

**ПОВЕРХНОСТЬ,  
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ**

УДК 539.231 : 535.016

**ЭПИТАКСИЯ ПЛЕНОК ZnO НА ПОВЕРХНОСТИ (0001)  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ ГЕКСААЛЮМИНАТА  
ЛАНТАНА-МАГНИЯ  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$**

© 2020 г. Н. А. Архарова<sup>1</sup>, А. Э. Муслимов<sup>1,\*</sup>, А. В. Буташин<sup>1</sup>, А. Ш. Асваров<sup>1,2</sup>, А. М. Исмаилов<sup>3</sup>,  
В. В. Клечковская<sup>1</sup>, В. М. Каневский<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>3</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

\*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

После доработки 18.11.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Методами электронной и зондовой микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции исследованы морфология и структура гетероэпитаксиальных пленок ZnO, нанесенных на поверхность (0001) кристаллических подложек из гексаалюмината лантана-магния  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  методом магнетронного распыления. Установлено, что такие пленки ZnO имеют более совершенную структуру, чем пленки на (0001) сапфировых подложках, в том числе с буферным слоем нитрида алюминия.

DOI: 10.31857/S0023476120030042

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические пленки широкозонного полупроводника ZnO представляют значительный интерес как материалы для пьезотехники, оптоэлектроники и фотоники. Для их получения применяют методы молекулярно-лучевой эпитаксии, лазерной абляции, магнетронного распыления [1–7]. В качестве подложек для эпитаксии ZnO часто используют (0001) пластины сапфира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , несмотря на заметное рассогласование кристаллических решеток ZnO и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1). Из-за этого рассогласования пленки ZnO на сапфировых подложках содержат двойники, домены, различающиеся ориентацией полярных осей,

кроме того, поверхность пленок характеризуется повышенной шероховатостью [1, 3, 4].

Высокотемпературный отжиг (0001) подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на воздухе, приводящий к образованию на их поверхностях регулярных наноструктур в виде параллельных террас и ступеней, способствует подавлению доменов и двойников в пленках ZnO, полученных магнетронным распылением [5, 6]. Отмечено повышение структурного совершенства пленок ZnO в тех случаях, когда поверхность сапфировой подложки перед эпитаксией ZnO была подвергнута нитридации с образованием тонкого слоя AlN [2, 12].

В ходе поиска оптимальных монокристаллических подложек для нанесения эпитаксиальных

**Таблица 1.** Структурные данные изучаемых кристаллов

Состав	Структурный тип	Пр. гр.	Параметры решетки $a, c$ , нм	$Z$	Литература
$\text{Al}_2\text{O}_3$	корунд	$R\bar{3}c$	0.47540(5), 1.29820(6)	6	[8]
AlN	вюрцит	$R\bar{6}_3mc$	0.3112, 0.4982	2	[9]
ZnO	вюрцит	$R\bar{6}_3mc$	0.3249(6), 0.52042(20)	2	[10]
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	магнетоплюмбит	$R\bar{6}_3/mmc$	0.5581, 2.198	2	[11]

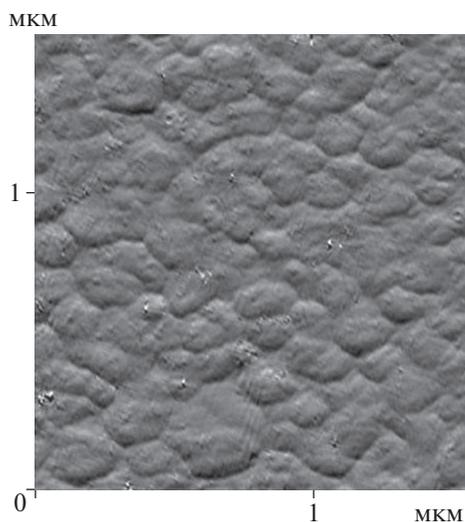


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки ZnO.

пленок полифункционального оксида ZnO со структурой вюрцита рассмотрены монокристаллы  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (структура магнетоплюмбита) — известная матрица для лазерных  $\text{Ln}^{3+}$ -ионов. Монокристаллам  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  присуще удачное сочетание технологичности получения и механических свойств: наличие совершенной спайности по (0001), малая шероховатость скола, одинаковая с ZnO сингония — гексагональная, и малое рассогласование параметров  $a$  при срастании по плоскости (0001) (таблица). Перспективность выбора этих монокристаллов подтверждена в пробном эксперименте [13].

В настоящей работе методами электронной и зондовой микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции исследованы морфология и структура гетероэпитаксиальных пленок ZnO, нанесенных методом магнетронного распыления на поверхность (0001) монокристаллов  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . Проведено сравнение строения полученных пленок ZnO с пленками того же состава на (0001) сапфировых подложках.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали свежие сколы монокристаллов  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ориентации (0001) [13]. Пленки ZnO осаждали на подложки в камере магнетронного распыления, где они нагревались до температуры  $650^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па и постоянном токе (плотность тока  $j = 10\text{--}60 \text{ мА см}^{-2}$ ); скорость роста пленки  $\sim 2 \text{ нм с}^{-1}$ . В [13] показано, что рекристаллизация поверхности свежих сколов монокристаллов  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  при температуре  $650^\circ\text{C}$  не происходит. Были получены пленки ZnO толщи-

ной  $\sim 200 \text{ нм}$ . Толщину определяли путем вытравливания части пленки и исследования образовавшегося резкого уступа методом растровой электронной микроскопии.

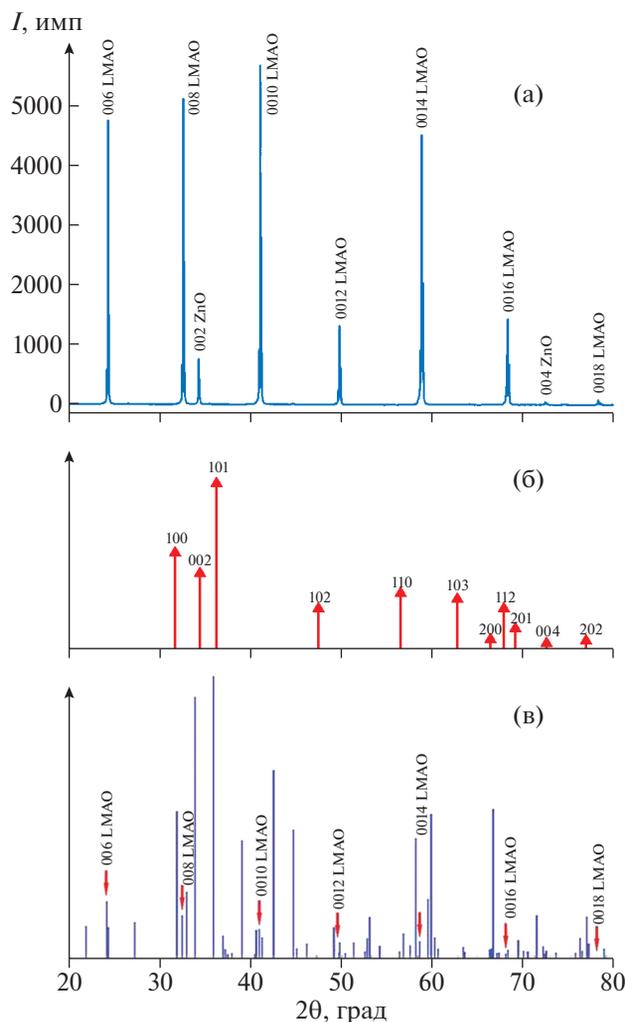
Морфологию поверхности подложек  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  и выращенных пленок ZnO исследовали на атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT) в режиме топографии. Использовали кремниевые кантилеверы серии NSG03 с резонансной частотой 90 кГц, силовой константой  $\sim 1.74 \text{ Н/м}$  и радиусом кривизны  $\sim 10 \text{ нм}$ . Среднеквадратичное отклонение от средней линии профиля поверхности (среднеквадратичная высота шероховатости  $R_q$ ) определяли обработкой данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности с использованием программы Nova (NT-MDT).

Элементный анализ пленок проводили методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с помощью приставки EDAX (США) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, США). Для определения фазового состава и ориентации кристаллитов в пленке использовали дифракционные методы: рентгеновскую дифрактометрию (дифрактометр X'PERT PRO MPD, PANalytical, Нидерланды) в геометрии Брегга, электронную дифракцию на отражение (горизонтальный электронограф, ускоряющее напряжение 75 кВ) и метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) (сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D, FEI, США). В последнем случае для определения взаимной ориентации пленки и подложки часть пленки ZnO полностью стравили в ортофосфорной кислоте с последующей промывкой образца в деионизованной воде. Картины дифракции Кикучи от подложки и пленки получены при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 15 нА в режиме низкого вакуума (давление 90 Па). Для обработки полученных дифракционных данных использована программа TSL Oim Analysis 7.2.1 (EDAX, США).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным АСМ на сверхгладкой поверхности подложки  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  получена сплошная пленка ZnO (рис. 1); шероховатость поверхности пленки ZnO на участке площадью  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  составляет  $R_q \approx 0.5 \text{ нм}$ .

Картины рентгеновской дифракции (рис. 2) показывают, что пленка ZnO и подложка  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  срастаются по плоскости (0001). Анализ и индентификация картин электронной дифракции в виде линий Кикучи от подложки и пленки (рис. 3) в структурных типах магнетоплюмбита и вюрцита соответственно (таблица) позволили построить



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы от пленки ZnO на скеле монокристалла  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (LMAO) (а), штрих-диаграмма ZnO (PDF Card № 00-036-1451) (б), штрих-диаграмма  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (PDF Card № 98-006-3034) (в).

полюсные фигуры (рис. 4) и определить эпитаксиальные соотношения для пленки и подложки:

$$(0001)[10\bar{1}0] \text{ZnO} \parallel (0001)[11\bar{2}0] \text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}. \quad (1)$$

Картина электронной дифракции на отражение от пленки ZnO на  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , полученная под малым углом скольжения в виде непрерывных эквидистантных стержней (рис. 5а), свидетельствует о наличии протяженных двумерных участков, характеризующих “атомарно плоскую” поверхность пленки. Эта электронограмма существенно отличается от дифракционных картин близких по толщине (~200 нм) пленок ZnO на (0001) подложках сапфира, в том числе с нитризированной поверхностью (рис. 5б, 5в), содержащих кольцеобразные и точечные рефлексы [12], для которых характерны мозаичная структура и поликристаллические участки.

Согласно соотношению (1) и рис. 4 при эпитаксии ZnO/ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  по плоскости (0001) решетка ZnO развернута вокруг общего с  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  направления [0001] на  $30^\circ$  так же, как при росте ZnO на (0001) сапфировых подложках [4]. Однако рассогласования гексагональных и тригональной решеток пленки и подложки в плоскости (0001) существенно различаются:  $a_{\text{ZnO}}\sqrt{3} \approx a_{\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}} > a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Конкретно для системы ZnO/ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  это рассогласование составляет  $\sim 0.7\%$ , а для системы ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\sim 18.4\%$  [4], что является несомненным преимуществом использования монокристаллов  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  по сравнению с сапфиром в качестве подложек для эпитаксии пленок ZnO.

В системе ZnO/ $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  рост (0001) пленки ZnO происходил на поверхности слоя изоструктурного соединения AlN без разворота вюрцитоподобных решеток. Однако величина рассогласо-

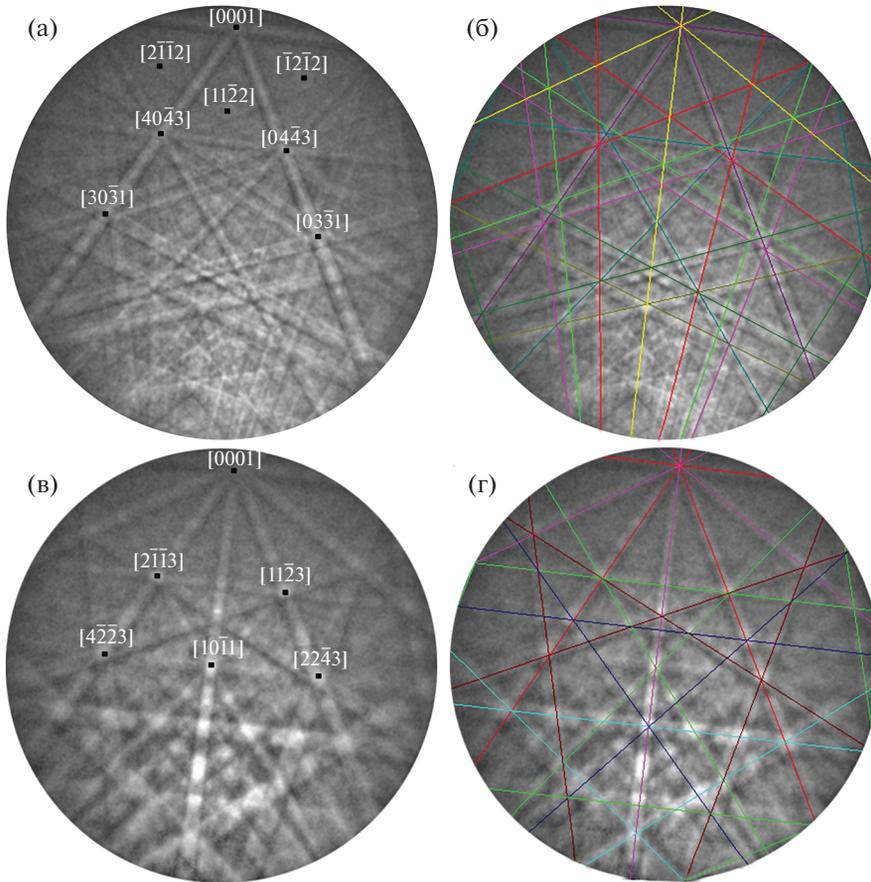


Рис. 3. Экспериментальные дифракционные картины в виде линий Кикучи от подложки (а) и пленки (в); они же с наложением расчетных картин для гексагональных фаз  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (б) и  $\text{ZnO}$  (г).

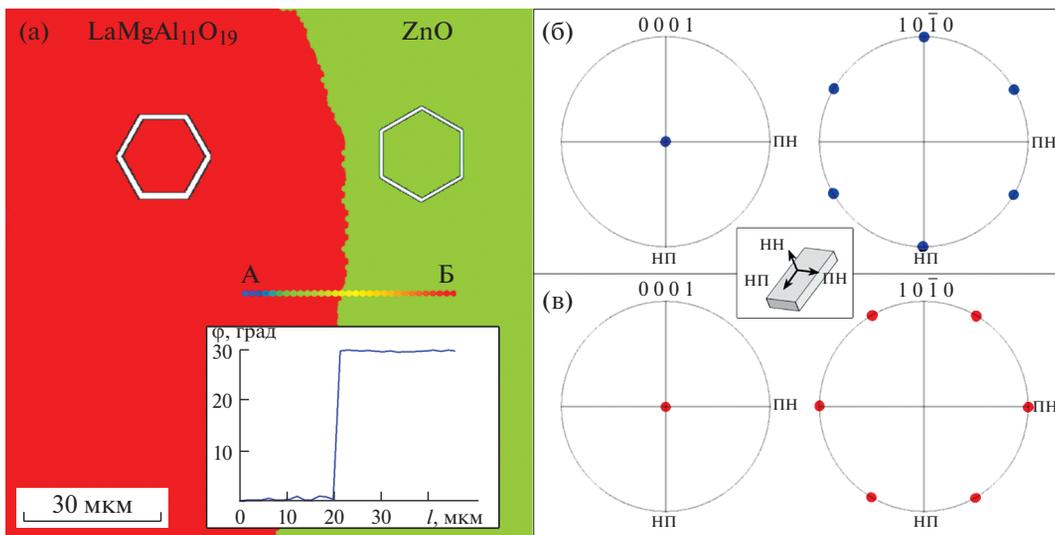


Рис. 4. Граница раздела двух фаз (слева подложка, справа пленка) в плоскости (0001) и профиль угловой разориентации вдоль линии АБ (на вставке) (а). Полусные фигуры для осей зон [0001] и [1010] кристаллов  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (б) и  $\text{ZnO}$  (в) в лабораторной системе координат (изображена на вставке, где НН – направление нормали к поверхности, НП – направление прокатки, ПН – поперечное направление).

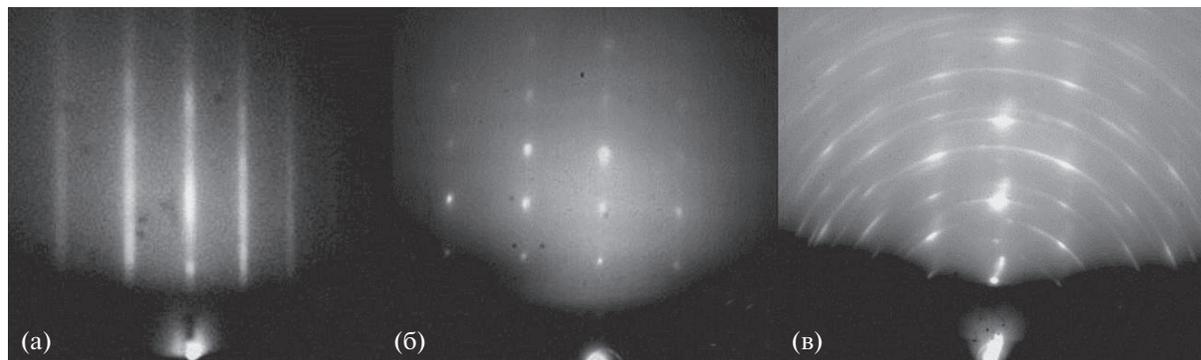


Рис. 5. Картины дифракции электронов на отражение от эпитаксиальных пленок ZnO на подложках ориентации (0001) из монокристаллов LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (а),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нитризированной поверхностью [12] (б) и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после химико-механической полировки без нитридации [12] (в).

вания параметров  $a$  решеток ZnO и AlN составляла  $\sim 4\%$  (табл. 1), а поверхность слоя AlN отличалась повышенной шероховатостью ( $R_q \approx 5$  нм [12]), что могло привести к большей дефектности пленок ZnO на (0001) подложках сапфира с нитризированной поверхностью по сравнению с пленками ZnO на использованном в данной работе новом материале подложек — монокристалле LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления на свежий (0001) скол монокристалла LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> осаждена кристаллическая пленка ZnO. Ее первичная характеристика методами рентгеновской дифрактометрии, АСМ и ДОРЭ свидетельствует о том, что пленка ZnO на (0001) подложке LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> — эпитаксиальная. Векторы элементарных ячеек  $\mathbf{a}_{\text{пленки}}$  и  $\mathbf{a}_{\text{подложки}}$  развернуты на угол  $30^\circ$  вокруг вектора  $\mathbf{c}$  (для пленки и подложки векторы  $\mathbf{c}$  параллельны). Монокристаллам LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> присуще удачное сочетание технологичности получения и механических свойств: наличие совершенной спайности по (0001), малая шероховатость скола, одинаковая с ZnO сингония — гексагональная, и малое рассогласование параметров  $a$  при срастании по плоскости (0001). Поэтому монокристаллы LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> можно рассматривать как перспективный подложечный материал для получения эпитаксиальных пленок полифункциональных соединений ZnO и других вюрцитоподобных соединений.

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 ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim K.K., Song J.H., Jung H.J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 6. P. 2864.
2. Ying M., Du X., Mei Z. et al. // J. Phys. D. 2004. V. 37. P. 3058.
3. Wang Y., Wang S., Zhou S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 1745.
4. Trautnitz T., Sorgenfrei R., Fiederle M. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 624.
5. Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 459.
6. Власов В.П., Буташин А.В., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 463.
7. Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вилльямс Р.Т. и др. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. № 11. С. 975.
8. Maslen E.N., Streltsov V.A., Streltsova N.R. et al. // Acta Cryst. B. 1993. V. 29. P. 973.
9. Goldberg Yu. // Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. / Eds. Levinshtein M.E. et al. New York: John Wiley & Sons. Inc., 2001. P. 31.
10. Karzel H., Potzel W., Köfferlein M. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 11425.
11. Багдасаров Х.С., Дорожкин Л.М., Ермакова Л.А. и др. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 8. С. 1645.
12. Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 620.
13. Буташин А.В., Муслимов А.Э., Федоров В.А. и др. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исслед. 2019. № 10. С. 65.