

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА

© 2020 г. А. Х. Абдуев<sup>1</sup>, А. К. Ахмедов<sup>1</sup>, А. Ш. Асваров<sup>1,2,\*</sup>, А. Э. Муслимов<sup>2</sup>, В. М. Каневский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: abil-as@list.ru

Поступила в редакцию 23.10.2019 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Изучены температурные условия зарождения слоев ZnO на термически окисленных с поверхности кремниевых подложках при магнетронном распылении металлокерамической мишени ZnO–Zn (30 мол. %) в атмосфере Ar и осаждении методом химического газового транспорта в потоке водорода при взаимодействии паров Zn и H<sub>2</sub>O. Показано, что превышение температуры 450°C на поверхности роста приводит к существенному ускорению процесса десорбции цинка и подавлению процесса формирования слоев. Выявлено, что необходимым условием формирования слоев ZnO при высоких температурах является проведение двухступенчатого осаждения с низкотемпературным формированием подслоя.

DOI: 10.31857/S0023476120030029

### ВВЕДЕНИЕ

Широкий спектр функциональных свойств и высокая совместимость с традиционными полупроводниковыми материалами делают тонкие пленки оксида цинка весьма перспективным материалом для различных приложений микро- и оптоэлектроники [1–8].

Среди многочисленных методов формирования поликристаллических пленок ZnO наиболее широкое применение нашли различные модификации магнетронного распыления [9, 10] и химического осаждения (газотранспортный синтез, атомно-слоевое осаждение, спрей-пиролиз) [11–13]. При очевидных преимуществах метода магнетронного распыления (высокая степень контроля процесса и простота масштабирования метода от лабораторных условий до промышленного применения) основным его недостатком является характерная бомбардировка растущей поверхности пленки ZnO заряженными частицами. Индуцируемые бомбардировкой дефекты приводят к неоднородности физических свойств по поверхности пленки и общему снижению структурного совершенства пленки [14, 15]. В свою очередь, методы химического осаждения в условиях, близких к равновесным, с относительно высокой скоростью позволяют получать

совершенные пленки ZnO с приемлемыми для оптоэлектронных применений свойствами [16, 17].

Анализ результатов многочисленных исследований процессов формирования слоев ZnO на различных подложках показывает решающее влияние начальной стадии зарождения на структуру и свойства слоев [8, 13, 18–20]. В [8] показано, что при магнетронном синтезе слоев ZnO : Ga увеличение содержания галлия в составе потока реагентов на начальной стадии осаждения способствует ускорению процессов формирования и коалесценции зародышей и, как следствие, росту кристаллического совершенства слоев, формируемых на подслоях с увеличенным содержанием примесной компоненты. В [21] показано, что увеличение содержания атомарного цинка в составе потока реагентов в определенном диапазоне температур подложек (200–500°C) приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и подавлению процесса формирования столбчатых структур. Наблюдаемый эффект аналогичен механизму увеличения поверхностной подвижности адатомов при молекулярно-лучевой эпитаксии нитридов алюминия и галлия в режиме “избыток металла” [22, 23].

В [20, 24] продемонстрировано, что для синтеза эпитаксиальных пленок ZnO высокого структурного и оптического качества методами химического осаждения необходимо повышать темпе-

ратуру синтеза. Ранее авторами было показано, что высокотемпературное формирование эпитаксиальных слоев ZnO в обратимой реакции  $ZnO + H_2 \leftrightarrow Zn + H_2O$  может протекать лишь при условии предварительного осаждения подслоя при температурах ниже 400°C [25]. В свою очередь, было продемонстрировано, что использование предварительно нанесенных буферных подслоев ZnO на подложках Si улучшает кристаллическое и оптическое качество основного слоя ZnO [26], наблюдаются снижение макронапряжений [17] и рост адгезии [27].

В настоящей работе предпринята попытка определения общих закономерностей зарождения и роста слоев ZnO на окисленном кремнии при магнетронном и газотранспортном осаждении в присутствии паров цинка.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все слои оксида цинка, рассматриваемые в работе, синтезированы на подложках из термически окисленного с поверхности кремния КЭФ размером  $25 \times 10 \times 0.5$  мм<sup>3</sup>. Часть слоев получена в установке «МАГНЕТРОН» (г. Воткинск, Россия) методом магнетронного распыления на постоянном токе металлокерамической мишени ZnO–Zn (содержание металлической фазы 30 мол. %) при следующих режимах: давление рабочего газа (Ar) 0.1 Па, ток разряда 600 мА, расстояние мишень–подложка 10 см. Температура подложки варьировалась от 150 до 800°C. Суммарное время напыления составляло 60 мин.

Другая часть слоев получена методом химического газового транспорта в проточном реакторе пониженного давления (ПРПД) с использованием реакции  $ZnO + H_2 \leftrightarrow Zn + H_2O$  [27, 28].

Газофазное осаждение слоев ZnO на чистые подложки и подложки с подслоем ZnO, предварительно нанесенным методом магнетронного распыления, осуществлялось в едином цикле при следующих условиях: температура в зоне испарения 740°C, в зоне осаждения – 670°C, давление газоносителя (H<sub>2</sub>) 2000 Па при расходе 5 см<sup>3</sup>/мин.

Морфологию поверхности и сколов тонкопленочных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Фазовый состав и структурные свойства выращенных пленок исследовали с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean Series 2 с длиной волны излучения (CuK<sub>α</sub>)  $\lambda = 0.15418$  нм в диапазоне углов  $2\theta$  от 25° до 75° с шагом 0.02°. Параметр кристаллической решетки  $c$  рассчитывали из положения рефлекса 004 ZnO, а область когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по данным рефлекса 002 ZnO.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

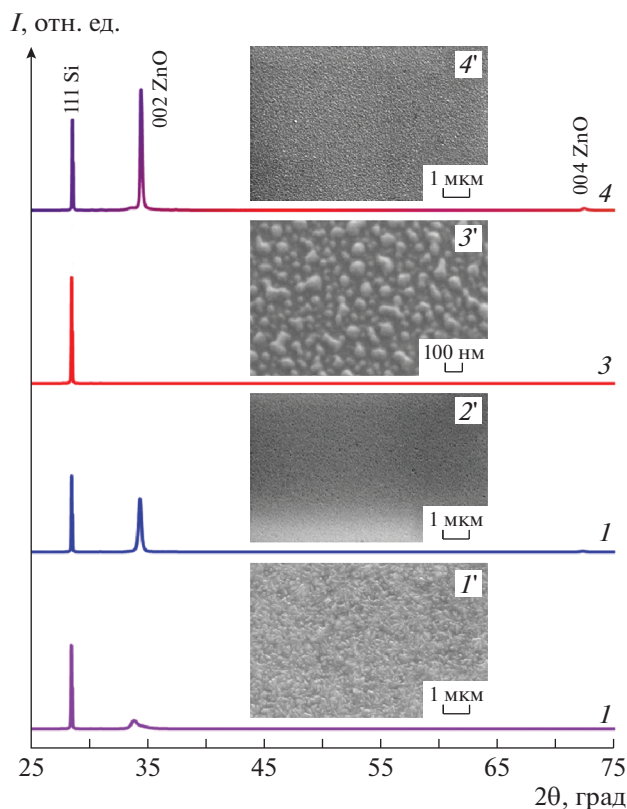
Ранее было показано, что в случае распыления металлокерамической мишени при температуре подложки выше 100°C избыточный цинк, присутствующий в составе потока реагентов к подложке, не встраивается в растущую пленку. В результате формируется прозрачная в видимом диапазоне пленка без самостоятельной фазы металлического цинка [29].

Данные рентгеновской дифракции (XRD) слоев ZnO, синтезированных методом магнетронного распыления металлокерамической мишени при температурах подложки до 450°C, показывают наличие явно выраженной текстуры (рис. 1). На XRD-спектрах слоев, синтезированных при 150 и 450°C, помимо рефлекса 111 монокристаллической подложки кремния присутствуют только два рефлекса – 002 и 004 ZnO в области углов  $2\theta = 34^\circ$  и  $72^\circ$  соответственно. Также видно, что попытка синтеза пленки при 800°C (спектр 3 на рис. 1) на подложке Si не привела к осаждению слоя.

На вставках рис. 1 приведены данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Слои, синтезированные при 150°C, имеют достаточно развитую поверхность, что свидетельствует о росте пленки по баллистическому механизму осаждения из-за ограниченной подвижности адатомов [30]. Увеличение температуры до 450°C приводит к росту миграционной способности частиц на поверхности и соответствующей этому гладкой поверхности сформированной пленки. Дальнейшее увеличение температуры до 800°C приводит к тому, что скорость роста слоев снижается практически до нуля из-за увеличения вероятности десорбции частиц с поверхности подложки; на ее поверхности обнаруживаются лишь многочисленные островковые зародыши с латеральным размером до 100 нм без признаков кристаллической огранки.

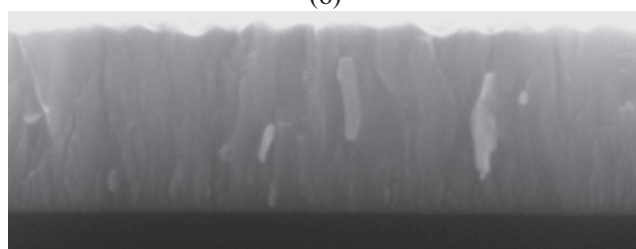
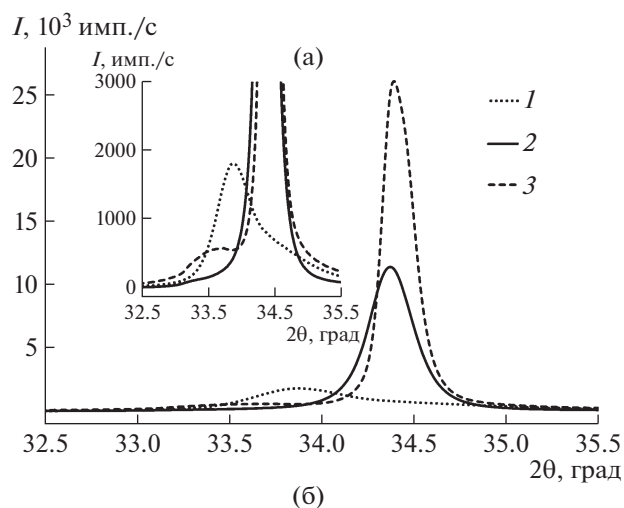
С целью получения пленки при 800°C использованы подложки Si с предварительно нанесенным при 150°C подслоем ZnO толщиной примерно 200 нм. Как видно из рис. 1 (спектр 4), наличие такого подслоя способствует дальнейшему формированию пленки при высокой температуре синтеза (800°C). В соответствующем обзорном спектре присутствуют узкие и интенсивные рефлексы, соответствующие отражению от семейства плоскостей (00 $l$ ) ZnO. По данным СЭМ (вставка 4 рис. 1) синтез пленки ZnO при 800°C с использованием подслоя обеспечивает формирование слоев с относительно гладкой поверхностью.

Анализ формы и положения профилей рефлексов 002 ZnO показывает, что увеличение температуры синтеза слоев от 150 до 450°C сопровождается ростом интенсивности рефлекса 002 ZnO и его

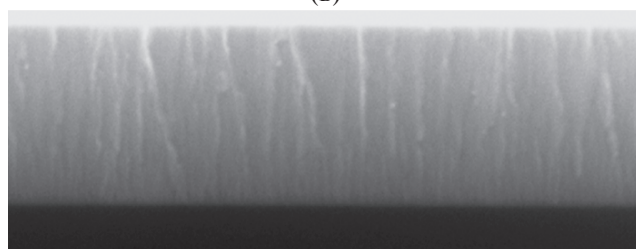


**Рис. 1.** Дифрактограммы тонкопленочных образцов, осажденных методом магнетронного распыления при температурах 150 (1), 450 (2), 800°C (3), а также образца, полученного при 800°C на подслое, предварительно нанесенном при температуре 150°C (4). На вставках 1'–4' приведены соответствующие СЭМ-микрофотографии поверхностей тонкопленочных образцов.

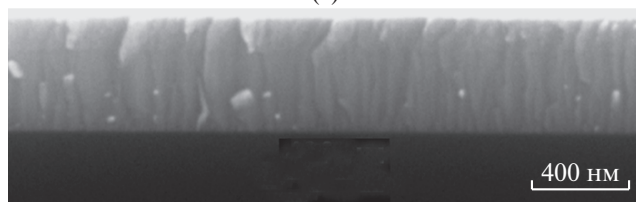
смещением в область больших  $2\theta$  (рис. 2а), что обусловлено снижением содержания междоузельного цинка в кристаллитах ZnO, уменьшением макронапряжений в пленках и ростом их структурного совершенства [17, 31]. Этому способствует увеличение подвижности осаждаемых атомов цинка на поверхности роста. Отметим составной характер рефлекса 002 ZnO в слоях, нанесенных при 800°C на подложку с подслоем. Он образован суперпозицией низкотемпературного нестехиометричного подслоя и слоя, синтезированного при высокой температуре. В таблице обобщены результаты обработки данных XRD для всех синтезированных образцов. С ростом температуры синтеза наблюдаются уменьшение параметра  $c$  кристаллической решетки ZnO, приближающегося к табличному значению (PDF № 00-036-1451), и увеличение ОКР  $D_{002}$ . Наибольшим кристаллическим совершенством обладает пленка, синтезированная при максимальной температуре с использованием предварительно



(b)

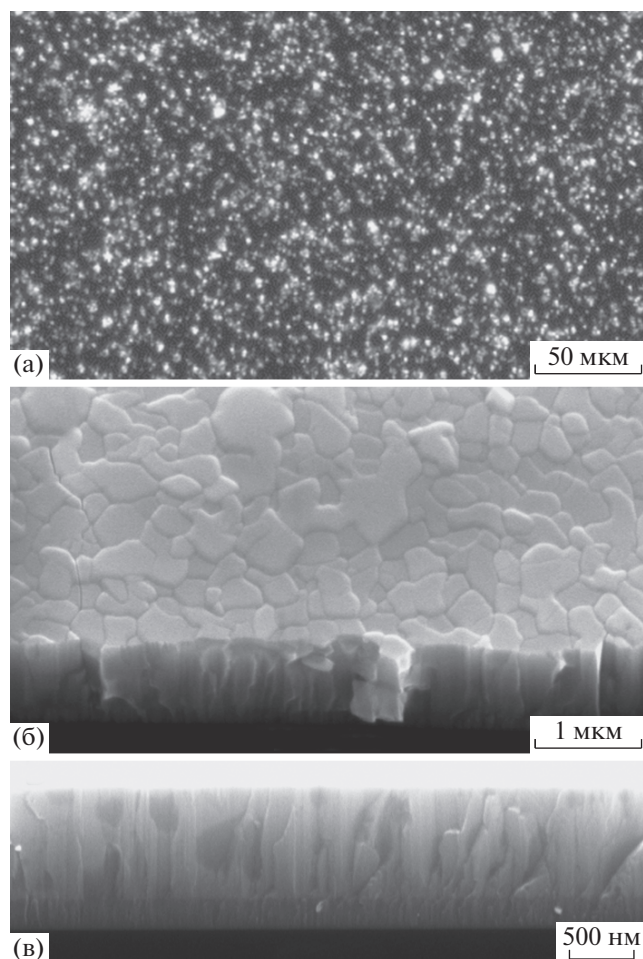


(c)



**Рис. 2.** Профили рефлексов 002 ZnO образцов, синтезированных при температурах 150°C (1), 450°C (2), и образца, полученного при 800°C на подслое (3) (а). На вставке показана увеличенная область рефлексов вблизи фонового уровня. СЭМ-микрофотографии поперечных сколов тонкопленочных образцов, синтезированных при температурах 150°C (б), 450°C (в), и образца, полученного при 800°C на подслое (г).

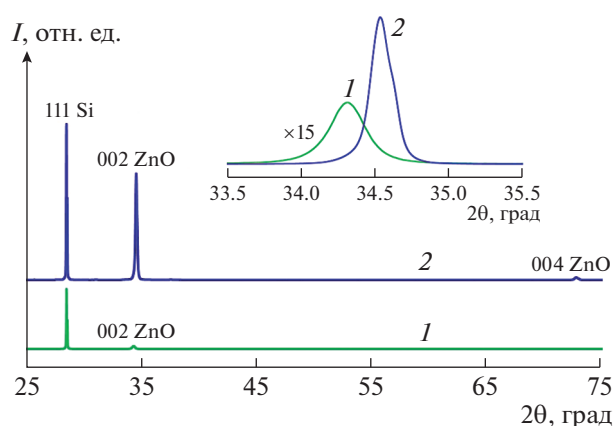
нанесенного подслоя. На рис. 2б–2г приведены микрофотографии сколов пленок, синтезированных при 150, 450°C на подложке Si и при 800°C на подложке с подслоем. Все пленки ZnO, включая



**Рис. 3.** Оптическая микрофотография образца, полученного химическим осаждением в ПРПД без предварительно сформированного подслоя (а); СЭМ-микрофотографии поверхности (б) и поперечного скола (в) тонкопленочного образца, полученного в ПРПД на подложке с подслоем ZnO, предварительно сформированным магнетронным распылением.

образец, осажденный на подслое, имеют столбчатую структуру. Меньшая толщина пленки, осажденной при 800°C на подслое, свидетельствует о низкой скорости роста и приближении процесса роста к равновесным условиям.

Исследование процесса синтеза пленок ZnO из потока паров цинка и окислителя на подложках кремния в условиях, приближенных к равновесным, с использованием газотранспортной реакции  $ZnO + H_2 \leftrightarrow Zn + H_2O$  также показало, что при высоких температурах синтеза в зоне осаждения ПРПД формирования сплошного слоя ZnO на чистой подложке кремния не наблюдается. Согласно данным оптической микроскопии (рис. 3а) на подложке при температуре в зоне роста 670°C происходит формирование островковых зароды-



**Рис. 4.** Обзорные дифрактограммы исходного подслоя ZnO (1) и пленки ZnO, выращенной на данном подслое в ПРПД (2). На вставке – профили рефлекса 002 ZnO.

шей ZnO в локальных областях (на дефектах, посторонних включениях) и их разрастание без коалесценции. В аналогичных условиях на подложке Si с предварительно сформированным магнетронным распылением подслоем ZnO (температура подложки 300°C, толщина 300 нм) наблюдается формирование сплошного слоя толщиной около 1 мкм (рис. 3б, 3в). На поперечном сколе синтезированной структуры наблюдается четкая граница между подслоем ZnO, нанесенным магнетронным распылением, и основной пленкой ZnO, выращенной химическим осаждением в условиях, приближенных к равновесным. Отметим существенную разницу в поперечном размере столбов для магнетронной пленки, выращенной в условиях, далеких от равновесных, и пленки, синтезированной в ПРПД.

На рис. 4 приведены дифрактограммы магнетронного подслоя ZnO и сформированной двухслойной структуры ZnO. Видно, что основной слой в двухслойной структуре, полученный химическим осаждением, также является текстурированным с ориентацией оси *c* перпендикулярно поверхности роста. Заметное смещение рефлекса 002 ZnO в область больших углов 2θ по сравнению с положением в подслое обусловлено высокотемпературной десорбцией избыточного цинка и формированием стехиометричных слоев. Оценка размеров ОКР показала, что при химическом осаждении размер кристаллитов достигает больших значений (табл. 1), что находится в согласии с данными СЭМ.

Таблица 1. Результаты обработки данных XRD

Образец	$2\theta_{002}$ , град	Параметр кристаллической решетки $c$ , нм	$\text{FWHM}_{002}$ , град	$D_{002}$ , град
Магнетрон, $T = 150^\circ\text{C}$	33.85	$0.5282 \pm 0.0005$	0.589	15
Магнетрон, $T = 300^\circ\text{C}$	34.28	$0.5227 \pm 0.0001$	0.288	30
Магнетрон, $T = 450^\circ\text{C}$	34.35	$0.5225 \pm 0.0001$	0.262	33
Магнетрон, подслой $T_0 = 150^\circ\text{C}$ , $T = 800^\circ\text{C}$	34.38	$0.5219 \pm 0.0001$	0.140	69
ПРПД, подслой $T_0 = 300^\circ\text{C}$ , $T = 670^\circ\text{C}$	34.52	$0.5192 \pm 0.0001$	0.125	109

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют сделать выводы об общих закономерностях зарождения слоев ZnO при магнетронном распылении металлокерамических мишеней в инертной атмосфере и в процессе газотранспортного осаждения в потоке водорода:

– синтез слоев ZnO при магнетронном распылении и химическом осаждении при высоких температурах подложки ( $>500^\circ\text{C}$ ) приводит лишь к формированию отдельных центров кристаллизации на поверхности подложки окисленного кремния из-за интенсивной термодесорбции адатомов с поверхности роста;

– создание при температурах до  $450^\circ\text{C}$  центров кристаллизации позволяет осуществить последующий рост слоев при температурах вплоть до  $800^\circ\text{C}$ ;

– создание буферного подслоя с преимущественной базисной ориентацией приводит в последующем высокотемпературном синтезе к формированию пленок с идентичной ориентацией;

– высокотемпературный синтез слоев ZnO на буферных подслоях ZnO обеспечивает формирование слоев в условиях, близких к равновесным, с высоким структурным совершенством.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий Института физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН и ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-07-00537, 20-02-00373) с использованием оборудования АЦКП ДФИЦ РАН и ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voiculescu I., Li F., Kowach G. et al. // *Micromachines*. 2019. V. 10. № 10. Article 661. <https://doi.org/10.3390/mi10100661>
2. Laurenti M., Castellino M., Perrone D. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. Article 41957. <https://doi.org/10.1038/srep41957>
3. Hu M., Duan F.L. // *Solid-State Electron*. 2018. V. 150. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2018.08.005>
4. Rahman F. // *Opt. Eng.* 2019. V. 58. № 1. Article 010901. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>
5. Adachi Y., Saito N., Sakaguchi I., Suzuki T.T. // *Thin Solid Films*. 2019. V. 685. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.023>
6. Асваров А.Ш., Абдуев А.Х., Ахмедов А.К. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 6. С. 952. <https://doi.org/10.1134/s0023476118060036>
7. Lee B.R., Goo J.S., Kim Y.W. et al. // *J. Power Sources*. 2019. V. 417. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.015>
8. Abduev A., Akmedov A., Asvarov A., Chiolerio A. // *Plasma Processes Polym.* 2015. V. 12. № 8. P. 725. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400230>
9. Liang H. // *Solid State Phenom.* 2018. V. 278. P. 48. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.278.48>
10. Sittinger V., Ruske F., Werner W. et al. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 496. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.177>
11. Hamelmann F.U. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 764. Article 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012001>
12. Pilz J., Perrotta A., Christian P. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2018. V. 36. № 1. P. 01A109. <https://doi.org/10.1116/1.5003334>
13. Zhang J., Cui X., Shi Zh. et al. // *Superlattices Microstruct.* 2014. V. 71. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.03.030>
14. Vijayalakshmi K., Karthick K., Dhivya P., Sridharan M. // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 5681. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.085>
15. Ellmer K., Welzel T. // *J. Mater. Res.* 2012. V. 27. № 5. P. 765. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.428>
16. Alivov Ya.I., Van Nostrand J.E., Look D.C. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 14. P. 2943. <https://doi.org/10.1063/1.1615308>
17. Khranovskyy V., Minikayev R., Trushkin S. et al. // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 308. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.034>

18. *Inamdar A.I., Mujawar S.H., Sadale S.B. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. V. 91. № 10. P. 864. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.018>
19. *Vasco E., Zaldo C., Vazquez L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. L663. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/28/102>
20. *Baji Z., Labadi Z., Horvath Z.E. et al.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 5615. [dx.doi.org/https://doi.org/10.1021/cg301129v](https://doi.org/10.1021/cg301129v)
21. *Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012039>
22. *Koblmüller G., Averbek R., Geelhaar L. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 9591. <https://doi.org/10.1063/1.1575929>
23. *Tsumuki Sh., Akiyama T., Pradipto A.-M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2019. V. 58. P. SC1009. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab06b1>
24. *Zhang B.P., Wakatsuki K., Binh N.T. et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 449. P. 12. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01466-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01466-4)
25. *Абдуев А.Х., Атаев Б.М., Багомадова А.М., Красулин Г.А.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1987. № 11. С. 1928.
26. *Jeong S.-H., Kim I.-S., Kim J.-K., Lee B.-T.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.01.006>
27. *Shimizu M., Shiosaki T., Kawabata A.* // J. Cryst. Growth. 1982. V. 57. № 1. P. 94. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90253-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90253-6)
28. *Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A., Otaev A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 345. № 1. P. 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/345/1/012046>
29. *Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 14. С. 71.
30. *Ramanlal P., Sander L.M.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. № 6. P. 1828.
31. *Li L.N., Zhao Y., Chen X.L. et al.* // Phys. Procedia. 2012. V. 32. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.619>