

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

МИРОНЮК Денис Валерійович

УДК 533.375.5; 538.94

**ВПЛИВ ДЕЯКИХ ВИДІВ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА
ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Лашкар'ов Георгій Вадимович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділу

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Зауличний Ярослав Васильович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
завідувач кафедрою

кандидат фізико-математичних наук,
Сафрюк Надія Володимирівна,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкар'ова, старший науковий
співробітник

Захист відбудеться “19” жовтня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142,
вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем
матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680,
м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий “15” вересня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д26.207.01

Н. П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основою сучасного технологічного розвитку в галузях електроніки, світлотехніки та фотоелектроніки є широкозонні напівпровідникові матеріали, такі як GaN, ZnO, SiC і різні гетероструктури на їх основі. Ширина забороненої зони порядку 3 eV дозволяє їм працювати при високих значеннях напруження електричного поля (3 МВ/см) та температури ($400\div 500\text{ }^\circ\text{C}$). В останній час створено надшвидкі високовольтні діоди Шотткі, транзистори метал-діелектрик-напівпровідник та високотемпературні тиристори на основі карбіду кремнію, а також високопотужні надвисокочастотні транзистори на основі гетероструктур GaN/AlGaN. Також все ширші області застосування знаходять джерела випромінювання та фотоприймачі ультрафіолетового діапазону на основі вищевказаних матеріалів.

Оксид цинку є одним з найбільш перспективних серед перелічених вище широкозонних напівпровідників. Перевагами ZnO є поширеність у природі, низька вартість вихідних компонентів, нетоксичність. Ширина забороненої зони оксиду цинку $3,3\text{ eV}$ забезпечує прозорість у видимому діапазоні спектра, енергія зв'язку екситона 60 meV стимулює випромінювальну рекомбінацію при кімнатній температурі. Провідність легованих прозорих плівок складає $\sim 10^{-4}\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Високе значення коефіцієнта електромеханічного зв'язку оксиду цинку вдало використовують у пристроях, які працюють на об'ємних та поверхневих акустичних хвилях, застосовують у сфері безпровідного зв'язку та обробки сигналів, мікро- та нано- електромеханічних систем. Попередні дослідження вказують на те, що оксид цинку проявляє більшу стійкість до деяких видів іонізуючого випромінювання у порівнянні з аналогами (GaN, SiC), а також з класичними напівпровідниковими матеріалами (Si, Ge, GaAs та ін.). Однак, ці дослідження проводили на монокристалічних зразках оксиду цинку опромінюючи їх високоенергетичними електронами, протонами та деякими типами важких іонів. Однак, перспективними є пристрої та прилади, які виготовляються у вигляді тонких плівок і планарних структур. Загальновідомо, що властивості плівок відрізняються від об'ємних аналогів. Тому виникає необхідність дослідження саме властивостей плівок оксиду цинку та інтерфейсів плівка-підкладка під дією іонізуючого випромінювання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано у відділі фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: №0110U000143 “Фотоелектронні матеріали на основі легованих плівок ZnO” (2010–2012 рр.); №0113U000312 “Прозорі електропровідні плівки на основі легованого ZnO з підвищеною радіаційною стійкістю для фотоелектронних пристроїв” (2013-2015 рр.).

Мета дослідження полягає у визначенні фізичного впливу різних видів іонізуючого випромінювання на мікроструктуру, зонний та фононний спектри нелегованих та легованих алюмінієм та кадмієм плівок оксиду цинку.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

1. Дослідити мікроструктуру, динаміку кристалічної ґратки та особливості люмінесценції у вихідних плівках нелегованого та легovanого оксиду цинку, осаджених методом магнетронного розпилення при постійному струмі та високочастотному режимі.
2. Встановити вплив високоенергетичних електронів на властивості нелегованих та легovanаних алюмінієм плівок оксиду цинку.
3. Виявити та дослідити вплив швидких важких іонів на властивості плівок оксиду цинку, осаджених на різні типи підкладок.
4. Визначити ефективний механізм підвищення радіаційної стійкості легovanаних плівок ZnO, опромінених швидкими важкими іонами.
5. На основі вивчених фізичних властивостей в опромінених плівках розробити рекомендації по підвищенню радіаційної стійкості ZnO.

Об'єкт дослідження: вплив високоенергетичних електронів та швидких важких іонів на властивості плівок ZnO.

Предмет дослідження: мікроструктура, динаміка кристалічної ґратки та люмінесцентні властивості нелегованих та легovanаних алюмінієм та кадмієм плівок оксиду цинку, осаджених методом магнетронного розпилення на різні підкладки під впливом опромінення електронами та швидкими важкими іонами.

Методи дослідження. Для осадження нелегованих плівок було використано технологію реакційного магнетронного розпилення при постійному струмі. Леговані алюмінієм та кадмієм плівки ZnO осаджено методом високочастотного магнетронного розпилення. Зразки опромінювали високоенергетичними електронами з енергією 10 MeV на мікротроні М-30 в Інституті електронної фізики НАН України (м. Ужгород) та швидкими важкими іонами (ШВІ) Xe^{26+} з енергією 167 MeV - на імпульсному циклотроні ЦЦ-100 в Лабораторії ядерних реакцій ім. Флерова Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, Російська Федерація). Методами рентгенівського аналізу, скануючої електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру та морфологію поверхні вихідних та опромінених плівок. Для визначення зміни основних параметрів зонної структури та процесів випромінювальної рекомбінації використовували наступні оптичні методики: оптичне пропускання, катодо- та фотолюмінесценцію. За допомогою методів нерезонансного та резонансного комбінаційного розсіювання було досліджено динаміку кристалічної ґратки плівок та особливості електрон-фононної взаємодії.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше, за допомогою фотолюмінесценції, встановлено утворення складних комплексних дефектів, пов'язаних з каскадним зміщенням, що виникають після опромінення високоенергетичними електронами та швидкими важкими іонами. Виявлено, що дві смуги ФЛ при 2,2 eV та 1,85 eV відповідають за випромінювальну рекомбінацію електронів пов'язану із складними комплексами дефектів типу $V_{Zn}-ZnO$ та V_O-O_{Zn} , відповідно.
2. Вперше показано, що опромінення електронами плівок ZnO:Al, вирощених на підкладках кремнію, приводить до радіаційного відпалу останніх, в результаті якого текстура плівок зберігається, лінійні розміри областей

когерентного розсіювання - збільшуються, а напруження у плівках – зменшуються.

3. Встановлено, що значний вплив на радіаційну стійкість плівок ZnO при опроміненні відіграє підкладка та її властивості.
4. Досліджено зміну мікроструктури плівок оксиду цинку на підкладках кремнію під впливом випромінювання швидкими важкими іонами ксенону. Вперше встановлено, що таке опромінення призводить до первинної рекристалізації текстурованих плівок ZnO.
5. Виявлено, що після опромінення швидкими важкими іонами до значних флюенсів плівок оксиду цинку, осаджених на підкладках сапфіра, останні зберігають кристалічну структуру, текстуру та крайову емісію, що свідчить про значну радіаційну стійкість плівок.
6. Вперше показано, що легування малими концентраціями ізовалентної домішки кадмію підвищує радіаційну стійкість плівок оксиду цинку до опромінення швидкими важкими іонами.

Наукова значимість роботи. Наукова значимість роботи полягає у здобутті значної кількості нових наукових знань про вплив іонізуючого випромінювання на властивості плівок оксиду цинку. Вивчено особливості зміни мікроструктури плівок ZnO, досліджено поведінку електронної та фононної систем під дією опромінення в залежності від умов вирощування. Результати є суттєвим науковим та методичним внеском у фізику твердого тіла та напівпровідникове матеріалознавство, розширюючи наукову базу для теоретичних досліджень та передумови для наступних експериментальних робіт.

Практичне значення одержаних результатів. Результати можуть бути використані при вирощуванні плівок оксиду цинку, легованих малими концентраціями кадмію, для створення оптоелектронних пристроїв, польових транзисторів та мікроелектромеханічних систем з підвищеною радіаційною стійкістю. Плівки оксиду цинку, леговані ізоелектронною домішкою, можуть мати застосування в якості компонента гетеропари у відкритому космосі. Плівки ZnO:Al можна використовувати в якості провідних прозорих електродів у тонкоплівкових сонячних елементах, здатних працювати в умовах високої фонові радіації.

Особистий внесок здобувача. Постановка задач дослідження та обговорення результатів проводились спільно з науковим керівником д. ф.-м. н., професором Лашкар'ювим Г. В. Вирощування нелегованих плівок ZnO методом магнетронного розпилення на постійному струмі були виконані особисто здобувачем. Леговані алюмінієм та кадмієм плівки ZnO, надані колегами с. н. с., к. ф.-м. н., А. І. Євтушенком та с. н. с., к. ф.-м. н. І. І. Штеплюком. Здобувач приймав участь в проведенні експериментальних досліджень мікроструктури, морфології поверхні та оптичних властивостей плівок ZnO в центрах колективного користування приладами НАН України. Обробка і аналіз експериментальних результатів, підготовка наукових статей та доповідей на конференції здійснювались безпосередньо здобувачем.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи та основні наукові положення були представлені та обговорені на конференціях,

симпозіумах та наукових школах: XIII та XIV Міжнародна конференція «Фізика та технологія тонких плівок і наносистем» (Івано-Франківськ, Україна, 2011, 2013 pp.); 8th and 9th Conference on Nuclear and Particle Physics NUPPAC (Hurghada, Luxor-Aswan, Egypt 2011, 2015); 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-5) (Одеса, Україна, 2012 p.); 41st, 42nd and 43rd International School on the Physics of Semiconducting Compounds “Jaszowiec”, (Krynica-Zdrój, Wisla, Poland, 2012, 2013, 2014); Міжнародна конференція молодих вчених і аспірантів «ІЕФ-2013» (Ужгород, Україна, 2013 p.); VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013 p.); Конференція європейського матеріалознавчого товариства (EMRS) (Варшава, Польща, 2013 p.); 4-та Міжнародна конференція “HighMatTech” (Київ, Україна, 2013 p.); XIX та XX Уральська Міжнародна Школа-Конференція з фізики напівпровідників (Єкатеринбург, Росія, 2014, 2016 pp.); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання-2014», «Лашкарьовські читання-2015» та «Лашкарьовські читання-2016» (Київ, Україна, 2014, 2015, 2016 pp.); 4-та Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (Київ, Україна, 2014 p.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 25 друкованих праць, з них 7 статей у фахових журналах та 18 тез доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури по темі дисертації, 4 розділів, що присвячені результатам оригінальних досліджень, загальних висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 120 сторінок, з яких 108 сторінок основного тексту, 52 рисунка і 3 таблиці, які вміщено в текст, список використаних джерел у кількості 116 найменувань на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано зв'язок роботи з науковими темами, висвітлено особистий внесок здобувача в роботу, а також наведено відомості про обсяг проведених досліджень і кількість публікацій.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. В літературному огляді висвітлено основні характеристики та особливості кристалічної ґратки, зонної структури оксиду цинку, розглянуто оптичні переходи та спектри фотолюмінесценції.

У першій частині літературного огляду приведено будову кристалічної ґратки, структуру енергетичних зон в ZnO. Також представлено відомості про власні дефекти оксиду цинку. Описано спектр фотолюмінесценції ZnO. Проаналізовано механізми фотолюмінесценції при кімнатних температурах. Описано походження смуг випромінювання в ZnO, обумовлених дефектами та домішками.

У другій частині літературного огляду повідомляється про вплив іонізуючого випромінювання на властивості твердого тіла взагалі та монокристалів ZnO зокрема.

Розділ закінчується висновками та постановкою задач дослідження.

У **другому розділі** дисертації описано принципи осадження нелегованих та легованих алюмінієм та кадмієм плівок оксиду цинку методом магнетронного розпилення. Представлено методи дослідження зразків. Описано методику опромінення досліджуваних об'єктів електронами та високоенергетичними зарядженими іонами.

У першій частині розділу описано метод магнетронного осадження, як модифікацію процесу іонного розпилення. Представлено схему магнетрона та розкрито технологічні особливості процесу осадження. Описано установки магнетронного осадження Leybold-Heraeus L560 та BC-350. В рамках роботи осаджували нелеговані і леговані алюмінієм та кадмієм плівки оксиду цинку. Використовували мішені різних типів: металеві (металева мішень цинку), фрагментарні (диски металевого цинку із вставками металевого кадмію) та сплавні (сплави цинку та алюмінію у відповідних пропорціях). Осадження на L560 проводили при подачі постійного струму та напруги, тоді як на BC-350 – при високочастотній напрузі. Температуру підкладки під час осадження обиралась в залежності від режиму осадження: на установці L560 вона складала $180\div 250$ °C, BC-350 – 400 °C.

У другій частині розділу представлені методи та засоби дослідження властивостей плівок оксиду цинку. Мікроструктуру осаджених та опромінених плівок досліджували методом рентгенівського дифракційного аналізу за допомогою комп'ютеризованого дифрактометра ДРОН-4 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінювання з довжиною хвилі $0,154056$ нм) використовуючи інформаційно-пошукову систему JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Точність визначення періоду ґратки c складає $\pm 0,0003$ нм, а відносна похибка у визначенні повної ширини на половині максимуму $\Gamma = \pm 2$ %. Динаміку кристалічної ґратки досліджували методом нерезонансного та резонансного комбінаційного розсіювання світла (КРС) в геометрії зворотнього розсіювання при збудженні Ag^+ ($415,5$ нм) та He-Cd (325 нм) лазерами. Фотолюмінесценцію досліджували при збудженні неперервним He-Cd лазером ($\lambda = 325$ нм). Спектри КРС та фотолюмінесценції (ФЛ) реєстрували за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000. Катодолюмінесценцію (КЛ) плівок вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL 35C, обладнаного системою КЛ Oxford Instruments MonoCL2 та фотоелектронним помножувачем Hamamatsu R943-02 Peltier. Електричні властивості вимірювали за допомогою мультиметра із системою збору даних Keithley 2700/Module 7700.

У третій частині розділу описано процес опромінення плівок. Приведено розгляд прискорювачів заряджених частинок та принципи їх дії. Плівки нелегованого і легованого ZnO були опромінені електронами за допомогою мікротрона М-30 в Інституті електронної фізики НАН України (м. Ужгород) та швидкими важкими іонами ксенону (Xe^{26+}) - на імпульсному циклотроні ІЦ-100 в Лабораторії ядерних реакцій ім. Флерова Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, Російська Федерація).

У **третьому розділі** повідомляється про вплив опромінення електронами високих енергій на мікроструктуру, динаміку кристалічної ґратки та оптичні властивості плівок оксиду цинку. Було осаджено серію плівок оксиду цинку на

підкладки сапфіра (0001) при температурі 250 °C методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Під час одного осадження отримано серію зразків, з яких дві плівки використовували в якості вихідних, решту – опромінили. Плівки опромінювали електронами з енергією 10 MeV, з інтенсивністю потоку - $3 \cdot 10^{13}$ ел/см²·с, до флюенсів 10^{16} та $2 \cdot 10^{16}$ см⁻². Такий флюенс можна отримати на орбіті штучних супутників Землі протягом 25-40 років.

На рис. 1а представлено рентгенограми плівок ZnO, як вихідної, так і опромінених до різних флюенсів. Плівки у всіх випадках є текстурованими вздовж вісі *c* [0001]. Рефлекс з максимумом при 41,5 ° належить площині (006) підкладки сапфіра. Проведено розрахунки параметрів дифракційних рентгенограм до та після кожного етапу опромінення.

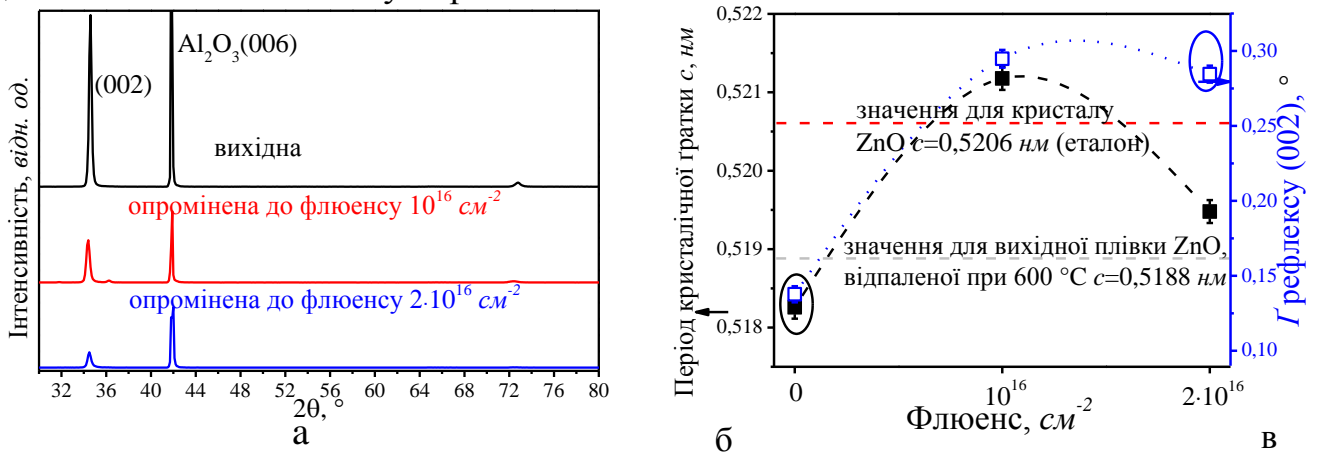


Рис. 1. Рентгенограми (а) та залежності періоду кристалічної ґратки *c* (б) і Γ (в), визначені з рефлексу (002) вихідної та опромінених електронами до різних флюенсів плівок оксиду цинку.

Період кристалічної ґратки *c* кристалітів вихідної плівки ZnO менший за значення періоду *c* ненапруженого порошку оксиду цинку (рис. 1б). Це означає, що кристаліти перебувають в напруженому стані. Вихідна плівка має менший період ґратки *c* (5,183 Å), ніж відповідний період ненапруженого порошку (5,206 Å), вказуючи на існування напруження стиску вздовж вісі *c* (рис. 1б).

Значення Γ дифракційного рефлексу від площини (002) вихідних та опромінених плівок представлені на рис. 1в. Γ збільшується при збільшенні напруження в плівках та при зменшенні розмірів областей когерентного розсіювання. Менші значення Γ свідчать про кращу досконалість плівок. Γ вихідної плівки складає 0,138 °.

Після опромінення плівок виявлено, що положення рефлексу (002) змінилось (рис. 1б). Опромінення електронами до флюенсу 10^{16} см⁻² приводить до збільшення періоду кристалічної ґратки плівки оксиду цинку, яка складає 5,212 Å. У випадку опромінення до флюенсу $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² період ґратки знижується і складає 5,195 Å.

При опроміненні електронами можливі декілька наслідків, які можуть впливати на положення максимуму (002) і, відповідно, на періоди кристалічної ґратки: а) електронно-ядерні зіткнення, що створюють дефекти і призводять до розбухання кристалічної ґратки б) електрон-електронні зіткнення – приводять до

нагрівання зразка, тобто радіаційного відпалу, і, як наслідок, релаксації кристалічної ґратки. Прискорені електрони втрачають більшу частину енергії шляхом передачі її електронам основної речовини. Хоча зразки під час опромінення охолоджували в парах азоту, зіткнення електронів приводили до нагріву кристалітів та їх відпалу.

При опроміненні до флюенсу 10^{16} см^{-2} зростання періоду ϵ можна пояснити утворенням дефектів. Опромінення до флюенсу $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ спричиняє балансування між утворенням дефектів та їх відпалом. Це також проявляється у зміні Γ рефлексу (002) (рис. 1в): опромінення до флюенсу 10^{16} см^{-2} призводить до збільшення Γ - $0,295^\circ$, тоді як бомбардування до флюенсу $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ викликає невелике зменшення $\Gamma = 0,285^\circ$.

Досліджено ФЛ вихідної та опроміненої до різних флюенсів плівок ZnO (рис. 2). Вихідний зразок проявляє інтенсивну ФЛ в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні ($\sim 3,24 \text{ eV}$) і слабшу за інтенсивністю випромінювання - в оранжевій області ($\sim 2,1 \text{ eV}$). Опромінені зразки показали менш інтенсивну, в порівнянні до вихідного зразка, ультрафіолетову ФЛ та більшу амплітуду максимуму в оранжево-червоному діапазоні ($\sim 2 \text{ eV}$).

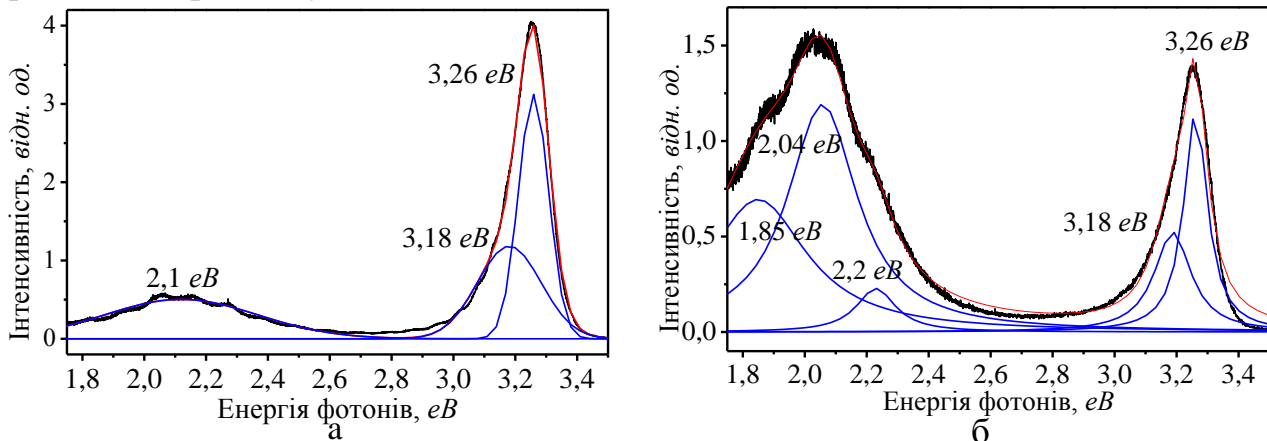


Рис. 2 Спектри ФЛ вихідної (а) та опроміненої (б) до флюенсу 10^{16} см^{-2} плівок ZnO та їх зворотна згортка.

Для уточнення характеру оптичних переходів було проведено зворотну згортку всіх спектрів ФЛ за допомогою Гаусівської апроксимації (рис. 2). У вихідній плівці оксиду цинку УФ емісія, що спостерігається, складається з інтенсивної УФ ФЛ з максимумом при $\sim 3,26 \text{ eV}$ та фіолетового піка при $\sim 3,18 \text{ eV}$ (рис. 2а). Пік при $3,26 \text{ eV}$ відповідає емісії вільних екситонів. Низькоенергетичний розширений хвіст смуги крайової емісії відповідає максимуму з енергією $3,18 \text{ eV}$ у фіолетовій зоні спричинений переходом електрона з рівня міжвузельного цинку (Zn_i) у валентну зону. Смуга випромінювання в оранжево-червоному діапазоні ($\sim 2,1 \text{ eV}$), так звана дефектна ФЛ, пов'язана з електронними переходами між зоною провідності та глибоким акцепторним рівнем кисню у міжвузлі (O_i). Збільшена ширина піка емісії спостерігається внаслідок переходів із зони провідності та донорного рівня Zn_i на рівень O_i .

Після опромінення електронами до флюенсу 10^{16} см^{-2} відбувається суттєве зниження інтенсивності УФ ФЛ ($3,26 \text{ eV}$) та зростання дефектної ФЛ з

максимумом при ~ 2 eV. Інтенсивність ФЛ при 3,26 eV знижується, що пов'язано із зростанням концентрації дефектів, які відіграють роль центрів безвиpromінювальної рекомбінації. Раніше було показано, що опромінення електронами з енергіями більшими за 1,6 MeV призводить до створення комплексних дефектів, які складаються з багатьох каскадних зміщень атомів. Складний центр $V_{Zn}-Zn_O$ (V_{Zn} - вакансія цинку, Zn_O - цинк у позиції кисню) може відповідати за дефектну смугу люмінесценції при 1,85 eV (рис. 2б). Ще одна смуга при 2,2 eV може бути пов'язана з іншим комплексом V_O-O_{Zn} (V_O - вакансія кисню, O_{Zn} - кисень у позиції цинку). Зростання інтенсивності ФЛ при 2,04 eV (рис. 2б) свідчить про збільшення концентрації акцепторних дефектів O_i після опромінення. В той же час, низька інтенсивність смуги ФЛ при 3,18 eV, пов'язаної з Zn_i , обумовлена переходами з донорних рівнів Zn_i на акцепторні центри, так звані донорно-акцепторні пари (ДАП). Більш широка смуга дефектної ФЛ виникає завдяки перекриттю емісійних ліній, що відповідають переходам із зони провідності та донорного рівня Zn_i на акцепторні рівні.

У **четвертому розділі** викладено результати впливу опромінення електронами на мікроструктуру та електричні властивості плівок оксиду цинку, легованих малими концентраціями алюмінію. Плівки були осаджені методом ВЧ магнетронного розпилення на підкладки кремнію *p*-типу при температурі 300 °C при значеннях потужності (*P*) 140, 170 та 200 Вт. Зразки опромінили електронами з енергією 12,6 MeV до флюенсу $5 \cdot 10^{14}$ ел/см².

Всі плівки є полікристалічними та кристалізуються в гексагональній структурі вюртцита з орієнтацією осі *c* кристалітів перпендикулярно до площини підкладки. Варто відмітити, що дифракційних рефлексів, які відповідають фазам Al₂O₃ або іншим домішкам не виявлено.

Значення періодів кристалічної ґратки *c* вихідних та опромінених зразків значно перевищують період *c* ненапруженого ZnO. *c* зростає зі збільшенням потужності магнетрона, що вказує на напруження стиску у площині плівки. На рис. 3а зображено розвиток напруження плівок зі збільшенням потужності магнетрона. Напруження стиску в площині плівки виникають внаслідок невідповідності періодів кристалічних ґраток ZnO та Si(100) (~ 40 %) та температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) α плівки ZnO та підкладки кремнію, а також появи внутрішніх напружень у плівці протягом росту.

Велика відмінність ТКЛР $\alpha_{Si} = 2,6 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$ та $\alpha_{ZnO} = 4,75 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$ при охолодженні зразків до кімнатної температури призводить до виникнення напруження розтягу в площині росту плівки і, напруження стиску вздовж вісі *c*. Ці напруження становлять +0,5...+1,2 %, з яких напруження стиску досягає 2,6 ГПа (рис. 3а). Внутрішні напруження значно перевищують ефект викликаний, відмінностями ТКЛР. Останнє вказує на те, що ці напруження в основному спричинені процесом росту. Внутрішні напруження також виникають при накопиченні кристалографічних тріщин, що генеруються в плівці протягом росту. При значній електричній напрузі магнетрона заряджені іони аргону та кисню отримують досить високі енергії достатні для проникнення вглиб зростаючої плівки, де потрапляють як у міжзеренну область так і у зерна плівки, створюючи напруження стиску. При максимальній потужності магнетрона 200 Вт адсорбція

плівкою компонентів робочого газу збільшується, і вони не встигають зайняти енергетично стійкі положення, що призводить до розупорядкування та появи додаткового напруження стиску.

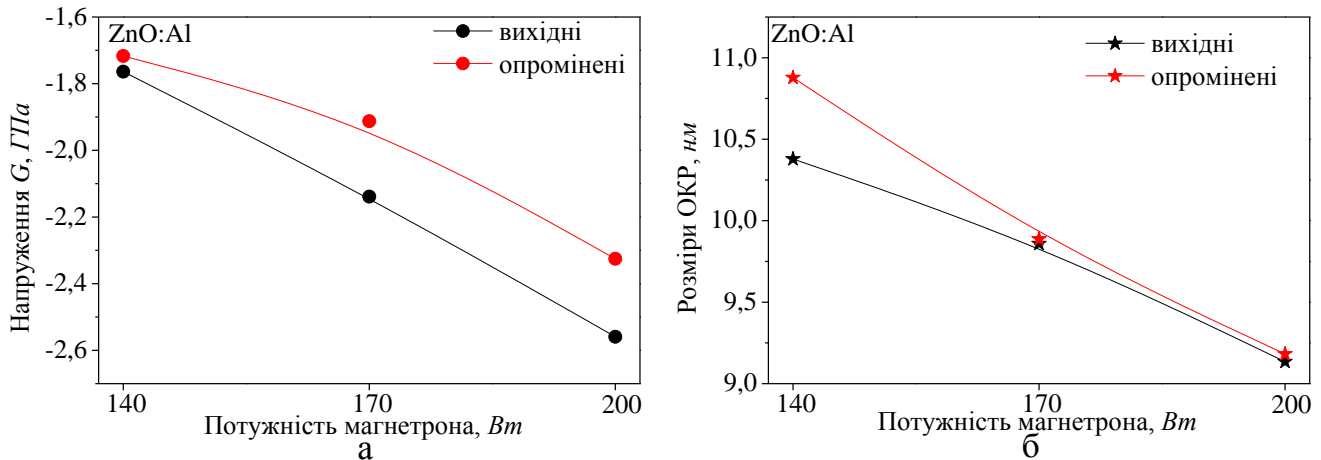


Рис. 3. Залежність напруження (а) та розмірів ОКР (б) від потужності магнетрона для вихідних та опромінених плівок ZnO:Al.

Після опромінення відбувається зменшення напружень стиску вздовж вісі c (рис. 3а). Подібні результати були отримані при термічному відпалі зразків. Отже, можна зробити висновок, що опромінення електронами, значною мірою приводить до нагріву плівки, а отже радіаційного відпалу та релаксації напружень кристалічної ґратки.

Визначено Γ рефлексу (002) вихідних та опромінених плівок. За формулою Дебая-Шерера розраховано розміри ОКР (рис. 3б). Більші розміри ОКР свідчать про кращу досконалість плівок. При рості потужності магнетрона швидкість осадження зростає, а отже атоми потрапивши на підкладку мають менше часу, щоб зайняти стійке положення для якісного росту, тому розміри ОКР зменшуються. Після опромінення розміри ОКР майже не змінюються в порівнянні з вихідними зразками.

Залежність електроопору від потужності магнетрона до та після опромінення зображено на рис. 4. Опір вихідних плівок зростає зі збільшенням потужності 140, 170, 200 Вт, та відповідно становить $3,3 \cdot 10^{-2}$, $4,6 \cdot 10^{-2}$ та $4,7 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Плівка отримана при 140 Вт характеризується найменшим напруженням та найбільшими розмірами ОКР, це відповідає нижчому значенню опору. При збільшенні потужності ($P = 170$ Вт) збільшується швидкість осадження атомів на підкладку, це призводить до гіршого упорядкування та збільшення питомого опору. При 200 Вт потужності магнетрона опір плівки майже не змінився (в порівнянні з $P = 170$ Вт). При потужності 200 Вт та постійному тиску робочої суміші газів збільшується концентрація металевого Zn в плівці, що осаджується. Відбувається десорбція Zn з підкладки. Алюміній краще адсорбується поверхнею, отже збільшується рівень легування Al. Рухливість носіїв зменшується, але концентрація носіїв при збільшенні алюмінію зростає.

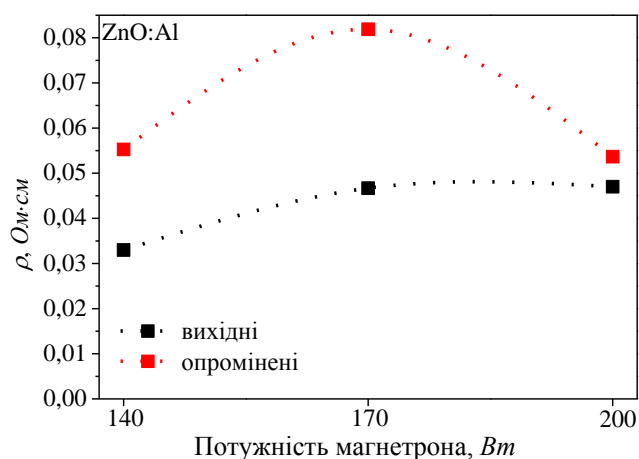


Рис. 4 Залежність електроопору від потужності магнетрона вихідних та опромінених плівок.

Після опромінення опір зразків зростає за винятком режиму при $P = 200 \text{ Вт}$. Оскільки опромінення проводилося на повітрі, ймовірно, плівка адсорбувала кисень з атмосфери. Концентрація носіїв і рухливість впливають на окисаційні процеси в зернах (кисень заліковує донорні дефекти V_O) та в міжзеренних областях (окислення збільшує висоту потенційних бар'єрів між зернами). Іншою причиною збільшення опору є генерація дефектів при опроміненні.

У п'ятому розділі досліджено вплив опромінення

високоенергетичними іонами ксенону на структуру, коливальні та оптичні властивості нелегованих плівок оксиду цинку, осаджених на підкладки сапфіра з орієнтацією (0001) та кремнію з орієнтацією (100). Всі плівки осаджені при температурі $180 \text{ }^\circ\text{C}$ методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі з металевої мішені цинку. Під час осадження за однакових технологічних умов отримано серію зразків, по дві плівки, використовували в якості вихідних, решту – опромінили. Плівки опромінювали швидкими важкими іонами (ШВІ) ксенону (Xe^{26+}) з енергією 167 MeV , та інтенсивністю потоку - $3 \cdot 10^9 \text{ іон/см}^2 \cdot \text{с}$, до флюенсів 10^{12} та 10^{13} см^{-2} . При опроміненні ШВІ до флюенсу 10^{12} см^{-2} включно, треки ШВІ не перекриваються в площині зразка, тоді як при опроміненні до флюенсу 10^{13} см^{-2} – відбувається перекриття треків іонів, що бомбардують плівку.

На рис. 5 представлено рентгенограми вихідної та опромінених до різних флюенсів плівок оксиду цинку, осаджених на підкладках кремнію. Вихідна плівка характеризується лише рефлексом (002) ($2\theta \approx 34,44^\circ$), та вказує на те, що вона має структуру вюртциту, є полікристалічною та текстурованою вздовж вісі с.

Після опромінення ШВІ до флюенсу 10^{12} см^{-2} спостерігається суттєве зниження інтенсивності основного рефлексу (002) (рис. 5а). Поряд із зниженням інтенсивності домінантного піка, з'являються додаткові рефлекси оксиду цинку від площин (100), (101), (102), (103), (110). Тобто після опромінення змінюється текстура плівки, проте зберігається структура вюртциту.

При опроміненні до флюенсу 10^{13} см^{-2} прослідковується подальше зниження інтенсивності рефлексу (002) та збільшення інтенсивності рефлексів (100), (101), (102), (103) та (110).

Для детального аналізу ми провели апроксимацію рентгенограм з моделюванням профілів рентгенівських ліній функцією Фойгта. Отримали I вихідних та опромінених плівок. Визначили розміри ОКР в досліджуваних плівках. Отримані параметри кристалографічних рефлексів занесені до таблиці 1.

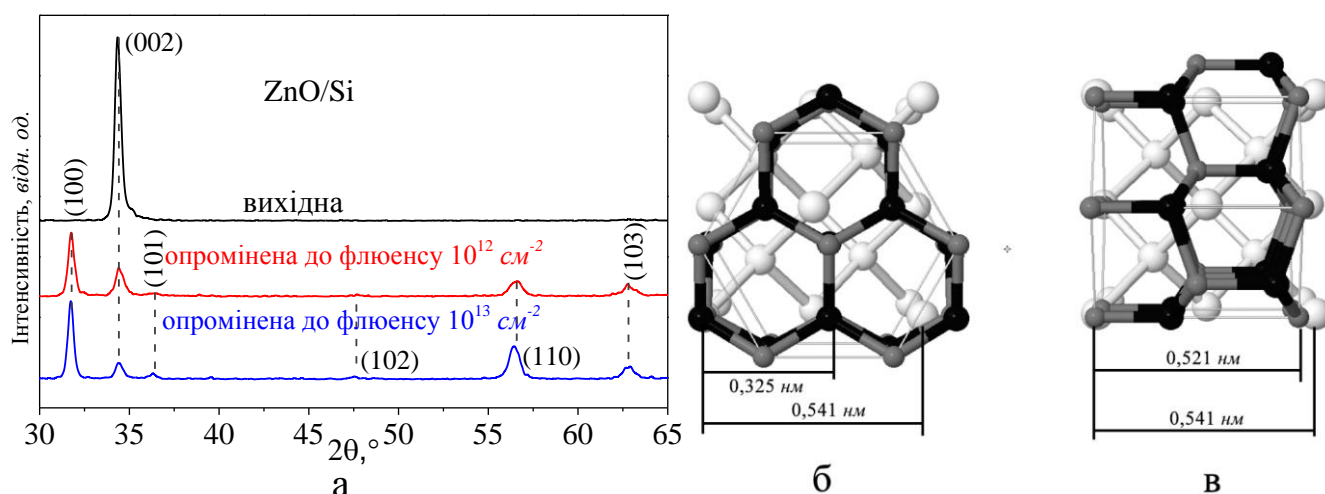


Рис. 5. Рентгенограма вихідних та опромінених іонами Xe^{20+} плівок ZnO, осаджених на підкладки кремнію *n*-типу провідності (а), модель співставлення періодів кристалічних ґраток. Світлосірі сфери – Si, Чорні – Zn, сірі – O. (б) вісь *c* ZnO перпендикулярна до площини підкладки, (в) вісь *c* ZnO паралельна до площини підкладки.

Таблиця 1

Параметри мікроструктури, розраховані з даних рентгенівської дифракції для вихідних та опромінених плівок ZnO, осаджених на підкладках кремнію *n*-типу

Рефлекс	Кут дифракції 2θ , °			Інтенсивність, відн. од.			Γ рефлексу, °			ОКР, нм		
	ϕ , cm^{-2}	0	10^{12}	10^{13}	0	10^{12}	10^{13}	0	10^{12}	10^{13}	0	10^{12}
100	-	31,76	31,73	-	129,8	188	-	0,358	0,341	-	23,1	24,2
002	34,36	34,46	34,43	446,7	72,6	45,5	0,378	0,525	0,465	22,0	15,8	17,9
101	-	36,29	36,29	-	6,8	15,0	-	0,783	0,384	-	10,7	21,7
102	-	47,68	47,53	-	7,5	11,7	-	0,880	0,628	-	9,9	13,8
110	-	56,54	56,45	-	50,3	140,0	-	0,808	0,679	-	11,2	13,3
103	-	62,83	62,82	-	45,9	56,0	-	0,740	0,728	-	12,6	12,8

Виявлено, що Γ основного рефлексу (002) збільшилась у опромінених плівках, що свідчить про появу дефектів кристалічної ґратки, зменшення розмірів ОКР та збільшення напружень. Проте видно, що при опроміненні до флюенсу 10^{12} cm^{-2} Γ рефлексів майже всіх індукованих площин (крім Γ рефлексу (100), що складає $0,358^\circ$) мають значне уширення ($> 0,5^\circ$). При опроміненні до флюенсу 10^{13} cm^{-2} величини Γ всіх індукованих площин зменшились, що свідчить про покращення досконалості утворених кристалітів.

При порівнянні лінійних розмірів ОКР вихідних та опромінених плівок видно, що після опромінення ОКР основного рефлексу (002) зменшується. ОКР, визначені для рефлексів (100), (110), (101), (102), (103), стають співмірними, або навіть більшими за розміри, які розраховані для рефлексів (002).

Зміни, що спостерігаються, можуть бути пояснені в рамках моделі термічного піку. Енергія, яка втрачається високоенергетичним іоном, викликає збудження електронної підсистеми кристалу, а потім за допомогою електрон-

фононної взаємодії енергія від збуджених електронів передається іонам кристалічної ґратки і призводить до локального плавлення зразка. Внаслідок високої швидкості охолодження розплавлена область не встигає епітаксійно рекристалізуватись і застигає в аморфному або дрібнокристалічному стані, утворюючи латентний трек. Можливий також і зворотний процес - рекристалізація аморфного матеріалу. У нашому випадку наслідком локального нагрівання в області іонної траєкторії може бути прискорена рекристалізація кристалітів.

Напруження, що створені під час осадження плівки, які викликані невідповідністю періодів кристалічних ґраток між ZnO та Si(100) (~ 40 %) і великою відмінністю ТКЛР ($\alpha_{\text{ZnO}\perp} = 4,75 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 5б) сприяють рекристалізації – утворенню і укрупненню зерен з переважаючими напрямками, при яких кристалографічна вісь c оксиду цинку стає паралельною до площини підкладки. Це сприяє зменшенню невідповідності періодів кристалічних ґраток ZnO та Si (~ 15 %) (рис. 5в) та температурних коефіцієнтів лінійного розширення ($\alpha_{\text{ZnO}\parallel} = 2,92 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 6а зображено рентгенограми вихідної та опроміненних плівок оксиду цинку осаджених на підкладки сапфіра. Виявлені рефлекси вказують на гексагональну структуру типу «вюртцит», інші рефлекси ZnO - відсутні.

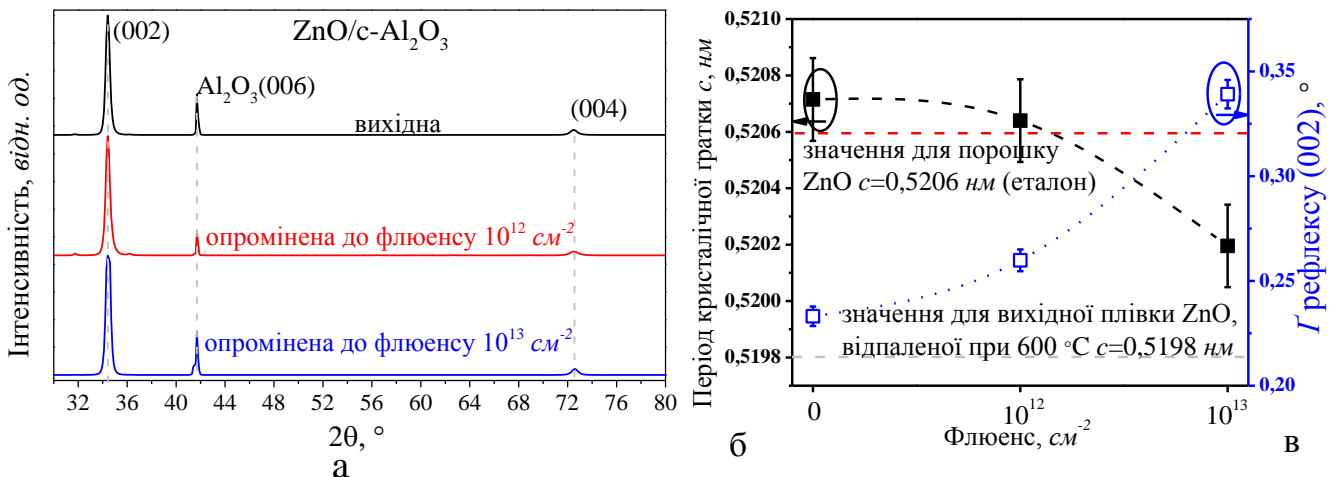


Рис. 6. Рентгенограми (а) та залежності періоду кристалічної ґратки c (б) і Γ (в), визначені з рефлексу (002) вихідної та опроміненних ШВІ до різних флюенсів плівок ZnO/Al₂O₃.

Період кристалічної ґратки c вихідної плівки складає 0,5207 нм (рис. 6б). Після опромінення спостерігається зменшення періоду кристалічної ґратки (при $\phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ $c = 0,5206 \text{ нм}$, $\phi = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ $c = 0,5202 \text{ нм}$) (рис. 6б). Його значення наближається до періоду кристалічної ґратки ZnO відпаленої плівки на підкладці сапфіра ($T_{\text{відп.}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ год}$), $c_0 = 0,5198 \text{ нм}$. Крім того, виявлено, що Γ рефлексу (002) зростає при опроміненні (рис. 6в).

Високоенергетичні іони генерують значні електронні збудження речовини мішені, валентні електрони покидають атомні остови і позитивно заряджені іони внаслідок значних некомпенсованих кулонівських сил відштовхування створюють точкові дефекти. Однак в той же час, «гарячі електрони» розсіюють свою енергію на дефектах кристалічної ґратки, підігріваючи останню, що може

приводити до радіаційного відпалу і зменшенню напружень, які виникли в процесі росту плівки.

Виявлено, що розміри ОКР зменшуються зі збільшенням флюенсу. Відчутне зменшення до 36 % спостерігається при флюенсі 10^{13} см^{-2} , коли відбувається перекриття треків іонів у плівці.

Також досліджено ФЛ вихідної та опромінених до різних флюенсів ZnO плівок (рис. 7). Спектри ФЛ вихідної та опромінених ШВІ плівок ZnO подібні до спектрів ФЛ плівок, описаних у розділі 3, при впливі високоенергетичних електронів. У вихідній плівці присутня інтенсивна УФ ФЛ ($\sim 3,25 \text{ eV}$) і слабша смуга в оранжевій області ($\sim 2,1 \text{ eV}$). Опромінені ШВІ зразки проявляють менш інтенсивну в порівнянні до вихідного зразка УФ ФЛ та збільшену інтенсивність в оранжево-червоному діапазоні ($\sim 2,1 \text{ eV}$).

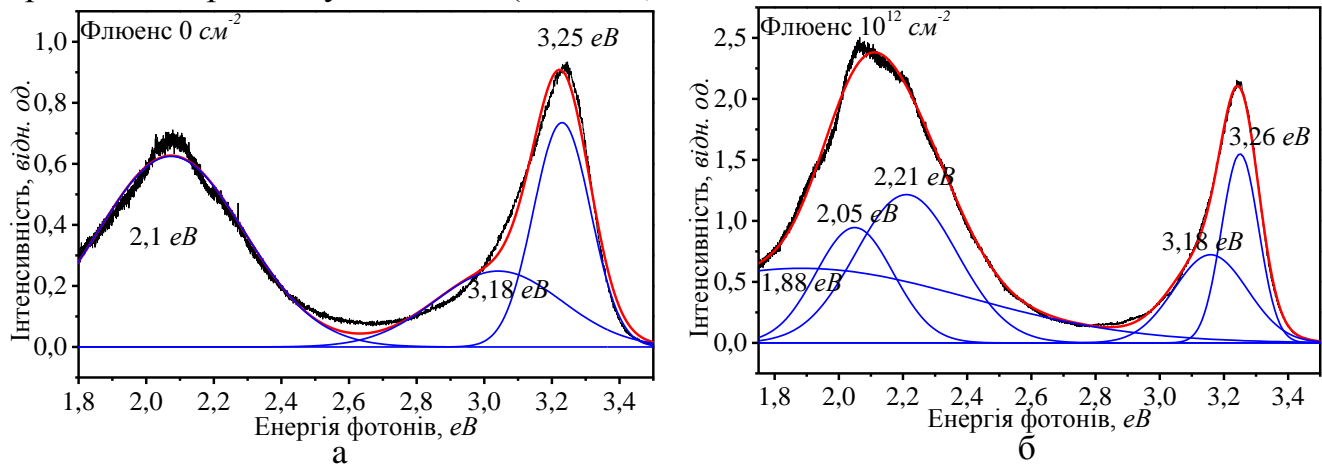


Рис. 7. Спектри ФЛ вихідної (а) та опроміненої (б) ШВІ до флюенсу 10^{12} см^{-2} плівок ZnO та їх зворотна згортка.

Для детальнішого дослідження провели зворотну згортку спектрів ФЛ за допомогою Гаусівської апроксимації (рис. 7). УФ емісія, що спостерігається у вихідній плівці оксиду цинку, складається з інтенсивної крайової емісії з максимумом при $\sim 3,25 \text{ eV}$ та фіолетового піка при $\sim 3,18 \text{ eV}$ (рис. 7а).

У вихідній плівці на рис. 7а пік при $3,25 \text{ eV}$ відповідає емісії вільних екситонів. Низькоенергетичне розширене плече смуги крайової емісії відповідає піку з енергією $3,18 \text{ eV}$ у фіолетовій зоні, який виникає при переході електрона з дефектного рівня Zn_i у валентну зону. Смуга випромінювання в оранжево-червоному діапазоні ($\sim 2,1 \text{ eV}$) пов'язана з електронними переходами між зоною провідності та O_i . Збільшена ширина ФЛ спостерігається внаслідок переходів із зони провідності та рівня Zn_i на рівень O_i .

Складний центр $V_{Zn}-Zn_O$ відповідає за дефектну смугу ФЛ при $1,88 \text{ eV}$ (рис. 7б). Ще одна дефектна зона при $2,21 \text{ eV}$ пов'язана з іншим акцепторним комплексом V_O-O_{Zn} . Збільшення ширини смуги дефектної ФЛ виникає завдяки перекриттю емісійних ліній, що відповідають переходам із зони провідності та донорного рівня Zn_i на акцепторні рівні.

В шостому розділі викладено результати вивчення впливу опромінення ШВІ на структуру, динаміку кристалічної ґратки та люмінесцентні властивості нелегованих та легуваних малими концентраціями домішок кадмію плівок оксиду

цинку. Плівки осаджено методом ВЧ магнетронного розпилення на підкладках сапфіру (*c*-орієнтація) при температурі 400 °С.

На рис. 8а представлено рентгенограми вихідних та опроміненних нелегованих та легованих кадмієм плівок оксиду цинку. Рефлекс $\sim 34,4^\circ$ вказує на текстурованість плівок вздовж вісі *c* [0001].

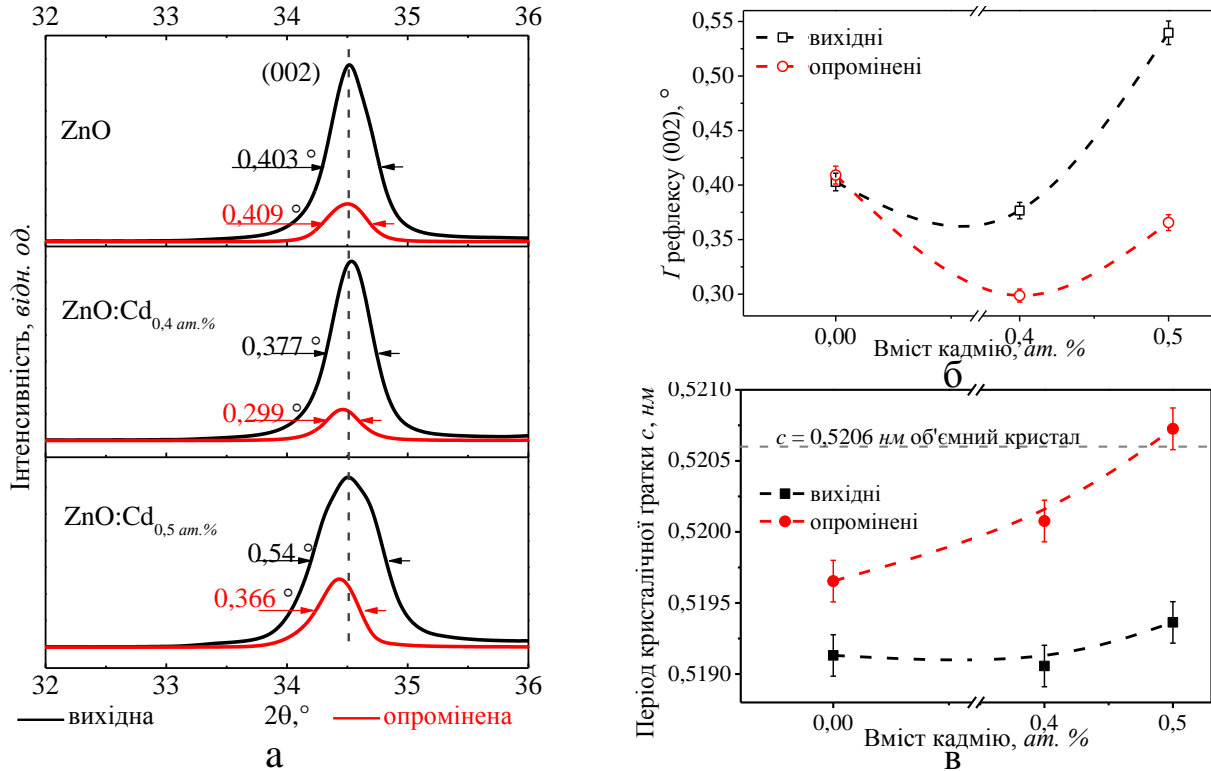


Рис. 8. Рентгенограми (а), Γ рефлексу (002) (б) та період кристалічної ґратки (в) нелегованих та легованих малими концентраціями кадмію плівок оксиду цинку до та після опромінення ШВІ.

При порівнянні значень Γ рентгенівського рефлексу (002) плівок нелегованого та легованих кадмієм оксиду цинку видно, що найменше значення Γ у плівки ZnO:Cd_{0,4 at.%} (рис. 8б). Це пояснюється тим, що іони кадмію, при їх малій концентрації виступають в ролі гетера. Більший іон кадмію, заміщуючи цинк в підґратці, створює область локального напруження ґратки, яка слугує центром локалізації точкових дефектів з об'єму кристаліта. Це також означає, що дана плівка є більш структурно-впорядкованою ніж плівки ZnO та ZnO:Cd_{0,5 at.%}.

Лінійні розміри ОКР, періоди ґратки та двовісне напруження, розраховане для рентгенівського рефлексу (002), у всіх досліджених плівках представлено в таблиці 2. Двовісне напруження нелегованого ZnO є додатним. Це означає, що плівка перебуває в стані стиску. Напруження стиску спадає зі збільшенням концентрації кадмію у плівках.

Після опромінення інтенсивність рефлексів (002) у всіх плівках зменшується (рис. 8а). Цей факт означає, що під впливом ШВІ відбувається розупорядкування кристалічної ґратки. Проте, Γ рефлексів у випадках плівок легованих кадмієм зменшується (рис. 8б), це вказує на зменшення напруження та збільшення розмірів ОКР (табл. 2). Дані факти можуть бути пов'язані з екстинцією -

зменшенням інтенсивності дифрагованого пучка, коли кристал стає більш досконалим.

Таблиця 2

Параметри мікроструктури, розраховані з даних рентгенівської дифракції для вихідних та опромінених нелегованих та легованих кадмієм плівок ZnO

Зразок	Кут дифракції, 2θ (002), °		Період ґратки c , нм		Двовісне напруження, GPa		Γ рефлексу (002), °		Розміри ОКР, нм	
	вих.	опр.	вих.	опр.	вих.	опр.	вих.	опр.	вих.	опр.
ZnO	34,526	34,490	0,5191	0,5197	1,193	0,737	0,403	0,409	20,6	20,3
ZnO:Cd _{0,4 am.%}	34,531	34,461	0,5191	0,5201	1,19	0,369	0,377	0,299	22,1	27,9
ZnO:Cd _{0,5 am.%}	34,510	34,417	0,5196	0,5207	0,990	-0,197	0,540	0,366	15,4	22,7

Зміни, що відбулись, можна пояснити в рамках моделі термічного піку. Швидкий важкий іон при проходженні через речовину передає основну частину енергії електронам (у випадку іонів з кінетичною енергією $E \geq 1 \text{ MeV/нуклон}$ інтенсивність її передачі електронній підсистемі на 3-4 порядки перевищує передачу енергії у ядрам кристалічної ґратки). Передача енергії від електронної підсистеми до ґратки відбувається, головним чином, через електрон-фононну взаємодію. Це приводить до локального нагріву речовини, що може сприяти проходженню достатньо досконалої епітаксійної рекристалізації. Після кожної рекристалізації в області треку (шлях проходження заряджених іонів) залишається деяка кількість дефектів.

Ймовірно, що у вихідних плівках атоми кадмію сепаруються на границях зерен. Велике значення втрат енергії через електронну підсистему створює високу локальну температуру в плівках за рахунок електрон-фононної взаємодії. Короткотривале підвищення температури в малих об'ємах треків сприяє дифузії кадмію з міжзеренних границь дифундує у зерна, заміщуючи атоми цинку, внаслідок чого відбувається гомогенізація розподілу кадмію в плівці ZnO. В підтвердження вищенаведених фактів спостерігається зниження Γ в плівках, легованих Cd після опромінення.

Спостерігається суттєве зниження двовісного напруження (табл. 2). У випадку ZnO:Cd_{0,5 am.%} від'ємне напруження вказує на те, що плівка перебуває в стані розтягу. Вищеописане трактується вбудовуванням кадмію з більшим радіусом іону в підґратку цинку.

Спектри комбінаційного розсіювання для вихідних та опромінених нелегованих та легованих кадмієм (0,4, 0,5 am. %) плівок оксиду цинку представлено на рис. 9. На спектрах домінують три інтенсивні піки: E_2^{low} ($\sim 98 \text{ cm}^{-1}$), широка смуга від 413 до 436 cm^{-1} , на якій присутні моди E_1^{TO} , E_2^{high} та A_1^{LO} ($\sim 574 \text{ cm}^{-1}$). Присутність слабкої моди E_1^{TO} означає, що не всі кристаліти в плівці оксиду цинку є вертикально орієнтованими на підкладці сапфіра. З рис. 9 також помітно, що мода A_1^{LO} є розширеною внаслідок присутності точкових дефектів, таких як вакансії кисню, цинк у міжвузлі або їх комплекси. Слабка мода при 334 cm^{-1} пов'язана з коливаннями другого порядку різниці мод $E_2^{high} - E_2^{low}$. У коливальних спектрах також присутні додаткові лінії I_1 при 275 cm^{-1} , I_2 при 502 cm^{-1} та I_3 при 640 cm^{-1} , які можуть бути пов'язані з локальними

Після опромінення ШВІ положення максимумів КЛ та величина повної ширини на половині максимуму не змінилися. Проте опромінення призводить до зниження інтенсивності КЕ, що пов'язане зі зростанням концентрації дефектів, які відіграють роль центрів безвипромінювальної рекомбінації. Встановлено, що інтенсивність КЕ зменшилась на 45 %, тоді як дефектної емісії (ДЕ) на 40 %, відповідно (рис. 10а).

На рис. 10б представлені спектри КЛ плівки $\text{ZnO}:\text{Cd}_{0,4 \text{ ат. \%}}$. Після опромінення також спостерігається зниження загальної інтенсивності КЛ, проте на відміну від нелегованої плівки ZnO , загальна інтенсивність зменшується лише на 38 %, інтенсивність емісії вільних екситонів при $3,22 \text{ eV}$ зменшується на 37 %, а інтенсивність дефектної смуги при $3,06 \text{ eV}$, відповідно на 49 %.

Виражене гасіння люмінесценції дефектів спостерігається у випадку опроміненої плівки $\text{ZnO}:\text{Cd}_{0,5 \text{ ат. \%}}$. Смуга, що відповідає переходу електронів між рівнем Zn_i та стелею валентної зони, зменшується на 80 % порівняно з вихідною. Одночасно інтенсивність КЕ зменшується лише на 37 % відносно вихідної. Значне зниження інтенсивності фіолетової емісії після опромінення можливе внаслідок значного впливу ШВІ на Zn_i .

ВИСНОВКИ

Встановлено закономірності впливу деяких видів іонізуючого випромінювання на мікроструктуру, динаміку кристалічної ґратки та оптичні властивості нелегованих та легованих плівок ZnO , і отримано такі наукові та практичні результати:

1. Досліджено вплив опромінення високоенергетичними електронами (10 MeV) на мікроструктуру та люмінесцентні властивості плівок оксиду цинку, осаджених на підкладки сапфіра. Результати можуть бути інтерпретовані в рамках комплексного підходу: пружні (електрон-ядро) зіткнення створюють комплексні дефекти (зі спектрів ФЛ було виявлено утворення складних дефектних комплексів типу $V_{Zn}-Zn_O$ та V_O-O_{Zn}), які призводять до розбухання кристалічної ґратки, та непружні іонізаційні (електрон-електрон) зіткнення (шляхом електрон-фононої взаємодії) приводять до підвищення температури ґратки, радіаційного відпалу і релаксації ґратки.

2. Методом рентгенівського аналізу та вимірюванням електричних властивостей встановлено, що опромінення електронами з енергією $12,6 \text{ MeV}$ (флюенс $5 \cdot 10^{14} \text{ ел/см}^2$) легованих алюмінієм плівок оксиду цинку, осаджених на підкладках кремнію, приводить до їх радіаційного відпалу. Внаслідок цього змінюються властивості плівок: збільшення лінійних розмірів ОКР та зменшення напруження. Електричний опір плівок $\text{ZnO}:\text{Al}$ незначно зростає за рахунок зменшення концентрації власних донорних дефектів (V_O). Ці передумови є важливими для практичного застосування приладів на їх основі в умовах високої радіації.

3. Вперше встановлено, що опромінення швидкими важкими іонами (Xe^{26+}) ($E > 1 \text{ MeV/нуклон}$) текстурованих вздовж вісі c плівок оксиду цинку на підкладках кремнію призводить до появи додаткових рефлексів від інших кристалографічних площин – первинна рекристалізація. Це явище викликане напруженнями, які

зумовлені наступними причинами: невідповідність періодів кристалічних ґраток між ZnO та Si і велика відмінність коефіцієнтів температурного лінійного розширення.

4. Встановлено, що після опромінення швидкими важкими іонами (Xe^{26+}) текстурованих плівок оксиду цинку, осаджених на підкладках сапфіру, відбувається зменшення розмірів областей когерентного розсіювання останніх, тобто погіршення структурних властивостей. Проте текстура та крайова люмінесценція зберігаються, що свідчить про значну радіаційну стійкість плівок.

5. Виявлено, що вплив опромінення високоенергетичними важкими іонами на структуру плівок оксиду цинку суттєво залежить від типу підкладки. Встановлено, що кремній непридатний для використання в якості підкладок для плівок оксиду цинку при експлуатації приладів на їх основі у жорстких радіаційних умовах опромінення ШВІ.

6. Вперше встановлено, що плівки ZnO, леговані малими концентраціями кадмію (0,4 та 0,5 ат. %), є більш стійкими до впливу опромінення швидкими важкими іонами, що проявляється у меншій зміні мікроструктури, динаміки кристалічної ґратки та люмінесцентних властивостей порівняно із нелегованими плівками оксиду цинку. Причиною цього є радіаційно активоване гетерування.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Миронюк Д. В. Вплив швидких важких іонів Xe^{26+} на властивості плівок оксиду цинку осаджених на підкладках кремнію / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкар'юв, А. С. Романюк, В. Й. Лазоренко, І. І. Штеплюк, В. О. Скуратов, І. І. Тимофєєва, В. В. Стрельчук, О. Ф. Коломис, В. В. Хомяк // Фізика і хімія твердого тіла. - 2013. – Т. 14, №3. - С. 541-547.
2. Myroniuk D. V. Effect of High Energy Electron Irradiation on Structure and Optical Properties of ZnO Films / D. V. Myroniuk, G. V. Lashkarev, I. I. Shtepliuk, V. Y. Lazorenko, V. T. Maslyuk, I. I. Timofeeva, A. S. Romaniuk, V. V. Strelchuk, O. F. Kolomys, V. V. Khomyak // Acta Physica Polonica A. – 2013. – V. 124, N 5. - P. 891-894.
3. Миронюк Д. В. Вплив швидких важких іонів Xe^{26+} на властивості плівок оксиду цинку, осаджених на підкладки сапфіру / Д. В. Миронюк, А. С. Романюк, В. О. Скуратов, І. І. Тимофєєва, Г. В. Лашкар'юв, В. Й. Лазоренко, В. В. Стрельчук, О. Ф. Коломис, В. В. Хомяк // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – Т. 34 - С. 86-91.
4. Myroniuk D. Swift Xe ion irradiation effect on structure and vibrational properties of undoped and Cd-doped ZnO films / Denys Myroniuk, Ivan Shtepliuk, George Lashkarev, Vasyl Lazorenko, Vladimir Skuratov, Izabella Timofeeva, Artem Romaniuk, Viktor Strelchuk, Oleksandr Kolomys // Physica Status Solidi C. – 2014. - V. 11, N 9. - P. 1435–1438.
5. Myroniuk D. V. Swift Xe^{26+} ion irradiation effect on luminescent properties of undoped and Cd-doped ZnO films / D. V. Myroniuk, G. V. Lashkarev, I. I. Shtepliuk, V. A. Skuratov, A. Reszka, B. J. Kowalski // Acta Physica Polonica A. – 2014 - V. 126, N 5. - P. 1199-1202.

6. Myroniuk D. V. Effect of electron irradiation on transparent conductive films ZnO:Al deposited at different sputtering power / D. V. Myroniuk, A. I. Ievtushenko, G. V. Lashkarev, V. T. Maslyuk, I. I. Timofeeva, V. A. Baturin, O. Yu. Karpenko, V. M. Kuznetsov, M. V. Dranchuk // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. - 2015. - V. 18, N 3. - P. 286-291.
7. Myroniuk D. V. Effect of radiation defects on properties of films and nanostructures based on ZnO / D. V. Myroniuk, G. V. Lashkarev, V. Y. Lazorenko, V. A. Karpyna // *Abstracts, XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, May 16-21, 2011. - Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. - P. 191.*
8. Миронюк Д. В. Вплив імплантації азоту на структурні та оптичні властивості плівок оксиду цинку вирощених на різних підкладках / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкар'юв, В. Й. Лазоренко, І. І. Штеплюк, В. В. Стрельчук, О. Ф. Коломис, І. І. Тимофєєва, А. І. Євтушенко // тези доповідей, 5-та Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології", 4 - 8 червня 2012 р. - Одеса, Україна, 2012. - С. 250.
9. Миронюк Д. В. Вплив швидких важких іонів Xe^{26+} на властивості плівок оксиду цинку, осаджених на різних тпках підкладок / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкар'юв, В. Й. Лазоренко, І. І. Штеплюк, В. О. Скуратов, І. І. Тимофєєва, В. В. Стрельчук, О. Ф. Коломис, В. В. Хомяк // тези доповідей Міжнародна конференція молодих вчених і аспірантів «ІЕФ-2013» 20-23 травня 2013 р. - Ужгород, Україна, 2013. - С. 138.
10. Myroniuk D. V. Changing the structure and optical properties of the films under swift heavy ions / D. V. Myroniuk, G. V. Lashkarev, V. I. Lazorenko, I. I. Shtepliuk, V. A. Skuratov, V. V. Strelchuk, O. F. Kolomys, I. I. Timofeeva, V. V. Khomyak // *Abstracts of XIV International Conference "Physics and technology of thin films and nanosystems", May 20-25, 2013. - Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. - P. 404.*
11. Myroniuk D. V. Effect of high energy electron irradiation on structure and optical properties of ZnO films / D. V. Myroniuk, G. V. Lashkarev, V. Y. Lazorenko, I. I. Shtepliuk, V. T. Maslyuk, V. V. Strelchuk, O. F. Kolomys, I. I. Timofeeva, V. V. Khomyak // *Abstract Booklet, 42nd International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec", June 22 - 27, 2013. - Wisla, Poland, 2013. - TuP50. - P. 245.*
12. Миронюк Д. В. Вплив опромінення швидкими важкими іонами Xe^{26+} та термічного відпалу на властивості плівок оксиду цинку, осаджених на підкладках кремнію / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкар'юв, В. О. Скуратов, В. Й. Лазоренко, І. І. Штеплюк, І. І. Тимофєєва, А. С. Романюк, В. В. Стрельчук, В. В. Хомяк // тези доповідей, VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 30 вересня - 4 жовтня, 2013 р. - Чернівці, Україна, 2013. - С. 286.
13. Миронюк Д. В. Вплив опромінення швидкими іонами Xe^{26+} на структуру та оптичні властивості нелегованих та легованих кадмієм плівок оксиду цинку / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкар'юв, В. О. Скуратов, І. І. Штеплюк, І. І. Тимофєєва, Б. Ковальські, А. Режка // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкар'ювські читання – 2014» з міжнародною участю, 2-4 квітня 2014 р. - Київ, Україна, 2014. - С. 113.

14. Миронюк Д. В. Особенности влияния облучения быстрыми тяжелыми ионами Хе, температурного отжига и типа подложки на структуру пленок оксида цинка / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкарев, В. А. Скуратов, И. И. Тимофеева, В. И. Лазоренко, С. В. Трушкин, П. Д. Марьянчук // тезисы докладов 4-а международная Самсоновская конференция, «МТС-2014: Материаловедение тугоплавких соединений» 20-23 мая 2014. - Киев, Украина, 2014. – С. 196.
15. Myroniuk D. V. Swift Xe^{26+} ion irradiation effect on structure and luminescent properties of undoped and Cd-doped ZnO films / D. V. Myroniuk, G. V. Lashkarev, I. I. Shteplyuk, V. A. Skuratov, I. I. Timofeeva, A. Reszka, B. J. Kowalski // Abstract Booklet, 43rd International School on the Physics of Semiconducting Compounds “Jaszowiec”, June 7 - 12, 2014. - Wisla, Poland, 2014. - TuP54.
16. Миронюк Д. В. Особливості впливу деяких видів опромінення на властивості плівок оксиду цинку / Д. В. Миронюк, Г. В. Лашкарьов, В. Т. Маслюк, В. О. Скуратов, І. І. Тимофєєва, О. Ф. Коломис, В. В. Стрельчук // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» з міжнародною участю, 1-3 квітня 2015 р. - Київ, Україна, 2015. - С. 66.

АНОТАЦІЯ

Миронюк Д. В. Вплив деяких видів іонізуючого випромінювання на властивості плівок оксиду цинку. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. - Київ, 2016.

В роботі досліджено вплив високоенергетичних електронів та швидких заряджених іонів ксенону на мікроструктуру, фононний та зонний спектри нелегованих та легованих плівок оксиду цинку, осаджених методом магнетронного розпилення. Досліджено вплив опромінення високоенергетичними електронами (10 MeV) на мікроструктуру та люмінесцентні властивості плівок оксиду цинку, осаджених на підкладки сапфіра. Зі спектрів ФЛ було виявлено утворення складних комплексних дефектів типу $V_{\text{Zn}}\text{-Zn}_\text{O}$ та $V_{\text{O}}\text{-O}_{\text{Zn}}$. Вперше встановлено, що опромінення швидкими важкими іонами (Xe^{26+}) ($E > 1 \text{ MeV/нуклон}$) текстурованих вздовж вісі c плівок оксиду цинку на підкладках кремнію призводить до рекристалізації кристалітів. Виявлено, що вплив опромінення високоенергетичними важкими іонами на мікроструктуру плівок оксиду цинку суттєво залежить від типу підкладки. Встановлено, що кремній непридатний для використання в якості підкладок для плівок оксиду цинку при експлуатації приладів на їх основі у жорстких радіаційних умовах опромінення ШВІ. Однак, при опроміненні до флюенсів плівки оксиду цинку, осаджені на підкладках сапфіра, зберігають структуру кристалічної ґратки та текстуру. Тобто плівки можуть бути використані в оптоелектронних пристроях, що знаходяться під впливом високого фонового іонізуючого випромінювання. Вперше встановлено, що плівки ZnO, леговані малими концентраціями кадмію (0,4 та 0,5 ат. %), є більш стійкими до впливу опромінення швидкими важкими іонами, порівняно із нелегованими плівками оксиду цинку.

Ключові слова: *плівки ZnO, магнетронне розпилення, мікроструктура, люмінесценція, опромінення електронами, опромінення швидкими важкими іонами.*

АННОТАЦІЯ

Миرونюк Д. В. Влияние некоторых видов ионизирующего излучения на свойства пленок оксида цинка. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

В работе исследовано влияние высокоэнергетических электронов и быстрых заряженных ионов ксенона на микроструктуру, фонный и зонный спектры нелегированных и легированных пленок оксида цинка, осажденных методом магнетронного распыления. Исследовано влияние облучения высокоэнергетическими электронами (10 МэВ) на микроструктуру и люминесцентные свойства пленок оксида цинка, осажденных на подложки сапфира. Высокоэнергетические электроны производят комплексное воздействие на микроструктуру: электрон-ядерные столкновения генерируют комплексные дефекты, в то время как электрон-электронные столкновения посредством электрон-фонного взаимодействия приводит к нагреву кристаллитов, и таким образом к радиационному отжигу. Из спектров фотолюминесценции (ФЛ) облученных пленок ZnO было обнаружено образование сложных комплексных дефектов типа $V_{Zn}-Zn_O$ и V_O-O_{Zn} . Впервые показано, что облучение высокоэнергетическими электронами легированных алюминием пленок оксида цинка, выращенных на подложках кремния, приводит к радиационному отжигу последних, в результате которого текстура пленок сохраняется, линейный размер области когерентного рассеяния - увеличивается, а напряжения в пленках - уменьшаются.

Выявлено, что влияние облучения высокоэнергетическими тяжелыми заряженными ионами ксенона на структуру пленок оксида цинка существенно зависит от типа подложки. Впервые установлено, что облучение быстрыми тяжелыми ионами (Xe^{26+}) ($E > 1$ МэВ/нуклон) текстурированных вдоль оси c пленок оксида цинка на подложках кремния приводит к образованию и росту кристаллитов с осью c параллельной плоскости подложки кремния за счет ранее образованной текстуры, таким образом, происходит процесс рекристаллизации. В то же время в пленках, осажденных на подложке сапфира, текстурированных вдоль оси c , перпендикулярной плоскости подложки, при облучении быстрыми тяжелыми ионами происходит только небольшое уменьшение линейных размеров областей когерентного рассеяния. Установлено, что кремний непригоден в качестве подложек для пленок оксида цинка при эксплуатации приборов на их основе в жестких радиационных условиях облучения быстрыми тяжелыми ионами. Однако, при значительных флюенсах облучения пленки все же сохраняют структуру кристаллической решетки и текстуру (в случае пленок, осажденных на подложки сапфира). Спектры ФЛ облученных быстрыми тяжелыми ионами пленок ZnO, подобны спектрам ФЛ полученным при

облучении высокоэнергетическими электронами. Ультрафиолетовая ФЛ не подавляется, кроме того обнаружено образование сложных комплексных дефектов типа $V_{Zn}-Zn_O$ и V_O-O_{Zn} . Таким образом, пленки могут быть использованы в оптоэлектронных устройствах, находящихся под воздействием высокого фонового ионизирующего излучения.

Впервые установлено, что пленки оксида цинка, легированные малыми концентрациями изоэлектронной примеси кадмия (0,4 и 0,5 ат. %) и осажденные на подложках сапфира, являются более устойчивы к воздействию облучения быстрыми тяжелыми ионами, по сравнению с нелегированными. Рентгеноструктурный анализ показал, что после облучения полная ширина на половине максимума основного рефлекса (002) в случае пленок, легированных кадмием, уменьшается, что свидетельствует об увеличении размеров областей когерентного рассеяния. Пики (002) облученных пленок смещаются в сторону низких углов. Период кристаллической решетки c приближается к периоду кристаллической решетки ненапряженного объемного кристалла, вследствие релаксации напряжений в пленках, вызванных несоответствием периодов кристаллических решеток пленки и подложки (радиационный отжиг). Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает, что фононные моды ZnO и соответствующие связи слабо изменяются после облучения. Анализ спектров катодолюминесценции (КЛ) ZnO с малым содержанием Cd показывает, что ионы Cd, входящие в решетку ZnO, увеличивают соотношение между интегральными интенсивностями краевой (3,21 эВ) и дефектной на асимметричном низкоэнергетическом крыле пика КЛ, т.е. повышают радиационную стойкость ZnO. Таким образом, введение Cd в решетку ZnO является эффективным инструментом для снижения воздействия облучения быстрыми тяжелыми ионами. Приведенные результаты указывают на то, что изоэлектронная примесь кадмия улучшает радиационную стойкость пленок ZnO. В связи с локальной деформацией кристаллической решетки матрицы (ZnO) вследствие различия ионных радиусов изоэлектронной примеси и замещаемого ею компонента матрицы ($Cd \rightarrow Zn$), примесь выступает в качестве геттера в оксиде цинка, собирая точечные дефекты и дислокации, порожденные облучением.

Ключевые слова: пленки ZnO, магнетронное распыление, микроструктура, люминесценция, облучение электронами, облучение быстрыми тяжелыми ионами.

ABSTRACT

Myroniuk D. V. The effect of certain radiation types on the properties of ZnO films – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics: speciality 01.04.07 - physics of solids. –Frantsevich Institute for Problems of Material Science National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2016.

Dissertation is devoted to the study of high-energy electrons and swift heavy xenon ions effect on microstructure, phonon and band spectra of undoped and doped zinc oxide films deposited by magnetron sputtering.

It was established the effect of high-energy electron irradiation (10 MeV) on the microstructure and luminescent properties of zinc oxide films deposited on sapphire substrates. From the photoluminescence spectra the formation of complex defects such $V_{Zn}-Zn_O$ and V_O-O_{Zn} it was found. For the first time it was observed that films textured along the ZnO c axis on silicon substrates irradiated by swift heavy ions (Xe^{26+}) ($E > 1$ MeV/nucleon) leads to the recrystallization of crystallites. It was found that the effect of swift heavy ion irradiation on the structure of ZnO films essentially depends on the type of substrate. It was established that silicon is not suitable for use as substrates for zinc oxide films in devices in the cases of hard radiation background. However, with significant irradiation fluence the films retain crystal lattice structure and texture (in the case of films deposited on sapphire substrate). Thus, the ZnO films can be used in optoelectronic devices under the influence of high background radiation. For the first time found that the ZnO films, doped with small concentrations of cadmium (0.4 and 0.5 at. %) are more resistant to the swift heavy ion irradiation, compared with undoped ZnO films.

Keywords: *ZnO films, magnetron sputtering, microstructure, luminescence, electron irradiation, swift heavy ion irradiation.*

Підписано до друку 05.10.2012. Формат 60x90x16

Ум. Друк арк.. 0,9. Обл.-вид. 0,9

Тираж 70 прим. Замовлення № 380

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України

03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.