

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ “НЕПОЛЯРНЫХ” ПЛЕНОК ZnO НА ПОДЛОЖКАХ САПФИРА С ТЕРРАСНО-СТУПЕНЧАТЫМ НАНОРЕЛЬЕФОМ

© 2019 г. А. Э. Муслимов^{1,*}, А. М. Исмаилов², В. А. Бабаев², В. М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

* E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2019 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 01.04.2019 г.

Исследованы процессы получения методом магнетронного распыления “неполярных” пленок (11 $\bar{2}$ 0) ZnO толщиной до 7.25 мкм на (1 $\bar{1}$ 02) сапфировых (Al₂O₃) подложках с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности со скоростью роста до 4.5 нм/с. На начальных стадиях роста обнаружено влияние ступеней, приводившее к формированию изолированных наноструктур ZnO, декорирующих ступени. На всех последующих стадиях роста наблюдалась сплошная эпитаксиальная пленка (11 $\bar{2}$ 0) ZnO с продольной осью [0001] кристаллитов, лежащей вдоль ребра ступени на поверхности сапфира. Величина межплоскостного расстояния пленок ZnO в направлении [11 $\bar{2}$ 0], полученная по данным рентгеновской дифракции, зависела от толщины и скорости осаждения и приближалась к значению рентгенографических стандартов для ZnO при увеличении толщины до 7.25 мкм и снижении скорости роста до 2.1–2.3 нм/с.

DOI: 10.1134/S0023476119050151

ВВЕДЕНИЕ

Полифункциональные кристаллы со структурой вюрцита (ZnO, AlN, GaN и др.) находят широкое применение при создании технических устройств пьезоэлектроники, акустоэлектроники и оптоэлектроники [1, 2]. Традиционно применяли “полярные” пленки с выраженной текстурой в направлении оси [0001], поскольку они легко формируются на неориентирующих подложках (стекло, ситалл) благодаря наибольшей ретикулярной плотности атомов в плоскости (0001) [3, 4]. Однако при широком внедрении оптоэлектронных устройств на основе кристаллов с вюрцитной структурой обнаружилась их основная проблема: внутренние электрические поля, как спонтанные, так и наведенные за счет пьезоэлектричества в механически напряженных пленках при гетероэпитаксиальном наращивании, препятствуют рекомбинации зарядов, образованию фотонов и приводят к снижению эффективности устройств [5]. Известно [6], что поляризация в направлении, перпендикулярном поверхности слоя в вюрцитной структуре, уменьшается в случае “полуполярных” (11 $\bar{2}$ 2) и равна нулю в случае “неполярных” (11 $\bar{2}$ 0) пленок. Ориентационная зависимость поляризации в вюрцитных пленках

имеет широкие перспективы применения в стрейнтронике [7], новом направлении в физике конденсированного состояния вещества, использующем методы деформационной инженерии и физические эффекты, наведенные механическими деформациями в твердых телах. При эпитаксии пьезоэлектрических пленок “неполярной” ориентации “полярная” ось будет лежать в плоскости подложки, что позволит управлять магнитными свойствами нанесенной на подложку и механически связанной с ней магнитострикционной пленки. В отличие от “полярных” для выращивания пленок “неполярных” или “полуполярных” ориентаций используются ориентирующие подложки [8] и эпитаксиальные технологии нанесения.

В настоящей работе исследованы процессы получения пьезоэлектрических пленок (11 $\bar{2}$ 0) ZnO на (1 $\bar{1}$ 02) сапфировых подложках методом магнетронного распыления. При выборе метода нанесения исходили из условия получения высокоориентированных пленок (11 $\bar{2}$ 0) ZnO толщиной до 5–6 мкм с высокой скоростью роста. Если высокая скорость роста определяется требованием технологичности, то микронные толщины, как показано в [9], позволяют достичь высоких

Таблица 1. Структурные данные исследуемых кристаллов

Состав	Структурный тип	Пр. гр.	Параметр решетки a , нм	Параметр решетки c , нм	Z	Литература
Al_2O_3	корунд	$R\bar{3}c$	0.47540(5)	1.29820(6)	6	[11]
ZnO	вюрцит	$R6_3mc$	0.3249(6)	0.52042(20)	2	[12]

электромеханических коэффициентов связи (до 6%). Помимо этого, “толстые” пленки ZnO могут обладать скинтилляторными свойствами и использоваться для регистрации гамма- и рентгеновских квантов [10]. Структурные данные изучаемых кристаллов приведены в табл. 1.

Использование $(1\bar{1}02)$ сапфировых подложек для эпитаксии $(11\bar{2}0)$ ZnO обусловлено сходством в расположении узлов обеих решеток на плоско-

стях $(11\bar{2}0)$ ZnO и $(1\bar{1}02)$ Al_2O_3 – это прямоугольники (почти квадраты) со сторонами ~ 0.5 нм [11]. Помимо этого, в работе использованы подложки сапфира с предварительной обработкой поверхности по методике, описанной в [13, 14], для формирования упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН). В [15–17] исследовано влияние упорядоченной ТСН на процессы гетерогенного зародышеобразования и подтверждено, что ступени являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности адатомов и предпочтительны в качестве центров гетерогенного зародышеобразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали сапфировые пластины диаметром 50.8 мм и толщиной 0.43 мм, разориентированные относительно R -плоскости вокруг оси $[1\bar{1}0\bar{1}]$ и обработанные химико-механическим способом. В соответствии с [13, 14] угол разориентации определяет период атомно-гладкой ТСН на R -плоскости сапфира. При угле разориентации от плоскости $R(1\bar{1}02) \sim 0.02^\circ$ на поверхности подложки сапфира после полировки и отжига при температуре выше 1000°C формируются ТСН вдоль $[1\bar{1}0\bar{1}]$ с шириной террас ~ 1.1 мкм и высотой ступеней ~ 1.2 – 1.4 нм (рис. 1а).

Микроскопические исследования, в том числе измерения толщин пленок, проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Aura (НТ-МДТ) в режимах топографии и спектроскопии. На поверхность подложек наносили пленки ZnO на автоматизированном магнетронном комплексе ВАТТ АМК-МИ (ООО “Ферри Ватт”, Казань) в условиях “сухого” вакуума (спиральный форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500С, Япония; криогенный высоковакуумный насос Cryogenics CryoTorr 8, США). Перед каждым распылением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления $\sim 9 \times 10^{-5}$ Па. Давление рабочего газа (кислород) регулировали с помощью РРГ-10 (ООО “Элточприбор”, Россия) и измеряли широкдиапазонным вакуумметром TELEVAC SS-10 (США). Использовали классический вариант планарного сбалансированного магнетрона, мишень – керамический диск ZnO диаметром 50 мм и толщиной 5 мм. Мишень устанавливали на

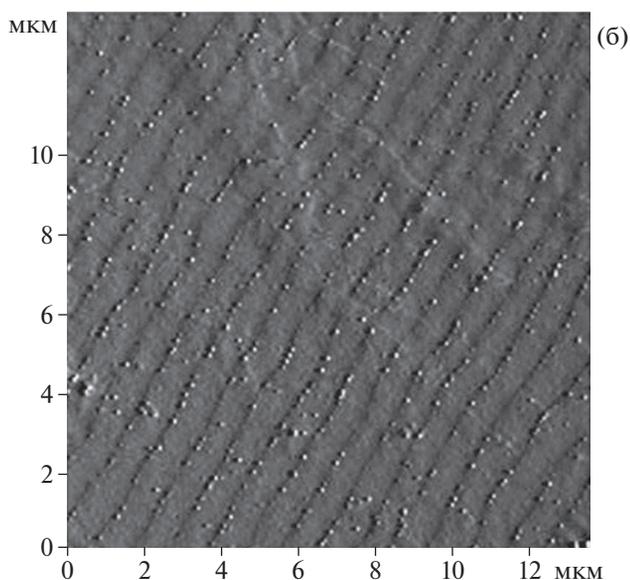
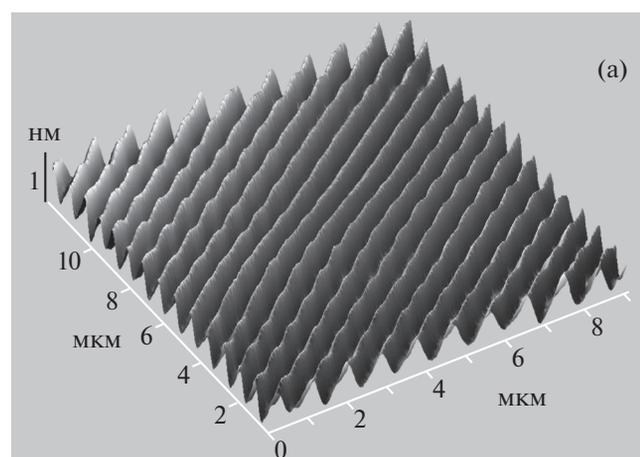


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности подложки $R(1\bar{1}02)$ сапфира с ТСН (а); АСМ-изображение пленки ZnO (I) (б).

охлаждаемое основание магнетрона без прижима. Расстояние мишень–подложка (от центра мишени до центра подложки) составляло 3.5 см. Пленки ZnO осаждали на подложки через маску поликора с квадратным отверстием 5×5 мм². Условия напыления образцов приведены в табл. 2. Нагрев подложки осуществляли резистивным нагревателем (нихром), температуру которого регистрировали термомпарным методом (хромель–алюмель).

Структуру и ориентацию пленок исследовали методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и рентгеновской дифракции (РД). Исследования методом ДБЭ проводили в геометрии на отражение (электронограф ЭМР 100, $U = 75$ кВ). Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (1.5405 Å), углы сканирования 10° – 80° , β -фильтр. Схема съемки по Брэггу–Брентано, геометрия 2θ . Идентификацию фаз проводили сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний с данными картотеки JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью исследований начальных стадий роста пленок ZnO (I) на плоскости $R(1\bar{1}02)$ Al_2O_3 с ТСН обнаружили наличие морфологически неоднородной пленки (рис. 16). На поверхности наблюдались изолированные структуры ZnO размером ~ 100 нм, декорирующие ступени на поверхности подложки, и сплошная пленка, состоящая из более мелких кристаллитов ZnO размером ~ 30 – 50 нм. Значительные размеры структур ZnO на ступенях по сравнению с кристаллитами, образующими сплошную пленку ZnO на атомно-гладких террасах между ступенями, свидетельствуют о преимущественном стоке диффундирующих по поверхности горячей подложки адатомов в области ступеней. Высокая плотность адатомов в области ступени способствует зародышеобразованию. Ранее предложенное [15, 18] объяснение стока адатомов к ступеням вследствие их электрической активности, по всей видимости, применимо и здесь. В процессе увеличения объема кристаллизующегося материала в области ступени формируются первичные островки, которые в дальнейшем разрастаются. Очевидно, что скорости разрастания первичных островков на ступенях и на атомно-гладких террасах значительно различаются (рис. 16).

Данные ДБЭ и РД (рис. 2) свидетельствуют о поликристаллической структуре пленки I. На кривой РД можно выделить широкий участок в области $2\theta \sim 56.5^\circ$, соответствующий кристаллитам ориентации $(11\bar{2}0)$ ZnO в вюрцитной структуре ZnO (JCPDS № 98-002-6170 [19]). Размытость

Таблица 2. Технологические режимы нанесения пленок ZnO при температуре подложки $T = 650^\circ\text{C}$ и давлении кислорода в камере $p = 9.6 \times 10^{-3}$

Тип образца	Скорость нанесения, нм/с	Толщина, мкм
I	2.1–2.3	0.09
II	2.1–2.3	0.33
III	2.1–2.3	0.67
IV	2.1–2.3	7.25
V	4–4.5	1.21

пика можно объяснить одновременным присутствием наноразмерных кристаллитов $(11\bar{2}0)$ ZnO с близкими параметрами ячейки, что типично для начальных стадий роста. Данные РД коррелируют с результатами, полученными методом ДБЭ (рис. 2, вставка), свидетельствующими о низком совершенстве осадка ZnO.

С увеличением толщины слоя ZnO (рис. 3) наблюдаются кардинальные ориентационные изменения. При толщине порядка 300 нм в пленке начинают преобладать кристаллиты ZnO, ориентированные плоскостью $(11\bar{2}0)$ параллельно $R(1\bar{1}02)$ -плоскости сапфира (рис. 4). По данным ДБЭ кристаллиты ориентированы азимутально в соответствии со следующими эпитаксиальными соотношениями: $[\bar{1}100]$ ZnO // $[11\bar{2}0]$ Al_2O_3 , $[0001]$ ZnO // $[\bar{1}101]$ Al_2O_3 . Рефлексы на картине ДБЭ (рис. 3) вытянуты, что говорит о формировании протяженных двумерных структур на поверхности подложки. Отличительной особенностью морфологии поверхности полученных пленок $(11\bar{2}0)$ ZnO (рис. 3) является продольная структу-

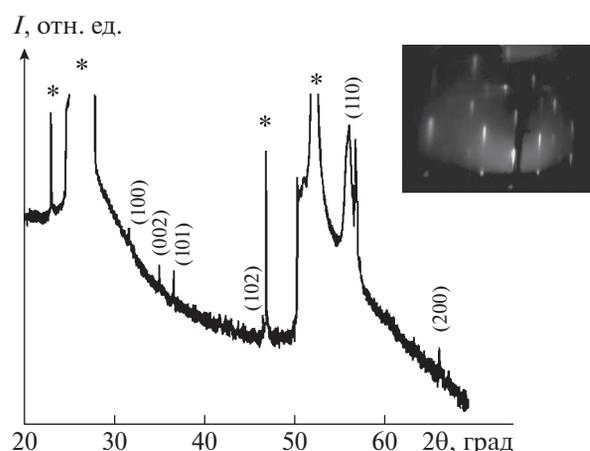


Рис. 2. Картины РД и ДБЭ (вставка) пленки ZnO (I). Дифракционные пики подложки сапфира отмечены звездочками.

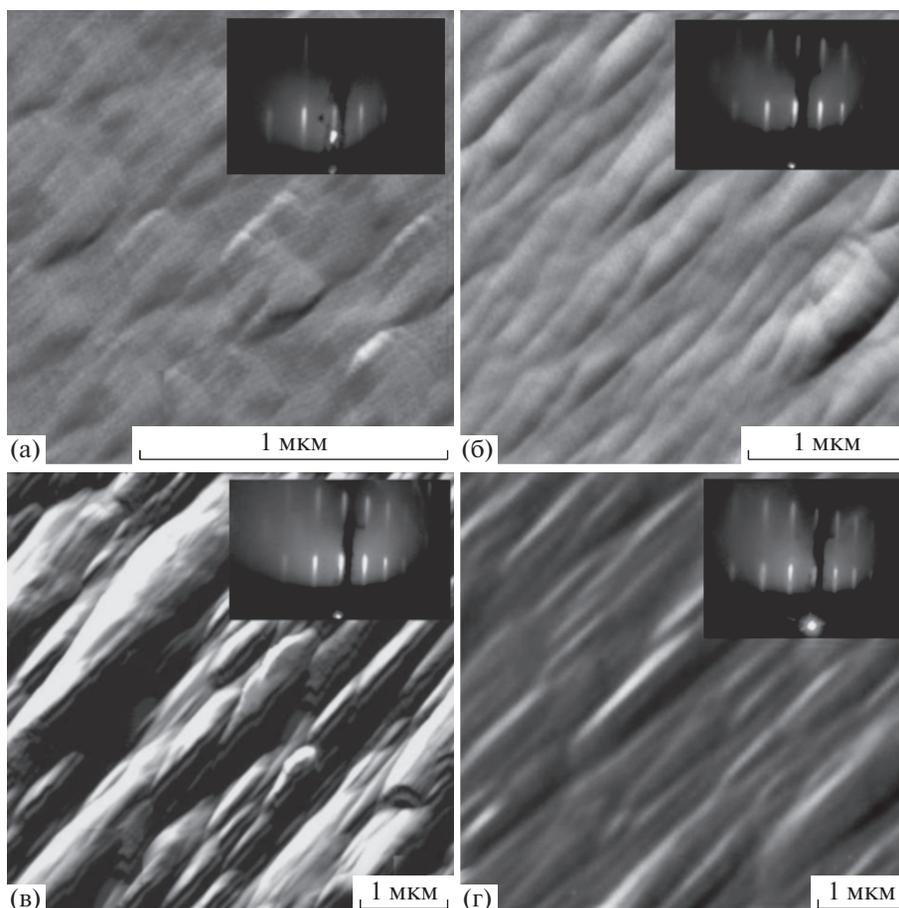


Рис. 3. АСМ-изображения пленок $(11\bar{2}0)$ ZnO типов II (а), III (б), IV (в), V (г) и соответствующие им картины ДБЭ (вставки).

ра кристаллитов, разрастающихся вдоль ребра ступени, совпадающей с $[\bar{1}101]$ сапфира. С увеличением толщины пленки ZnO при одной и той же скорости нанесения увеличивается размер кристаллитов; для пленки IV продольный размер достигает 10–15 мкм по данным АСМ.

Межплоскостные расстояния a для пленок $(11\bar{2}0)$ ZnO (II–V), рассчитанные из данных РД (рис. 4а), равны 0.328 нм (II), 0.329 нм (III), 0.325 нм (IV), 0.335 нм (V). Аналогичные осцилляции параметра a в зависимости от толщины пленки ранее отмечены в [20] и связаны с напряжениями в пленках. Наиболее близкое к величине $a \sim 0.32498$ нм (JCPDS № 98-002-6170 [19]) значение параметра a получено для толстых пленок IV (толщина 7.25 мкм). По-видимому, с увеличением толщины происходит релаксация напряжений, присутствующих в пленках. Ширина кривой дифракционного отражения на полувысоте (полуширина) для пленки толщиной 7.25 мкм порядка 1° (рис. 5).

Помимо этого, наблюдается существенная зависимость углового положения пика $(11\bar{2}0)$ ZnO

от скорости осаждения (рис. 4а). Расчет по данным РД показывает, что при увеличении скорости роста в 2 раза параметр a увеличивался на $\sim 3\%$. Авторы [21] наблюдали подобное увеличение параметров c и a решетки ZnO при увеличении концентрации вакансий кислорода. Известно, что скорость роста может влиять на стехиометрию получаемых пленок. Проводимость в кристаллах и пленках ZnO напрямую связана с нарушением их стехиометрического состава. Традиционно для получения высокоомных образцов ZnO применяется постростовой отжиг в атмосфере кислорода. Проведены исследования вольт-амперных характеристик (рис. 5, врезки) образцов IV и V, которые продемонстрировали значительное различие в проводимости. По-видимому, увеличение скорости роста приводит к нарушению стехиометрии в сторону избытка металла, увеличению концентрации вакансий кислорода в пленке ZnO и снижению кристаллического качества (рис. 5, кривая V).

Нестехиометрия в оксидных системах типа $M_{1+x}O$ (M – металл) с недостатком кислорода

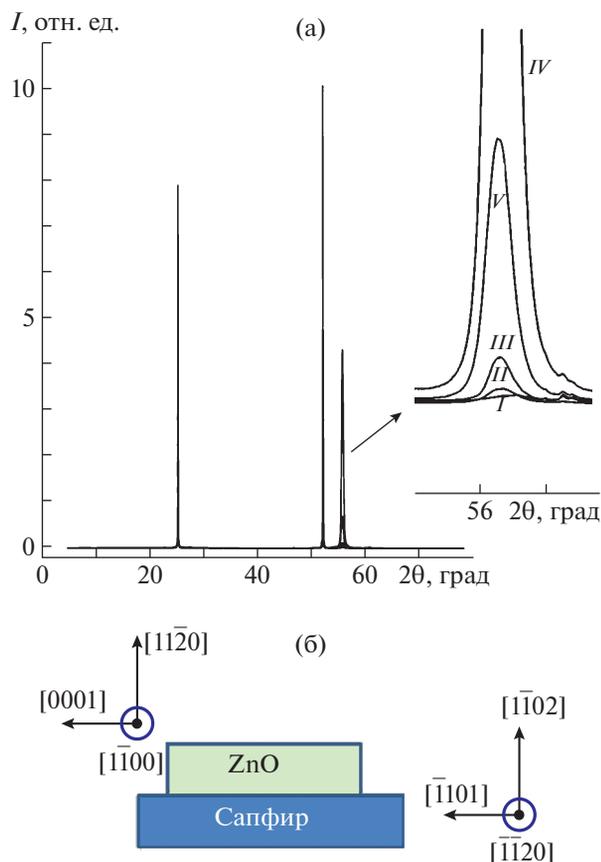


Рис. 4. Общая картина РД для всех образцов ZnO (а). На вставке: увеличенное изображение пика $2\theta \sim 56.5^\circ$ на картине РД. Схематическое изображение направлений в системе “эпитаксиальная пленка $(11\bar{2}0)$ ZnO// $(1\bar{1}02)$ сапфир” (б).

вследствие его выделения обычно определяется образованием межузельного металла по типу “неразупорядоченный кристалл” $\leftrightarrow 1/2O_2 + M_i^{**} + 2e'$. M_i^{**} – двукратно заряженный атом металла в междоузлии, e' – свободные электроны. Этим объясняется высокая проводимость пленок ZnO. В свою очередь высокая концентрация межузельного цинка приводит к увеличению параметров решетки в растущих с высокой скоростью пленках ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием микроскопических и спектроскопических методик исследованы процессы получения “неполярных” пленок $(11\bar{2}0)$ ZnO на $(1\bar{1}02)$ сапфировых подложках. Для получения пленок ZnO использован метод магнетронного напыления, который отличается высокой производительностью и возможностью масштабирования на подложки больших размеров. Для обнаружения возможного влияния микроморфологии

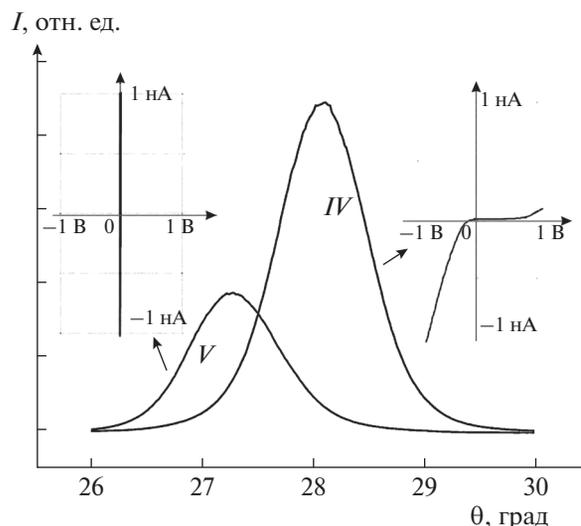


Рис. 5. Экспериментальные кривые качания образцов IV, V пленок ZnO в области пика $(11\bar{2}0)$. На вставках: соответствующие вольт-амперные характеристики образцов.

поверхности подложек на процессы роста тонких пленок использована методика предростового наноструктурирования поверхности. На начальных стадиях роста обнаружено влияние ступеней, приводившее к формированию изолированных наноструктур ZnO размером ~ 100 нм, декорирующих ступени. При этом на атомно-гладких террасах ступеней наблюдались более мелкие кристаллиты размером $\sim 30-50$ нм с преимущественной ориентацией $(11\bar{2}0)$ параллельно $(1\bar{1}02)$ сапфира. В целом пленка на этой стадии была поликристаллической. На всех последующих стадиях роста наблюдалась сплошная эпитаксиальная пленка $(11\bar{2}0)$ ZnO. Величина межплоскостного расстояния пленок ZnO в направлении $[11\bar{2}0]$, полученная по данным рентгеновской дифракции, зависела от толщины и скорости осаждения и приближалась к значению рентгенографического стандарта для ZnO при увеличении толщины до 7.25 мкм и снижении скорости роста до 2.1–2.3 нм/с. В пленках $(11\bar{2}0)$ ZnO, полученных при скорости роста 4–4.5 нм/с, наблюдалось значительное увеличение межплоскостного расстояния в направлении $[11\bar{2}0]$. Такие пленки обладали высокой проводимостью. По-видимому, эти эффекты связаны с нарушением стехиометрии и высокой концентрацией межузельных атомов цинка. Отличительной особенностью морфологии поверхности полученных пленок $(11\bar{2}0)$ ZnO является продольная структура кристаллитов, разрастающихся вдоль ребра ступени, совпадающей с $[\bar{1}101]$ сапфира. С увеличением толщины пленки ZnO при сохранении скорости осаждения

увеличивается продольный размер кристаллитов, для пленки IV он достигает 10–15 мкм по данным АСМ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “получения пленок” и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) в части “диагностики эпитаксиальных пленок” с использованием оборудования ЦКП ИК РАН “Структурная диагностика материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui J., Sun A., Reshichkov M. et al. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. V. 5. P. 7.
2. Hsua Y.P., Changa S.J., Sua Y.K. et al. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 261. P. 466.
3. Akiyama M. // Thin Solid Films. 1999. V. 350. № 1. P. 85.
4. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 464.
5. Bernardini F., Fiorentini V. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 9427.
6. Den Baars S., Nakamura Sh., Speck J. // Compd. Semicond. 2007. V. 13. № 6. P. 37.
7. Si C., Sun Z., Liu F. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 3207.
8. Liu T., Xujun S., Zhang J. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26040.
9. Gorla C.R., Emanetoglu N.W., Liang S. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 5. P. 2595.
10. Demidenko V.A., Gorokhova E.I., Khokuyuk I.V. et al. // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 549.
11. Meyer B., Dominik M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 035403.
12. Tian J.S., Peng C.Y., Wang W.L. et al. // Phys Status Solidi. 2013. V. 7. P. 293.
13. Буташин А.В., Власов В.П., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 927.
14. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 254.
15. Власов В.П., Каневский В.М., Буташин А.В., Муслимов А.Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2018. № 10. С. 92.
16. Власов В.П., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 467.
17. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Власов В.П., Каневский В.М. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 982.
18. Власов В.П., Каневский В.М., Муслимов А.Э. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 5. С. 30.
19. Cheng X.L., Zhao H., Huo L.H. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2004. V. 102. P. 248.
20. Shaban M., Zayed M., Hamdy H. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 617.
21. Uekawa N., Mochizuki N., Kajiwara J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. № 5. P. 929.