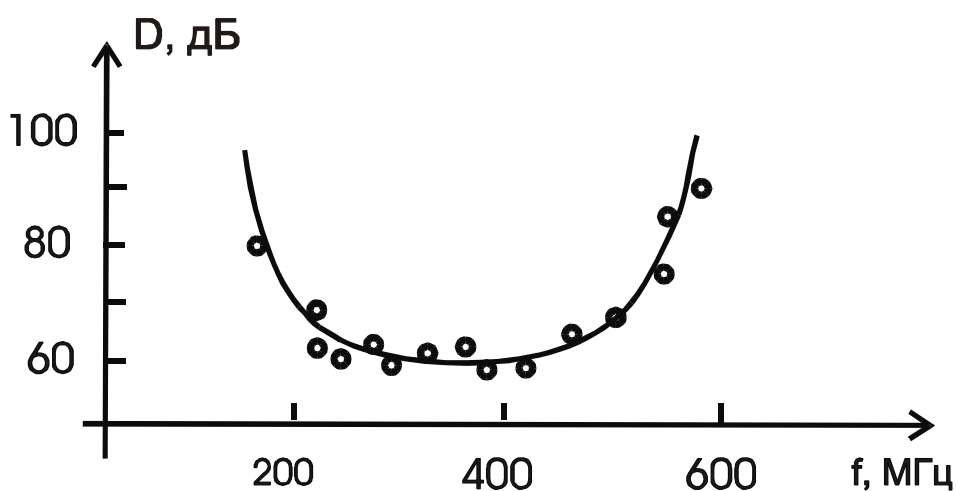


Рис. 4.7. Потери  $D$  на двойное преобразование электромагнитных колебаний в продольные акустические колебания в пленке  $ZnO$  толщиной 9 мкм с ориентацией (1011).

При столь высоких температурах литий не только быстро диффундирует в  $ZnO$ , но и взаимодействует с поверхностью  $Al_2O_3$ . В результате такого взаимодействия на поверхности  $Al_2O_3$  образуется шпинель  $Li_2Al_2O_4$ . С таким слоем звукопровод больше не удастся использовать для получения эпитаксиального слоя  $ZnO$ . Кроме того, при меньших температурах легирования ( $T < 900$  К) литий в  $ZnO$  оказывается донором.

В связи с этим для тех же целей в нашей работе стали применять натрий, который диффундирует в  $ZnO$  с меньшей скоростью при  $T \geq 10^3$  К. Он в  $ZnO$  так же, как и литий является акцептором. Исходя из данных соображений, в работе по изучению влияния термообработки и степени легирования использовался метод термического разложения  $Na_2CO_3$  по поверхности пленки. Однако и в этом случае потери на двойное преобразование не ниже 40 дБ.

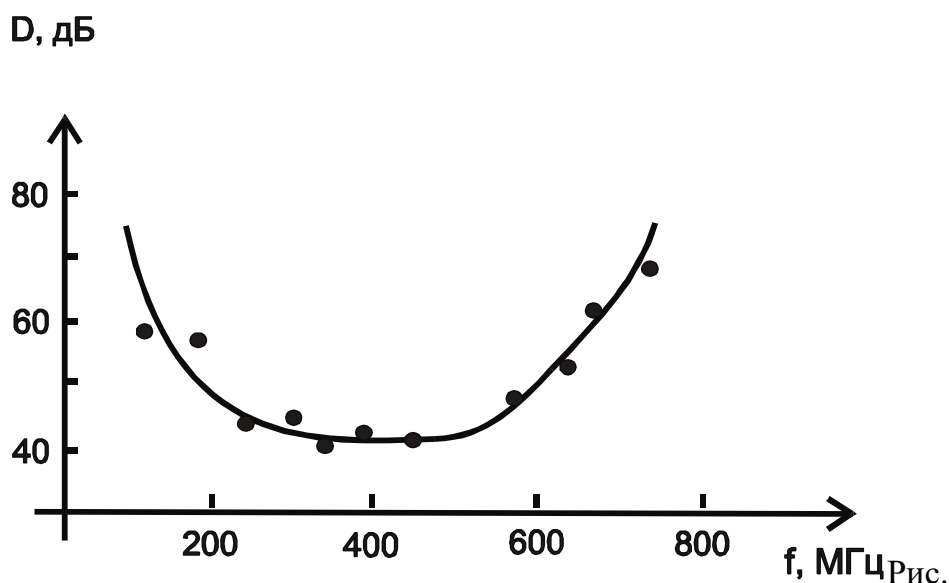


Рис. 4.8. Потери на двойное преобразование в плёнках ZnO толщиной 9 мкм с ориентацией (0001).

При использовании пленок ZnO, получаемых магнетронным распылением, последовательность процесса изготовления пьезопреобразователя была следующей. В качестве материала нижнего электрода был использован нихром, который наносился методом магнетронного распыления в среде аргона. Поскольку высокоориентированные пленки ZnO растут только на аморфной поверхности, на пленку нихрома наносили промежуточный слой оксида тантала ( $Ta_2O_5$ ) реактивным магнетронным распылением мишени из тантала. Благодаря малой толщины такая пленка практически не изменяет акустические параметры преобразователя. Следующим этапом процесса был отжиг структуры на воздухе при температуре  $\sim 500$  °C в течении 30 минут с целью повышения сопротивления пленки ZnO. На заключительном этапе наносили верхний электрод (нихром) с подслоем  $Ta_2O_5$ .



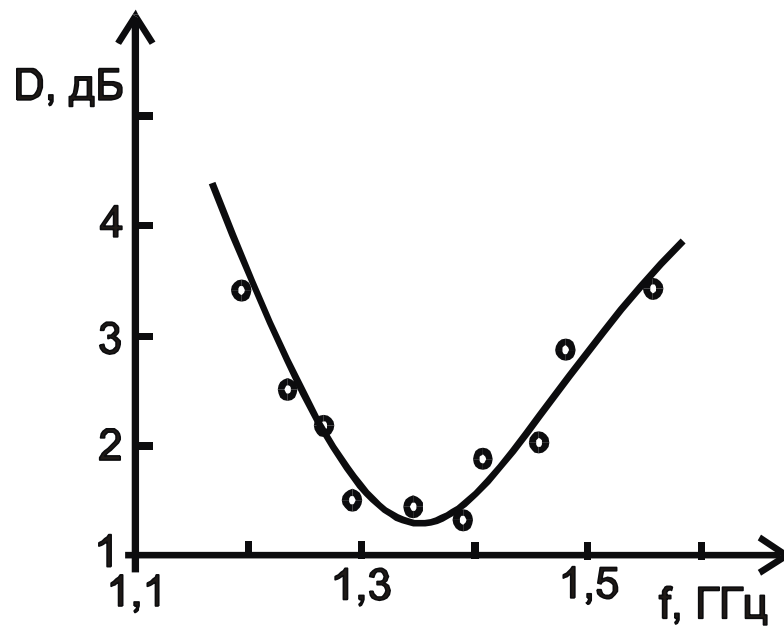


Рис. 4.9. Частотная зависимость потерь на двойное преобразование пленочного ZnO-преобразователя продольных волн.

Потери на двойное преобразование пленочных ZnO преобразователей изготовленных магнетронным распылением, гораздо ниже потерь слоистых ZnO-преобразователей, изготовленных методом химтранспорта (рис. 4.9).

Минимальная величина потерь преобразования равна 1,3 дБ, частота минимума  $f = 1,35$  ГГц, ширина полосы пропускания  $\Delta f = 0,42$  Гц.

Таким образом, высокоориентированные высокоомные пленки оксида цинка, полученные методом магнетронного распыления, можно использовать для изготовления эффективных преобразователей высокочастотной электромагнитной энергии в энергию гиперзвуковых колебаний, и они перспективны для применения в акусто- и оптоэлектронике.

### 4.3 Выводы

1. Удельное сопротивление пленок ZnO сильно зависит от температуры подложки и находится в прямой зависимости от их структурного совершенства.

- пленки, полученные на подслое с температурой до 500 °С, обладают сопротивлением  $10^6$  Ом·см. Высокое сопротивление их обусловлено значительностью межкристаллитной области, осаждающей несовершенной структурой;

- пленки, полученные при температурах 600-700 °С низкоомны ( $\rho \approx 1 \div 10$  Ом·см). При этих температурах протяженность межкристаллитных границ наименьшая, поэтому доминирующую роль в механизме проводимости играют не межкристаллитные границы, а сами кристаллиты.

2. При отжиге низкоомных высокоориентированных пленок на воздухе удается их сопротивление повысить до  $\sim 10^6$  Ом·см.

3. Легированные бериллием высокоориентированные пленки ZnO без дополнительной термообработки обладают сопротивлением  $10^3$  Ом·см. Их отжиг на воздухе ( $T > 500$  °С) приводит к увеличению сопротивления до  $10^6$  Ом·см.

4. Исходное сопротивление пленок ZnO, полученных методом химтранспорта всегда меньше 10 Ом·см. Они могут быть использованы в качестве пьезопреобразователей только после компенсации проводимости. Потери на двойное преобразование составляют около 40 дБ. Широкополостность преобразователей связано с морфологическими особенностями роста пленок.

5. Для преобразователей на основе пленок ZnO, полученных методом магнетронного распыления, потери на двойное преобразование составляют 1,3-4 дБ, и они перспективны для применения в опто - и акустоэлектронике.

## ГЛАВА 5 СВЕТОТРАНЗИСТОРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

### 5.1 Светотранзистор

Одной из основных тенденций развития современной электронной техники является микроминиатюризация электронных компонентов интегральных схем. Главным препятствием на пути повышения степени интеграции стоит опасность температурных ударов за счет увеличения удельного тепловыделения. Применение систем охлаждения за счет громоздкости и инерционности контрпродуктивно. Также свои сложности имеются у криоэлектроники в области сверхпроводимости. Обобщая перечисленные недостатки современных электронных схем можно констатировать, что все электронные компоненты в большей или меньшей степени являются источниками тепловыделения, а все системы охлаждения, при локальном создании ограниченной зоны охлаждения, требуют гораздо большую зону для отвода тепла в виде кондукции, конвекции или излучения. При создании новых электронных компонентов традиционно в качестве основных критериев рассматриваются быстродействие, габариты, энергопотребление и т.д. и в последнюю очередь, по остаточному принципу, уровень тепловыделений активных и пассивных компонентов электронных схем.

Вместо того чтобы констатировать заданный уровень тепловыделений и выбирать по факту параметры системы охлаждения, целесообразно проводить анализ теплофизических процессов в электронных компонентах для принятия конструктивных и технологических решений для снижения уровня тепловыделений.

Традиционные методы отвода тепла в виде кондукции, конвекции и излучения практически исчерпали себя при конструировании сверхбольших интегральных схем. В тоже время современные электронные компоненты позволяют модифицировать отвод тепла для перспективных разработок. Отвод тепла в виде излучения [9] подразумевает трансформацию теплового движения

атомов при соударении в изменении энергетических уровней электронов в атоме в большую сторону, а при возвращении на исходную орбиту разница между энергетическими уровнями преобразуется в электромагнитное излучение.

Причем, чем выше температура, тем большую энергию приобретают атомы при соударении и тем выше энергия электромагнитных квантов и выше их частота.

Несмотря на то, что отвод тепла в виде излучения имеет ряд преимуществ (безынерционность, эффективность и т.д.), главным недостатком является необходимость повышения рабочих температур до диапазонов при которых наступают тепловые пробой электронных компонентов. При меньших температурах отвод энергии незначителен. Поэтому отвод тепла в виде излучения редко используется в традиционных схемах охлаждения.

С появлением светодиодов возникла возможность модифицировать систему охлаждения для отвода тепла в виде излучения. В светодиодах излучение возникает не за счет нагрева кристаллической решетки, а за счет рекомбинации электронов и дырок и испускание излучения за счет разницы в энергии свободного электрона и электрона в составе атома после рекомбинации. В этом случае тепло не выделяется. Наоборот – появляется возможность дополнить известный эффект Пельтье в термоэлектрических устройствах для получения эффективного охлаждения.

Известен способ отвода тепла от тепловыделяющих электронных компонентов в виде излучения [9], в котором используются светодиодные излучатели, предназначенные для преобразования тепловой энергии, поступившей с холодных спаев термомодуля в виде электрического тока в энергию излучения.

В основе светотранзистора [13] лежит структура, представляющая собой соединенные последовательно три полупроводниковые ветви (рис. 5.1) первая и третья из которых обладает электронной ( $n$ ), а вторая дырочной ( $p$ ) проводимостью для  $n$ - $p$ - $n$  транзистора или наоборот для  $p$ - $n$ - $p$  транзистора.

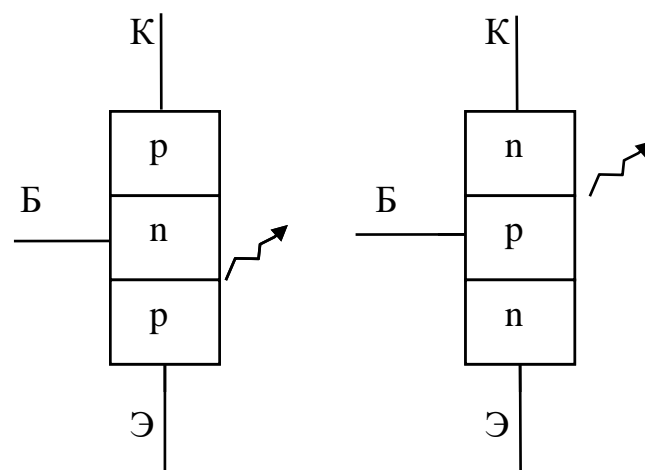


Рис. 5.1. Светотранзистор с  $p-n-p$  и  $n-p-n$ -структурой.

В отличие от обычного биполярного транзистора один  $p-n$ -переход сформирован в виде светоизлучающего. Для  $p-n-p$ -транзистора излучающим переходом является база – эмиттер, для  $n-p-n$ -транзистора - база-коллектор. Если электрон перемещается через переход с потерей энергии, то эта энергия выделяется в виде тепла или излучения, а если с приобретением энергии, то теплота поглощается на этом переходе. В обычных транзисторах количество выделяемого тепла превышает количество поглощаемого, поэтому в процессе работы транзисторы нагреваются и чем больше ток, тем больше нагрев. В светоизлучающем переходе можно подобрать ток таким образом, что джоулевые тепловыделения оказываются меньше термоэффекта и часть энергии превратится в излучение. В этом случае в транзисторе вместо выделения тепла в переходе часть энергии будет превращена в излучение и уйдет в окружающую среду, а второй переход транзистора поглотит такое количество тепла, что общая температура транзистора станет меньше и вместо нагрева транзистор будет охлажден.

При прохождении сквозь светотранзистор (например:  $p-n-p$ -структуры) постоянного электрического тока от эмиттера к коллектору через базу, возникает разность температур, обусловленная выделением тепла Джоуля и испусканием излучения на переходе эмиттер-база и выделением тепла Джоуля и поглощением теплоты Пельтье на переходе база-коллектор.

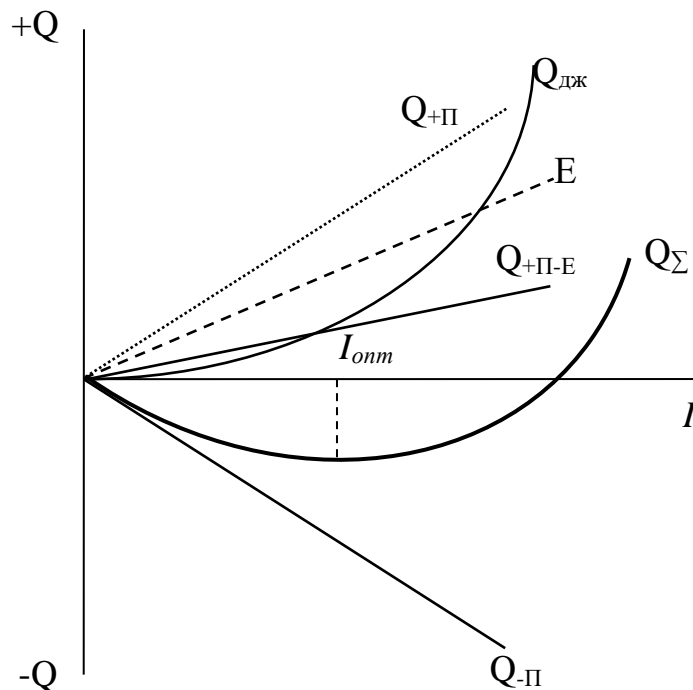


Рис. 5.2. Зависимость тепла от величины питающего тока  $I$ :

$Q_{\Sigma}$  - тепловой баланс светотранзистора,

$Q_{дж}$  - эффект Джоуля,

$Q_{-П}$  - охлаждающий эффект Пельтье на переходе база-коллектор,

$Q_{+П}$  - нагревающий эффект Пельтье на переходе эмиттер-база,

$Q_{+П-Е}$  - результирующее тепло на переходе эмиттер-база,

$E$  - энергия излучения.

На рис. 5.2 приведена зависимость тепла от величины питающего тока  $I$ , приходящего на светотранзистор за счет эффекта Джоуля  $Q_{дж}$ , охлаждающего эффекта Пельтье  $Q_{-П}$  (переход база-коллектор), нагревающего эффекта Пельтье  $Q_{+П}$  (переход эмиттер-база), результирующее тепло на переходе эмиттер-база  $Q_{+П-Е}$  и энергии излучения  $E$ . Где  $Q_{+П-Е}$  находится как разница нагревающего эффекта Пельтье и энергии излучения отводимого в окружающую среду:

$$Q_{+П-Е} = \Pi_{ЭБ} I t - E. \quad (5.1)$$

Поскольку эти эффекты имеют место в одной электрической цепи, складывая их алгебраически, получаем результирующую

кривую  $Q_{\Sigma}$  которая характеризует тепловой баланс светотранзистора при различных значениях питающего тока.

Кривая  $Q_{\Sigma}$  имеет минимум, соответствующий оптимальному току  $I_{opt}$ , при котором имеет место максимальное понижение температуры на светотранзисторе. Благодаря пологому минимуму кривой  $Q_{\Sigma}$  максимальное охлаждение, создаваемое светотранзистором, не очень резко зависит от изменения питающего тока. В реальных конструкциях светотранзисторов изменение силы тока на  $\pm 10\%$  от оптимального значения практически не сказывается на степени охлаждения:

$$Q_{\Sigma} = I^2 R t - P_{БК} I t + P_{ЭБ} I t - E, \quad (5.2)$$

где  $P_{БК}$  - коэффициент Пельтье охлаждающего перехода светотранзистора;

$P_{ЭБ}$  - коэффициент Пельтье нагревающего перехода светотранзистора;

$R$  - сопротивление светотранзистора.

Для определения условий, при которых светотранзистор создает максимальное понижение температуры, требуется провести сравнительный анализ электротеплофизических свойств. Чем меньше теплота Джоуля, тем более низкие температуры можно получить. Так как сопротивление светотранзистора зависит от геометрических размеров и удельного сопротивления, то при изготовлении светотранзистора в виде тонкопленочной структуры можно сделать теплоту Джоуля практически незначимой. Другим показателем, влияющим на снижение температуры является степень преобразования в излучение электронного потока. Чем больше доля излучения и выше его частота (вплоть до ультрафиолетового диапазона), тем больше энергии будет мгновенно отведено в окружающую среду и тем самым можно так подобрать параметры светотранзистора, что охлаждающий эффект Пельтье вместе с энергией излучения окажут большее влияние на светотранзистор, чем выделения тепла Джоуля и остаток нагревающего эффекта Пельтье. В этом случае непрерывное воздействие охлаждающего интегрального эффекта на светотранзистор будет планомерно понижать его температуру теоретически до абсолютного нуля (при соответствующей теплоизоляции от окружающей среды). Причем

после достижения сверхпроводимости эффект Джоуля полностью исчезнет ( $R=0$ ), а эффект Пельтье и излучение останутся. Дополнительным преимуществом является возможность рекуперации энергии излучения при помощи солнечных батарей для обеспечения эффективных режимов энергосбережения на основе электронных схем с применением светотранзисторов.

Это особенно важно для интегральных схем с высокой степенью интеграции, так как позволяет разместить большее число компонентов на единицу площади. Кроме того, дополнительным преимуществом является полное отсутствие тепловых пробоев. Уменьшение тепловых выделений позволяет исключить вероятность теплового пробоя транзистора. Таким образом, система охлаждения транзистора оказывается неотъемлемой составной частью самого транзистора, причем отвод тепла происходит практически безинерционно со скоростью света. Оптические свойства транзистора позволяют интегрировать его в оптронные схемы. Недостатком транзистора являются ограниченные режимы оптимальных токов. Однако это практически не мешает использовать его в дискретных схемах для цифровой электроники.

В качестве материалов для изготовления светотранзистора могут быть использованы любые материалы, традиционно используемые при изготовлении светодиодов а именно фосфид галлия (GaP), нитрид галлия (GaN), карбид кремния (SiC).

Разработанный светотранзистор является логическим продолжением развития светодиодных компонентов и имеет широкие перспективы для применения в сверхбольших интегральных схемах.

## 5.2 Светотранзистор с высоким быстродействием

Для повышения быстродействия биполярных транзисторов в импульсном режиме работы целесообразно изменить его структуру таким образом, чтобы в отличие от обычного биполярного транзистора  $p-n$ - и  $n-p$ -переходы были сформированы соответственно в виде светоизлучающего и фотопоглощающего и образовали интегральную оптопару внутри самого транзистора [14]. Быстродействие обычных биполярных транзисторов зависит от



дрейфовой скорости в полупроводнике базы транзистора, которая составляет приблизительно десятые доли миллиметра в секунду. В случае если импульс передается от эмиттера через базу на коллектор в виде светового импульса, а не в перемещении зарядов через базу, быстродействие возрастет многократно, так как скорость света  $3 \cdot 10^8$  м/с больше, чем скорость перемещения зарядов в полупроводнике базы транзистора в  $3 \cdot 10^{13}$  раз. Кроме того, световой импульс может быть использован для непосредственного воздействия на базу транзистора следующего каскада, что также позволит повысить быстродействие уже всей схемы в целом.

На рис. 5.3 изображены биполярные транзисторы с *p-n-p*- и *n-p-n*-структурами. Светоизлучающим переходом в биполярном транзисторе является тот переход, на котором электроны переходят из *p* зоны в *n* зону теряют энергию. Фотопоглощающим является переход, на котором электроны переходят из *n* зоны в *p* зону, приобретая извне дополнительную энергию от излучения, как в обычном фототранзисторе. Конструктивно оптопара выполняется в виде направленных друг на друга светоизлучающего и фотопоглощающего переходов.

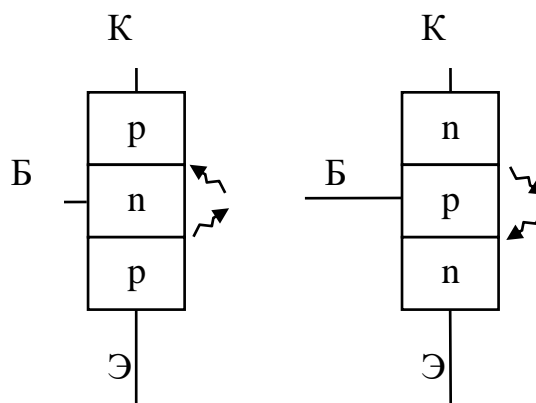


Рис. 5.3. Биполярные транзисторы с *p-n-p*- и *n-p-n*-структурами.

В качестве материалов светотранзистора с высоким быстродействием могут быть использованы любые материалы, традиционно используемые при изготовлении светодиодов а именно фосфид галлия (GaP), нитрид галлия (GaN), карбид кремния (SiC). Конструктивно к обычному корпусу светодиода добавляется ещё один полупроводниковый переход с высокой фоточувствительностью. Причем в качестве материалов этого перехода могут быть использованы материалы, применяемые

традиционно при изготовлении фотодиодов и фототранзисторов (германий Ge, кремний Si и др.).

### 5.3 Полевой транзистор с неизолированным затвором со светоизлучающим р-п-переходом и изменением сопротивления сток-исток за счет фоточувствительности полупроводника

Помимо теплофизических характеристик и быстродействия транзистора важным показателем является его коэффициент усиления. Поэтому повышение коэффициента усиления, например, полевых транзисторов с неизолированным затвором, является актуальной задачей.

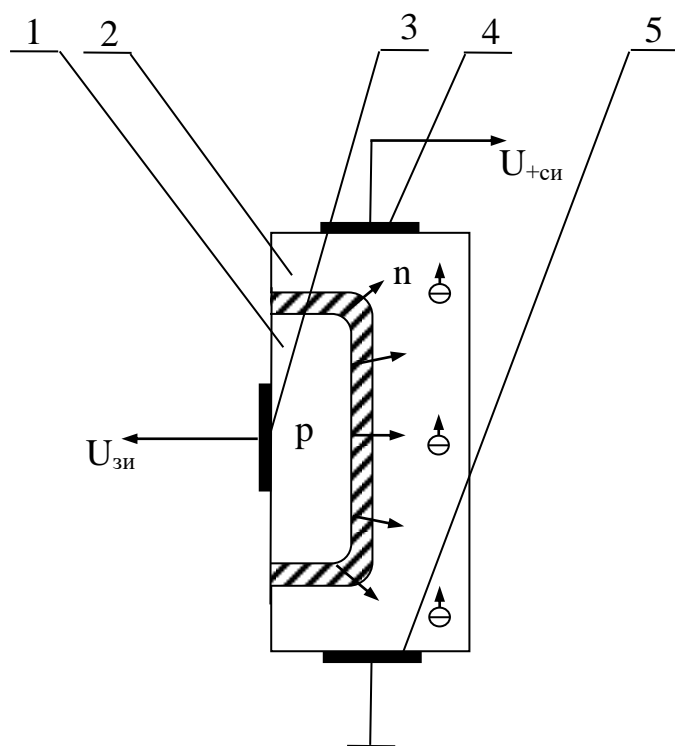


Рис. 5.4. Схема полевого транзистора с неизолированным затвором со светоизлучающим р-п-переходом и изменением сопротивления сток-исток за счет фоточувствительности полупроводника.

Это достигается тем, что помимо обычного усиления за счет изменения размеров запирающего слоя р-п-перехода и регулировки геометрических размеров канала протекания электронов от истока к

стоку используется дополнительный эффект за счет генерации фотонов в светодиодном р-п-переходе и последующем поглощении этих фотонов в полупроводниковом кристалле для генерации пар электрон-дырка с целью уменьшения сопротивления проводника п-типа и увеличения силы тока [13, 14].

На рис. 5.4 изображена схема полевого транзистора с неизолированным затвором со светоизлучающим р-п-переходом и изменением сопротивления сток-исток за счет фоточувствительности полупроводника.

Транзистор работает следующим образом: между полупроводниками р-типа 1 и п-типа 2 возникает запирающий слой, размеры которого зависят от напряжения на затворе 3, стоке 4 и истоке 5. Электроны от истока 5 по полупроводнику п-типа 2 перемещаются к положительному стоку 4. При подаче на затвор 3 отрицательного напряжения, запирающий слой будет увеличиваться и поперечное сечение канала проводимости для электронов будет уменьшаться, сопротивление будет расти и ток снижаться. В этот момент отсутствует генерация фотонов на р-п-переходе, т.е. светодиодный переход заперт. При подаче на затвор 3 положительного напряжения запирающий слой уменьшается и поперечное сечение канала проводимости для электронов будет увеличиваться, сопротивление будет уменьшаться и ток возрастет, также как и в обычном полевом транзисторе с неизолированным затвором. Однако за счет того, что р-п-переход начнет генерацию фотонов, произойдет уменьшение сопротивления полупроводника п-типа 2 за счет генерации пар электрон-дырка при поглощении фотонов атомами кристалла. В результате протекающий ток увеличится. Таким образом, за счет использования светоизлучающего р-п-перехода и фоточувствительного полупроводника п-типа 2 между стоком 4 и истоком 5 коэффициент усиления транзистора будет выше, чем у обычных полевых транзисторов с неизолированным затвором.

В качестве материалов для изготовления полевого транзистора с неизолированным затвором со светоизлучающим р-п-переходом и изменением сопротивления сток-исток за счет фоточувствительности полупроводника могут быть использованы любые материалы, традиционно используемые при изготовлении светодиодов а именно фосфид галлия (GaP), нитрид галлия (GaN), карбид кремния (SiC).

Разработанный полевой транзистор является логическим продолжением развития светодиодных и светотранзисторных электронных компонентов и имеет широкие перспективы для применения в сверхбольших интегральных схемах.

#### 5.4 Экономичный световой транзистор

В настоящее время можно повысить экономичность биполярных транзисторов в импульсном режиме работы.

Это достигается тем, что часть полезного сигнала, проходящего через транзистор преобразуется на одном  $n-p$ -переходе в оптическое излучение [3, 4, 9], а на втором происходит обратное преобразование оптического излучения в полезный электрический сигнал, причем за счет того, что база, эмиттер, коллектор выполнены в виде зеркальных металлических электродов все фотоны после многократных переотражений внутри транзистора будут преобразованы в электричество даже при невысоком КПД фотопреобразующего  $n-p$ -перехода.

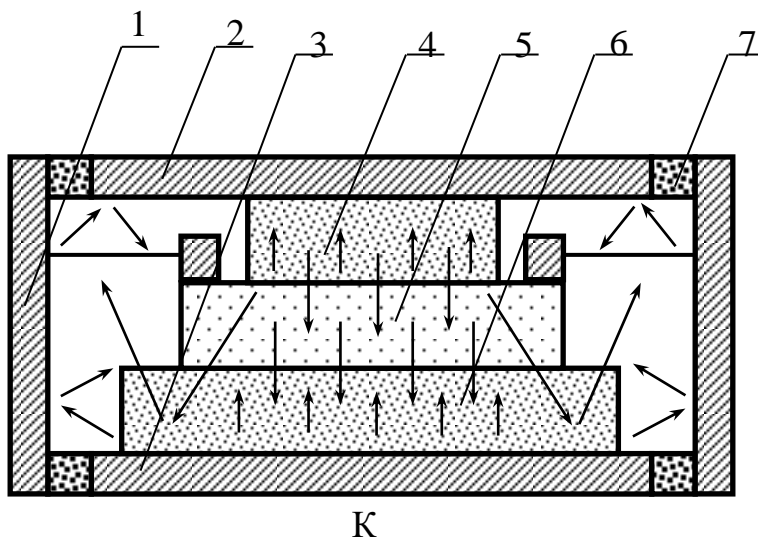


Рис. 5.5. Экономичный световой транзистор  $n-p-n$ -структуры.

На рис. 5.5 изображен экономичный световой транзистор  $n-p-n$ -структуры. Конструктивно экономичный световой транзистор заключен внутри зеркальных металлических электродов: база 1, эмиттер 2, коллектор 3. Светоизлучающим переходом в биполярном транзисторе является тот переход, на котором электроны переходят

из  $n$  зоны 4 в  $p$  зону 5, в результате чего вместо тепловых потерь энергия рассеивается в виде оптического излучения. Фотопреобразующим является переход, на котором электроны переходят из  $p$  зоны 5 в  $n$  зону 6, приобретая извне дополнительную энергию от излучения, как в обычной солнечной батарее. База 1, эмиттер 2, коллектор 3 электрически изолированы друг от друга диэлектрическим материалом 7.

В результате экономичный световой транзистор, сохраняя достоинства способа охлаждения светодиодов [9], светотранзисторов [13] и высокое быстродействие светотранзистора [14], приобретает высокую экономичность за счет генерации электричества из фотонов на фотопреобразующем  $n$ - $p$ -переходе при помощи зеркальных металлических электродов.

В качестве материалов экономичного светового транзистора могут быть использованы любые материалы, традиционно используемые при изготовлении светодиодов а именно арсенид галлия (GaAs), фосфид галлия (GaP), нитрид галлия (GaN), карбид кремния (SiC).

## 5.5 Светотранзистор с двумя излучающими переходами

Уменьшение тепловыделений биполярных транзисторов достигается тем, что в отличие от обычного светотранзистора с одним излучающим  $p$ - $n$ -переходом [13], оба перехода сформированы в виде светоизлучающих, а сам транзистор включается по схеме с общей базой, причем оба источника питания для базы – эмиттера и базы – коллектора подключаются таким образом, что оба  $p$ - $n$ -перехода могут быть одновременно открыты или закрыты. Если электрон проходит через  $p$ - $n$ -переход с уменьшением энергии, то эта энергия выделится в виде излучения, а если с увеличением энергии, то теплота поглощается на этом переходе. При открывании  $p$ - $n$ -переходов и генерации фотонов, возникает также и обратный эффект с поглощением фотонов в полупроводниковых материалах  $p$ - $n$ -переходов и увеличением проводимости за счет генерации электронов и дырок, что в свою очередь приводит к дополнительному усилению тока в транзисторе, причем быстродействие процесса соразмерно скорости света.

На рис. 5.6 изображены биполярные транзисторы с  $p-n-p$ - и  $n-p-n$ -структурами в которых оба перехода являются излучающими. На рис. 5.6, *a* светотранзистор излучает фотоны с обоих  $p-n$ -переходов, т.к. источники питания подключены таким образом, что оба перехода открыты и происходит испускание фотонов с частичным их поглощением в полупроводниковых материалах и усилением тока базы за счет увеличения проводимости. На рис. 5.6, *b* приведена работа светотранзистора при подаче на базу запирающего потенциала большего, чем на коллекторе или эмиттере и возникновение охлаждающего эффекта Пельтье с поглощением тепла на обоих  $p-n$ -переходах.

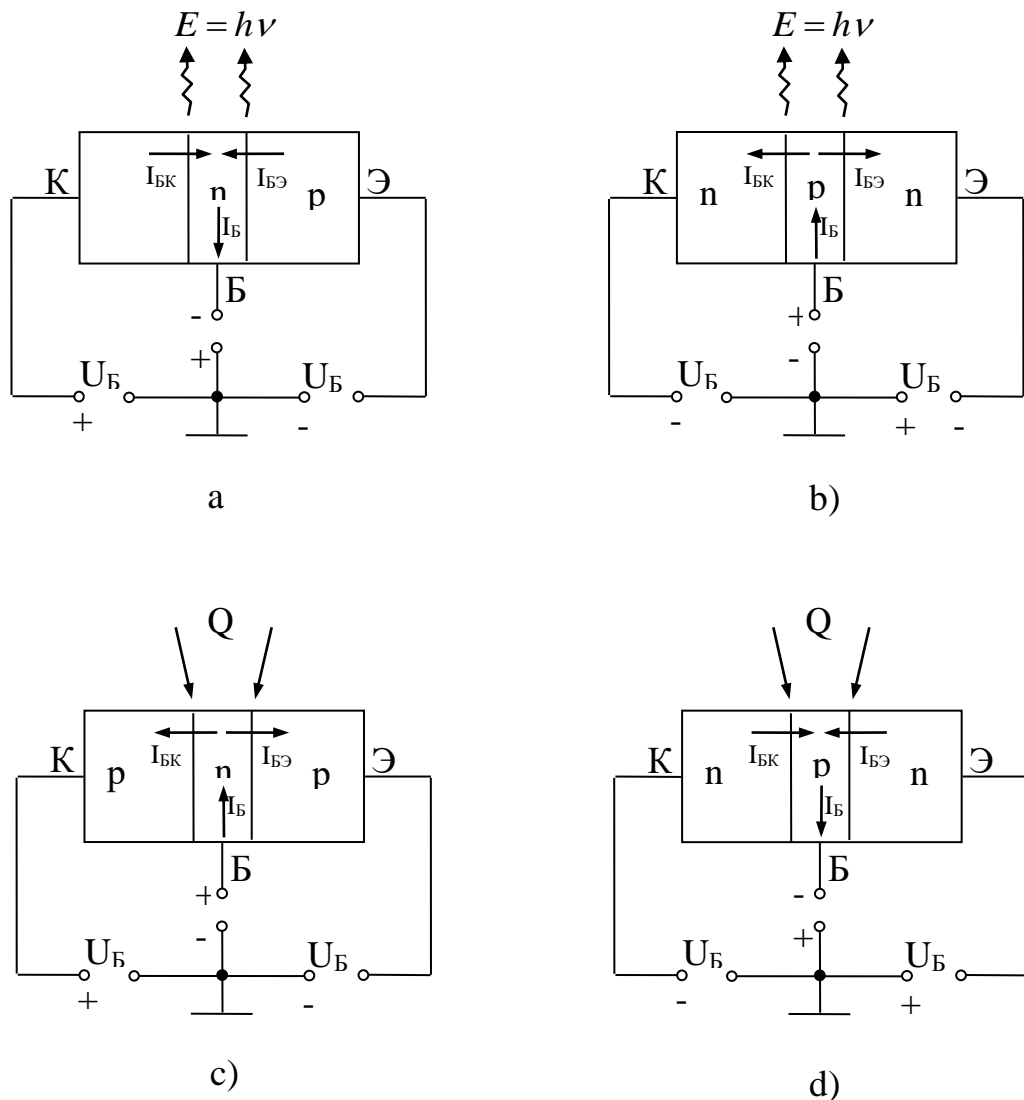


Рис. 5.6. Биполярные транзисторы с  $p-n-p$ - и  $n-p-n$ -структурами с двумя излучающими переходами.

На рис. 5.6, *c* и *d* приведены аналогичные режимы для *n-p-n*-транзисторов. Таким образом, в открытом состоянии светотранзистор с двумя излучающими переходами с усилением передает цифровую информацию с высоким быстродействием по оптическому каналу. А в закрытом состоянии осуществляет охлаждение, позволяющее в конечном итоге увеличить степень интеграции сверхбольших интегральных схем и повысить энергосбережение за счет исключения дополнительных внешних систем теплоотвода.

Светотранзистор изготавливается из фосфида галлия (GaP), нитрида галлия (GaN), карбида кремния (SiC) или других подобных материалов.

Разработанный светотранзистор с двумя излучающими переходами позволяет повысить производительность цифровой техники при одновременном снижении энергетических затрат.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Определены оптимальные параметры процесса получения высокоориентированного роста пленок ZnO на аморфных и монокристаллических подложках методом ионного распыления.

2. Электронографическими исследованиями установлено, что ориентация (0001)ZnO на аморфной поверхности является начальной и степень совершенства структуры улучшается с увеличением толщины пленки.

3. Показано, что проблема получения высокоориентированных легированных пленок ZnO должна решаться с учетом кристаллохимической особенности его структуры. Установлено, что для получения высокоориентированных пленок ZnO, легированных бериллием, значение плавающего потенциала на подложке необходимо увеличивать с увеличением степени легирования пленки.

4. Легированные бериллием высокоориентированные пленки обладают сопротивлением  $10^3$  Ом·см. Их отжиг на воздухе ( $T > 500$  °C) приводит к увеличению сопротивления до  $10^6$  Ом·см.

5. Предложены режимы изготовления гетероэпитаксиальной структуры ZnO-ZnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- эпитаксиальный слой ZnS на (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен методом газотранспортных реакций; плоскость (111)ZnS параллельна плоскости подложки (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- осаждение ZnO на ZnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществлено магнетронным методом; ZnO растет плоскостью (0001) параллельно плоскости (111)ZnS.

6. Исходное сопротивление пленок ZnO, полученных методом химтранспорта всегда меньше 10 Ом·см. Они могут быть использованы в качестве пьезопреобразователей после компенсации их проводимости. Потери на двойное преобразование составляют около 40 дБ. Широкополостность преобразователей обусловлена с морфологическими особенностями роста пленок.

7. Для преобразователей на основе пленок ZnO, полученных методом магнетронного распыления, потери на двойное преобразование составляют 1,3-4 дБ.

8. На основе гетероструктуры ZnO-ZnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и высокоориентированных высокоомных пленок ZnO возможно создание эффективных устройств опто- и акустоэлектроники.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства. - М.:Наука,1984-166с.
2. Hirschwald W.,Bonasewicz P., Ernst L. et al. Zinc oxide: Properties and behaviour of the bulk, the solid (vacuum and solid) gas interface – Curr. Top. Mater. Sci., 1981, vol.7, p.143-482.
3. Физика и химия соединений  $A^2B^6$  / Под ред.С.А.Медведева. М.: Мир, 1970, с.97-134.
4. Kleber W., Miodoch R. Uber die Synthese von Zinkit – Einkristallen. – Krist. und Techn., 1966, Bd. 1, S.249-259.
5. Hirschwald W., Bonasewicz P., Ernst L. et al. Zinc oxide: Properties and behaviour of bulk, the solid (vacuum and solid) gas interface //Curr. Top. Mater. Sci. – 1981. – V.7. – pp.143-482.
6. Heiland G., Mollwo E., Stockmann E. Electronic processes in zinc oxide //Solid State Phys. – 1959. - V.8. - pp.191-323.
7. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники  $A^2B^6$  и перспективы их применения //Успехи физ. наук. – 1974. – Т.113. – С.129-155.
8. Mollwo E. Die Wirking von Walsertoff und die Leitfähigkeit und Luminiscent von Zinkoxyd cristallen //Ztchr. Phys. 1954. Bd. 138. P. 478-488.
9. Mollwo E., Z. Angew. Die Wirking von Walsertoff und die Leitfähigkeit und Luminiscent von Zinkoxyd cristallen //Ztchr. Phys. – 1954. Bd.6. P. 257
- 10.Heiland G., Mollwo E., Stockman F. Electronic molecules transition in ZnO// Solid State Phys. – 1959. – V.9. pp.581-590.
- 11.Harrison S.E. Hall effect studies jf zinc-jxide single crystals // Phys. Rev., 1954.V.108, № 2
- 12.Langton N.H., Matthews D., Brit. J.Appl. Phys., 9, 453 (1958).
- 13.Mollwo E.Uber den Zusammen bang Zwischen der electrischen Dunkelheit und der drunen Lumineszenz von ZnO-Kristallen // Ztsch. Phys. 1961.Bd.162. P. 557-569.
- 14.Данлеп У. Введение в физику полупроводников. – М : ИЛ. 1954. 430 с.
- 15.Mariano A.N., Hanneman R.E. Crystallographic polarity of ZnO crystals // J. App. Phys. 1963. V. 34. № 2. P.364-388.
- 16.Hahn E.E., Russell B.R., Miller P.H., Phys. Rev., 75, 1631 (1949).

17. Moeda K. Some characteristics of Zinc oxide phosphors // Bull. Chem. Soc: Jap. 1960. № 4. P. 456-460.
18. Tomas D.G. Lander Y.Y. Hydrogen as a donor in Zinc Oxide // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 1136-1132.
19. Andress B. Uder die Lumineszenz und Absorption von ZnO-Kristallen // Ztsch. Phys. 1962. Bd. 170, № 1. S. 1-21.
20. Hauffe K., Engell H.J., Z. Electrochem., 56, 366 (1952).
21. Плодукин В.Г. Коаксиальные диапазонные резонаторы. – М. Мир, 1953. – 376 с..
22. Най Дж. Физические свойства кристаллов. – М.: Мир, 1967. – 385 с.
23. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. -391с.
24. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П.Шаскольской. – М.: Наука, 1982. С. 212 – 218.
25. Шубников А.В. Пьезоэлектрические текстуры. М. – Л.: Изд. АН СССР, 1946.
26. Бауэр Э. Рост ориентированных пленок на аморфных поверхностях. - В кн.: Монокристаллические пленки / Пер. с англ., под ред. З.Г. Пинскера. – М.: Мир, 1966. – С.58-90.
27. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1981. – Т.4. – 495 с.
28. Конференция по физической. электронике. Махачкала, 2001г.
29. Шермегор Т.Д., Стрельцова Н.Н. Пленочные пьезоэлектрики. – М.: Радио и связь, 1986. – 137 с.
30. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос и др. –М.: Сов. радио, 1975. – 160 с.
31. Пленочный преобразователь на окиси цинка и его применение. Klerk J. de. Thin film zinc oxide transducers for use in microwave devices. Ultrasonics, 1970, 8, №3, 159 – 164.
32. Димова-Алякова Д.И., Малов М.М., Дмитриев В.А. и др. Электрофизические свойства пленок окиси цинка, полученных окислением слоев цинка и селенида цинка //Тр. МЭИ, вып.192: Электроника и радиотехника. – 1974. – С.78-84.
33. Шпилькин А.Д., Магомедов З.А., Семилетов С.А. Гиперзвуковые преобразователи на основе пленок ZnO, полученных окислением селенида цинка //Изв. АН СССР. Сер.: Неорг. матер– 1981.–Т.17, №6.-С.1004-1007.

34.Георгобиани А.Н., Бутхузи Т.В., Зада-Улы и др. Оптические свойства диэлектрических слоев оксида цинка //Неорган. материалы. – 1993. – Т.29, №10. – С.1404-1407.

35.Рабаданов Р.А. Получение, реальная структура, некоторые объемные и поверхностные свойства монокристаллического оксида цинка. Дис. ... докт. физ. - мат. наук. – Махачкала, 1997. – 358 с.

36.Технология тонких пленок / Справоч. изд. Под ред. Л. Майссела. – М.: Советское радио, 1977. – С. 431.

37.Морозов А.И., Проклов В.В., Станковский Б.А. Пьезоэлектрические преобразователи для радиоэлектронных устройств. – М.: Радио и связь, 1981. – 184 с.

38.Технология тонких пленок. Справочник под ред. Л. Майссела. Р. Гленга. Пер. с англ. - М. Советское радио, 1977.

39.Lehmann H. W., Widmer R. Preferred Orientation in RF-sputtered ZnO Films. – Jap. J. Appl. Phys., 1974. V. 13, supp. 2, pt. 1, p. 741 – 744.

40.Chbachi N., Minakata M., Kikuchi J. Physical Structure of DC Diode Sputtered ZnO Films and Its Influence on the Electromechanical Coupling Factors. - Jap. J. Appl. Phys., 1974. V. 13, supp. 2, pt. 1, p. 737 – 740.

41.Khuri-Yakubo B. T., Kino G. S., Galle P. Studies of the optimum conditions for growth of rf-sputtered ZnO films. - J. Appl. Phys., 1975, v. 46, №8, p. 3266-3272.

42.Жуков С.П., Киндяк В.В., Демченко А.И. Получение и свойства высокоориентированных пьезоэлектрических пленок оксида цинка на подложках из плавленого кварца. - Изв. РАН. СЕР. Неорг. Матер., 1994, т.30, №5, с. 710-712.

43.Zayer N.K., Greef R., Rogers K., Grellier A.J., Pannell C.N. In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers.- Thin Solid Films, 1999, v. 352, №1, p. 179-184.

44.Subramanyam T.K., Srinivasula B. Uthanna S. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films.- Optical Materials, 1998, v.13, №1, p. 239-247.

45.Y.J.Kim, Y.T.Kim, H.J.Yang, J.C.Park, J.J.Han, Y.E.Lee, H.J.Kim, J.Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1103.

46.Meng L., Adritschky M., M.P. dos Santos, Vacuum.45 (1994) 19.

47.Matsuoka M., Ono K.- Appl. Phys. Lett. 1988, v.53, p.1993.

48.Экспериментальное исследование структурных свойств пленок ZnO, полученных магнетронным методом/В.И.Бунарев,

Б.Ф.Мочалов, Н.Н.Стрельцова и др. – Электронная техника, сер.10, 1981, №5 (29), с. 35-38.

49. Influence of Bombardment by Energetic Atoms on c – Axis Orientation of ZnO Films / K.Tominaga, S.Iwamura, I. Fujita et al. - Jap. J. Appl. Phys., 1982, V. 21, №7, p. 999 – 1002.

50. Лютович А.С. Ионно – активированная кристаллизация пленок. – Ташкент; изд-во «Фан» УзССР, 1982. 148с.

51. Лютович А.С. Ионно-молекулярная эпитаксия. – Рост кристаллов, т.14, с.34-42.

52. Гранкин И.М., Кальная Г.И., Прищепа Н.М. Высокоориентированные пленки оксида цинка. Неорг. Материалы. 1982. т.18. №5, с.820-823.

53. E.M.Bachari, G.Baud, S.Ben Amor, M.Jacquet Structural and optikal properties of sputtered ZnO films - Thin Solid Films, 1999, v. 348, p. 165-172.

54. Данилин Б.С., Мочалов Б.Ф., Стрельцова Н.Н., Шермергор Т.Д. Осаждение пьезоэлектрических пленок окиси цинка в магнетронной системе ионного распыления.-Микроэлектроника, 1980, сер.3, №3, с.62-65.

55. Miura M. Crystallographic Character of ZnO Thin Film Formed at Low Sputtering Gas Pressure. - Jap. J. Appl. Phys., 1982, V. 21, №2, p. 264 – 271.

56. Дьяконова Н.И., Евдосеева И.А., Тихонов С.К., Хабаров С.Э. О структурных и пьезоэлектрических свойствах пленок окиси цинка. – Письма в ЖТФ, 1989, т.15. №6, с. 11 – 15.

57. Hickernell F.S. Low loss zinc oxide optical waveguides on amorphus substrates. // Topical Meeting on Integr. And Guided Wave Optics, Nevada. 1980. WB 6. P. 1 – 4.

58. Petrov I., Orlinov V., Misiuk A. // Thin Solid Films. 1984. V.120. P. 55 – 67.

59. Аникин В.И., Шевцов В.М. Структура субмикронных поликристаллических пленок ZnO, выращенных на неориентирующих подложках. - Письма в ЖТФ, 1989, т.15. №3, с. 1 – 5.

60. Held, S., in C.R.Hance (ed), "Ultra – microminiaturization Precision Photography", Society of Photographic Scintists and Engineers, Inc., Wachington, D.C., 1968, p.141.

61. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. Гокомиздат, 1961.

62. Won Taeg Lim, Chang Hyo Lee Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates - Thin Solid Films, 1999, v. 353, p. 12-15.

63. Pissarello F. Investigation of the surface acoustic wave properties of heteroepitaxial ZnO layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - J. Appl. Phys., 1972, v. 43, №9, p. 3627.

64. Hada T., Wasa K., Hayakawa Sh. Structures and electrical properties of zinc oxide films prepared by low pressure sputtering system. - Thin Solid Films, 1971, v. 7, № 2, p.135.

65. Mitsuyu T., Ono S., Wasa K. Structures and SAW properties of rf-sputtered single crystal films of ZnO on sapphire. - J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 5, p. 2464.

66. Александров Л.Н., Ивахнишин В.М., Креймер А.А., Яковкин И.Б. Структура и морфология пленок оксида цинка, полученных методом катодного распыления. – Неорганические материалы, 1984, т.20. № 3, с. 435 – 439.

67. Miyazaki M., Sato K., Nishimura H. Properties of Ga – doped ZnO films. – Journal of Non-Crystalline Solids., 1997, v218, p. 323 – 328.

68. Sieber I., Wanderka N., Urban I., Dorfel I., Schierhorn E., Fenske F., Fuhs W. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al – doping levels - Thin Solid Films, 1998, v. 330, p. 108 – 113.

69. Shiosaki T., Ohnishi S., Murakami Y., Kawabata A., High rate epitaxial growth of ZnO films on sapphire by planar magnetron of sputtering system, J. Cryst. Growth, 1978, v. 45, p. 346 – 349.

70. Yamazaki O., Mitsuyu T., Wasa K. Zno Thin – film SAW Devices. – IEEE Trans. Son. Ultrason., 1980, v. SU – 27, № 6, p. 369 – 379.

71. Paradis E.L., Shuskus A.J. RF sputtered Epitaxial ZnO Films on Sapphire for Integrated Optics. – Thin Solid Films, 1976, v. 38, p. 131 – 141.

72. Исследование тонкопленочных CdS-пьезопреобразователей / К.И. Брыцин, В.П. Демидов, В.П. Мартынов и др. – Радиотехника и электроника, 1970, т. 15, № 9, с. 1937-1944.

73. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки. Физика и применения. Пер. с англ. / Под ред. Л.Казмерски. – М. Мир, 1983, 304 с.

74. Хейванг В., Бирихольц У., Айнцингер Р., Ханке Л., Кемптер К., Шнеллер А. Аморфные и поликристаллические полупроводники: Пер. с нем./ Хейванг В., Биркхольц У., Айнцингер Р. и др.; Под ред. В.Хейванга. – М.: Мир. 1987. – 160 с.

75. Yamamizu S., Chubchi N. Breakdown Voltage and Output Power of ZnO Piezoelectric Film Transducers Obtained by DC Diode Sputtering. - J. Appl. Phys., 1976, v. 15, № 2, p. 381 – 382.

76. Fahmy A.H., Adler E.L. Structure and Properties of RF sputtered ZnO Transducer. – Trans. IEEE., 1972, v. SU – 19, № 3, p. 346 – 349.

77. Chubachi N., Minakata M., Kikuchi J. Physical Structure of DC Diode Sputtered ZnO Films and Its Influence on the Electromechanical Coupling Factors. – Jap. J. Appl. Phys., 1974, v.13, suppl. 2, pt. 1, p. 737 – 740.

78. В.А. Лабунов, Н.И. Данилович, А.С. Уксусов, В.Е. Минайчев. Современные магнетронные распылительные устройства //Зарубежная электронная техника. – 1982. – Вып.10. – С.3-62.

79. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 327 с.

80. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 683 с.

81. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

82. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.

83. Хирш П., Хови А., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 574 с.

84. Рабаданов Р.А., Рабаданов М.Р., Исмаилов А.М., Алиев И.Ш., Исаев З.А. Влияние условий термообработки и природы металла на процесс формирования и свойства структуры типа Me-ZnO //Вестник ДГУ. Естественные науки. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 1998. – вып.1. – С.36-39.

85. Рабаданов Р.А., Рабаданов М.Р., Исмаилов А.М., Алиев И.Ш., Абдулаев Х.М. Механизм и условия формирования омического контакта монокристаллическому оксиду цинка // Вестник ДГУ. Естественные науки. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 1998. – вып.1. – С.40-42.

86. Hutson A.R. Hall effect of doped zinc oxide single crystals //Phys. Rev. – 1957. V.108. - pp.222-230.

87. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Мир, 1978. – 790 с.

88. Рабаданов Р.А., Темиров А.Т., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Р. Температурная зависимость совершенства структуры пленок ZnO на аморфной поверхности // Тезисы докладов Международной конференции "Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах". – Махачкала: 1998. – С. 75-76.

89. Бауэр Э. Рост ориентированных пленок на аморфных поверхностях В кн.: Монокристаллические пленки. /Пер. с англ, под ред. З.Г. Пинскера. – М.: Мир, 1966. – С.58-90.

90. Б.Я. Пинес. Лекции по структурному анализу. –Харьков: Изд-во ХГУ, 1957.- С.410-451.

91. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Пер. с англ. Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. –М.: Мир, 1982. –С.576.

92. Радиофизическая электроника /Под. ред. Н.А. Капцова.–М.: Изд-во МГУ, 1960.–С.356-407.

93. Ворончев Т.А., Соболев В.Д. Физические основы электровакуумной техники.–М.: Высшая школа, 1967.–С.298-347.

94. Темиров А.Т., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р.А. Зависимость ориентации, совершенства структуры текстурированных пленок оксида цинка от величины и знака потенциала поверхности аморфной подложки // Тезисы докладов IX национальной конференции по росту кристаллов.–Москва: 2000.–С. 334.

95. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

96. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1960.–С.16-46.

97. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции.–М.: Изд-во МГУ, 1983.–344 с.

98. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация.–М.: Наука, 1969.–С.11-41.

99. K. Tominaga, S. Iwamura, Y. Shintani et al. Energy Analysis of High-energy Neutral Atoms in the Sputtering of ZnO and BaTiO<sub>3</sub> //Jap. J. Appl. Phys.– 1982.–V.21, №5.– pp.688-695.

100. Лютович А.С. Ионно-активированная кристаллизация пленок. – Ташкент, 1982.–148 с.

101. Технология тонких пленок //Справоч. изд.–М.: Советское радио, 1977.–662 с.
102. Распыление под действием бомбардировки частицами /Под ред. Р. Бериша, К. Виттмака.– М.: Мир, 1998.– вып.3.–551 с.
103. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник. П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. – Киев: Наукова думка, 1975, -704 с.
104. Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R. Journ. Chem. Phys.,129, 1009 (1963).
105. Вульф Г.А. – В кн. Полупроводниковые соединения  $A^3B^5$ . Пер. с англ. Под ред.В.Н. Вигдоровича и А.Я. Нишельского – М: Металлургия, 1967. с.56.
106. Исмаилов А.М., Темиров А.Т., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р.А. Влияние плотности электронного заряда на поверхности роста на совершенство структуры эпитаксиальных пленок оксида цинка // Тезисы докладов IX национальной конференции по росту кристаллов. – Москва: 2000.
107. Исмаилов А.М., Темиров А.Т., Рабаданов М.Р., Рабаданов Р.А.. Особенности роста пленок ZnO на монокристаллических подложках (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Доклад на II Всерос. Науч. Конф. “Физическая электроника”. – Махачкала, ДГУ, 2001 г.
108. Популярная библиотека химических элементов. – М.: Наука, 1983. – С.179-190.
109. Физико-химические свойства окислов /Справ. изд. – М.: Металлургия, 1978. - 471 с.
110. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применение /Под ред. Г. Харбеке. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 341 с.
111. Аморфные и поликристаллические полупроводники /Пер. с нем. М.В. Акуленок. Под ред. В. Хейванга. М.: Мир, 1987. – 160 с.
112. Volger //J. Phys. Rev. – 1950. – V.9. – p.1023.
113. Бурре А. Атомная структура межзеренных границ. - В кн.: Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применение /Под ред. Г. Харбеке. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – С.17-35.
114. Понд Р. Геометрия протяженных граничных дефектов в полупроводниках. - В кн.: Поликристаллические полупроводники.



Физические свойства и применение /Под ред. Г. Харбеке. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – С.49-76.

115. Браун С. элементарные процессы в плазме газового разряда. Госкомиздат, 1961.

116. Кузнецов А.В., Семилетов С.А., Чаплыгин Г.В. ориентация нитрида галлия на сапфире . – В кн.: Рост кристаллов. – М.: Наука, 1986. – Т.15. – С.14-24.

117. Мейнке Х., Гундлах Ф.В. Радиотехнический справочник. Т.1. Пер. с немец. М-Л.: Энергоиздат. 1960. 139 с.

118. Фостер Н. Преобразователи на напыленном слое сульфида кадмия. Пер. с англ. // ТИИЭР. 1965. Т.53. № 10. С. 1581.

119. Креймер А.А., Романов С.И., Юмашев В.Н., Яковкин И.Б. Переориентация полярной оси пленок ZnO при магнетронном распылении // Кристаллография. 1988. Т.23. Вып. 26. С. 1548.

120. Шермергор Т.Д., Стрельцова Н.Н. Пленочные преобразователи. М.: Радио и связь. 1986. 136 с.

121. Андрущенко В.А., Вовкодав И.Ф., Карлаш В.Л., Улитко А.Ф. Исследование коэффициента электромеханической связи в круглых пьезоэлектрических пластинах // Прикладная механика. 1975. Т. 11. № 5. С. 44-48.

122. Пруэлл Р., Эльбаум Г., Гик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир. 1972. 570 с.

123. Кеди У. Пьезоэлектричество и его практическое применение. М.: ИЛ. 1949. 719 с.

124. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. Под ред. А.А. Шувалова. М.: Мир. 1967. С.360.

125. Смагин А.Т., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М.: Энергия. 1970. С. 95-119.

126. Физическая акустика. Т.1. Методы и приборы ультразвуковых исследований. Часть А. Под ред. Мезона. М.: Мир. 1960. 592 с.

127. Шаихов Д.А., Рабаданов Р.А., Семилетов С.А., Эфендиев А.З. Зависимость скорости роста и дефектности пленок ZnO от условий осаждения и ориентации подложки // Кристаллография. 1977. Т.22. Вып. 1. С. 210-212.

## ДЛЯ ЗАМЕТОК

## ДЛЯ ЗАМЕТОК

**Исмаилов Тагир Абдурашидович  
Гаджиев Хаджимурат Магомедович  
Темиров Алибулат Темирбекович  
Челушкина Татьяна Алексеевна**

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ  
ЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ**

**научное издание**

**Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Печать ризограф. Усл. п. л. 3,0.  
Тираж 100 экз. Заказ №**

---

**Отпечатано в ИПЦ ДГТУ.  
367015, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70**