

УДК 544.72.023.26

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РОСТА ПЛЕНОК ZnO НА РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ПЛОСКОСТИ САПФИРА

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

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
“Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

²Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367000 Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 21.04.2019 г.

Принята к публикации 07.05.2019 г.

Исследованы начальные стадии роста пленок ZnO(11 $\bar{2}$ 0) на ромбоэдрической плоскости сапфира. Обнаружено, что на раннем этапе процесса роста формируются зерна паразитных ориентаций. Использование предростового отжига подложек сапфира при температуре выше 1000°C приводит к подавлению роста таких зерен. Наличие круглых и полигональных зерен в пленках ZnO(11 $\bar{2}$ 0) объясняется с позиций кластерного механизма роста.

Ключевые слова: оксид цинка, пленка, микроскопия, сопротивление растекания.

DOI: 10.1134/S1028096019120215

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы соединений со структурой вюрцита (ZnO, AlN, GaN и другие) находят широкое применение в пьезоэлектронике, акустоэлектронике и оптоэлектронике [1, 2]. Традиционно применяют “полярные” пленки, обладающие ярко выраженной текстурой (0001), поскольку они легко формируются даже на не ориентирующих подложках (стекло, ситал) [3, 4]. Однако в последнее время обнаружилась их основная проблема – внутренние электрические поля (как спонтанные, так и наведенные) препятствуют рекомбинации зарядов, образованию фотонов и приводят к снижению эффективности устройств [5]. Для уменьшения влияния внутренних полей применяют “неполярные” пленки (11 $\bar{2}$ 0) соединений со структурой вюрцита [6], в которых вектор поляризации лежит в плоскости пленки. В отличие от “полярных” пленок для выращивания пленок “неполярных” ориентаций используют ориентирующие подложки [7], в частности ромбоэдрическую плоскость (1 $\bar{1}$ 02) сапфира (Al₂O₃). Ромбоэдрическая плоскость сапфира обладает псевдосимметрией четвертого порядка [8], что наилучшим образом обеспечивает эпитаксию соединений с кубической структурой [9, 10]. Однако в этих же работах показано, что на начальных стадиях роста наряду с основной ориентацией [001] формируются кристаллиты с паразитной ориентацией [111]. Ось [111] является осью третьего порядка, и требование структурно-геомет-

рического подобия решеток при эпитаксии для кристаллитов [111] на ромбоэдрической плоскости сапфира не выполняется. Аналогичные образования наблюдались и на начальных стадиях роста пленок со структурой вюрцита GaN [11]. Наличие паразитных ориентаций кристаллитов существенно снижает эффективность устройств на основе тонкопленочных структур, даже если они в процессе роста подавляются. Присутствие кристаллитов [111] в пленках соединений с кубической структурой на ромбоэдрической плоскости сапфира объясняется минимальной поверхностной энергией грани (111) в сравнении с другими основными гранями. При эпитаксии соединений со структурой вюрцита на ромбоэдрической плоскости сапфира объяснение с точки зрения минимизации поверхностной энергии не всегда корректно.

В настоящей работе на примере соединения ZnO со структурой вюрцита исследованы начальные стадии роста пленок на ромбоэдрической плоскости сапфира с различным состоянием поверхности. Выбор соединений ZnO и Al₂O₃ также обусловлен сильной химической связью в системе “подложка–адсорбированный атом”, в ряде случаев [12] приводящей к формированию на границе раздела цинковой шпинели AlZn₂O₄. Для топографических исследований начальных стадий роста пленки ZnO были применены методы зондовой микроскопии и сканирующей микроскопии сопротивления растекания.

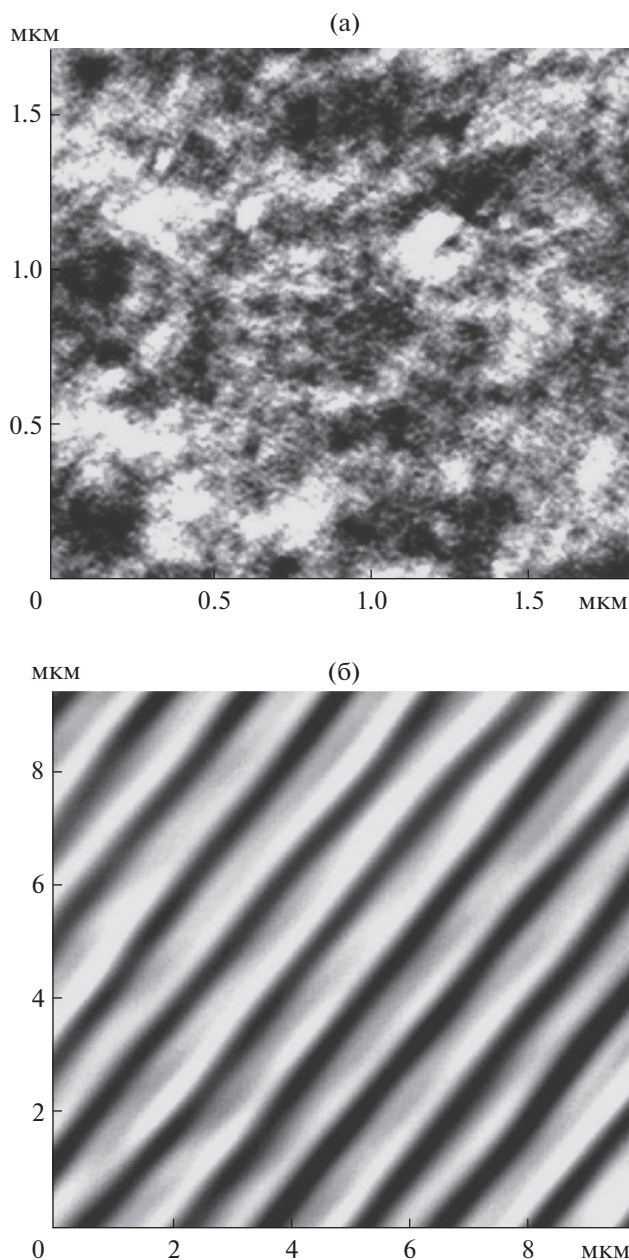


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности подложек сапфира после химико-механической полировки до (а) и после (б) отжига при температуре 1100°C.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

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 дальнейшем пластины делили на две части: тип I — без последующего отжига (рис. 1а); тип II — отжиг при температуре 1100°C с формированием террасно-ступенчатой наноструктуры вдоль оси $[1\bar{1}0\bar{1}]$ со следующими параметрами: ширина террас ~ 1.6 мкм и высота

ступеней $\sim 1.2\text{--}1.4$ нм (рис. 1б). Микроскопические исследования в полуконтактном режиме и режиме отображения сопротивления растекания проводили с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Aura (HT-МДТ).

На поверхность пластин наносили пленки ZnO на автоматизированном магнетронном комплексе “ВАТТ АМК-МИ” (ООО “ФерриВатт”, Казань). Перед каждым распылением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления $\sim 9 \times 10^{-5}$ Па. Нагрев подложки осуществляли с помощью резистивного нагревателя (нихром). Структуру и ориентацию пленок исследовали методом дифракции быстрых электронов в геометрии на отражение (электронограф ЭМР 100, $U = 75$ кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали пленки ZnO, полученные в процессе напыления на подложки типа I и II в одинаковых условиях (температура подложек 650°C, сила тока разряда 40 мА, время нанесения 1 мин). Как можно видеть (рис. 2), топография поверхности пленок ZnO, выращенных на подложках типа I и II, различна. В обоих случаях на фоне сплошной пленки выделяются крупные зерна ZnO с линейными размерами $\sim 100\text{--}200$ нм и высотой $\sim 5\text{--}6$ нм, преимущественно в форме треугольной пирамиды (рис. 2, 3). Однако на подложке типа I изолированные структуры ZnO располагаются хаотично, в том время как на подложке типа II с террасно-ступенчатой наноструктурой наблюдается эффект декорации ступеней. Согласно данным дифракции быстрых электронов (рис. 2, вставки) сплошная пленка ZnO уже на ранней стадии преимущественно ориентирована плоскостью $(11\bar{2}0)$ параллельно ромбоэдрической плоскости сапфира. Ось c пленки $(11\bar{2}0)$ ZnO лежит в ее плоскости и совпадает с осью $[1\bar{1}0\bar{1}]$ в сапфире. Это обусловлено сходством в расположении узлов решеток на соответствующих плоскостях: прямоугольник со сторонами c и $a\sqrt{3}$ на плоскости $(11\bar{2}0)$ ZnO и параллелограмм со стороной a на плоскости $(1\bar{1}02)$ Al_2O_3 [8]. Радикальные отличия в топографии поверхности пленок ZnO проявлялись в процессе дальнейшего нанесения в течение 20 мин (рис. 4). В пленках ZnO на подложках типа II имело место полное подавление крупных зерен ZnO сплошной пленкой, в то время как на подложках типа I зерна разрастались, достигая линейных размеров $\sim 300\text{--}400$ нм.

Как известно, зародышеобразование происходит избирательно на электрически активных центрах поверхности [13]. После химико-механической полировки на стохастической поверхности сапфира формируются электрически заряженные, анизотропно распределенные дефекты. В результате высокотемпературного отжига сапфира, активизирующего диффузионные процессы

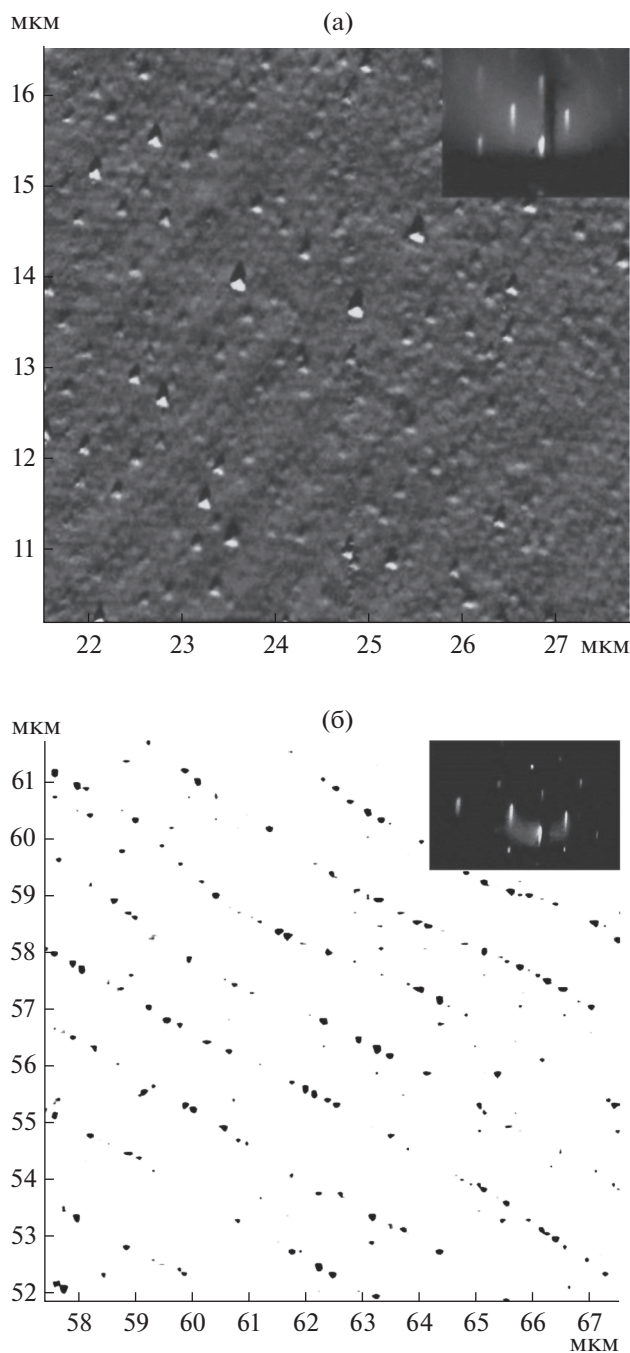


Рис. 2. АСМ-изображения пленок $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ на *R*-сапфире типов I (а) и II (б). Время напыления 1 мин. На вставках — соответствующие им картины дифракции быстрых электронов. На рис. 1б увеличена контрастность для выделения крупных зерен на фоне сплошной пленки ZnO .

[14], поверхность сглаживается, образуются террасно-ступенчатые наноструктуры. Происходит перераспределение зарядов на поверхности сапфира. Электрически заряженные дефекты в значительной степени нейтрализуются. В свою очередь, в результате твердофазной перекристалли-

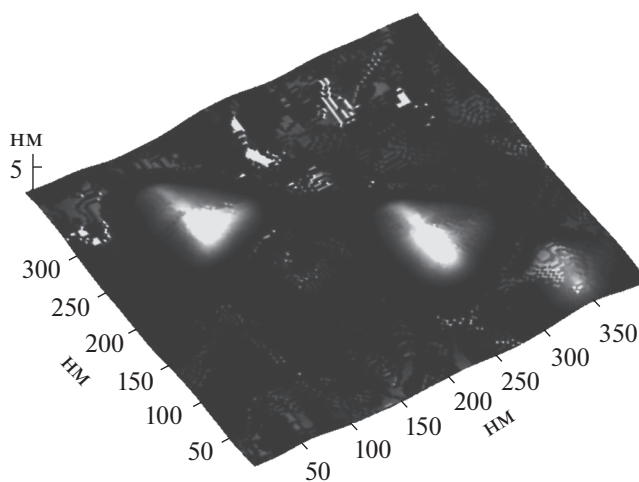


Рис. 3. Трехмерное АСМ-изображение пирамидальных зерен ZnO .

зации формируются ступени, выполняющие роль границ, на которых локализуется заряд [15]. Воздействие заряженных центров на процессы зародышеобразования при вакуумной конденсации подробнее рассмотрены в [15, 16]. Электрически активные центры являются областями стока диффундирующих вдоль поверхности адатомов и способствуют формированию на раннем этапе зародышей ZnO на подложках сапфира типов I и II. По всей видимости, наблюдаемые (рис. 2) на фоне сплошной пленки крупные зерна ZnO формировались именно на электрически активных центрах. Также можно заметить, что процесс отжига не приводит к полной нейтрализации электрически активных дефектов на атомно-гладких террасах поверхности сапфира. На рис. 2б можно наблюдать крупные зерна на плато атомно-гладких террас, хоть и достаточно редко.

Крупные зерна ZnO были исследованы методом отображения сопротивления растекания (рис. 5). Согласно полученным результатам они состоят из отдельных блоков, образующих плотное зерно и проявляющихся контрастно при локальном измерении сопротивления. На основании полученных данных можно предположить кластерный механизм роста крупных зерен ZnO [17]. Стекающие к заряженным центрам адатомы формируют кластеры ZnO . В дальнейшем кластеры, диффундируя по поверхности подложки, объединяются в более крупные островки, формируя в итоге плотные зерна. Соединяясь в островки, они могут сохранять первоначальную структуру кластеров [18]. Движение кластера, как и островков, может происходить за счет коллективных механизмов, включающих в себя одновременное перемещение группы атомов. За счет этой мобильности достигаются ориентационные эффекты в островках. Кластерный механизм роста приводит к формированию как компактной (практиче-

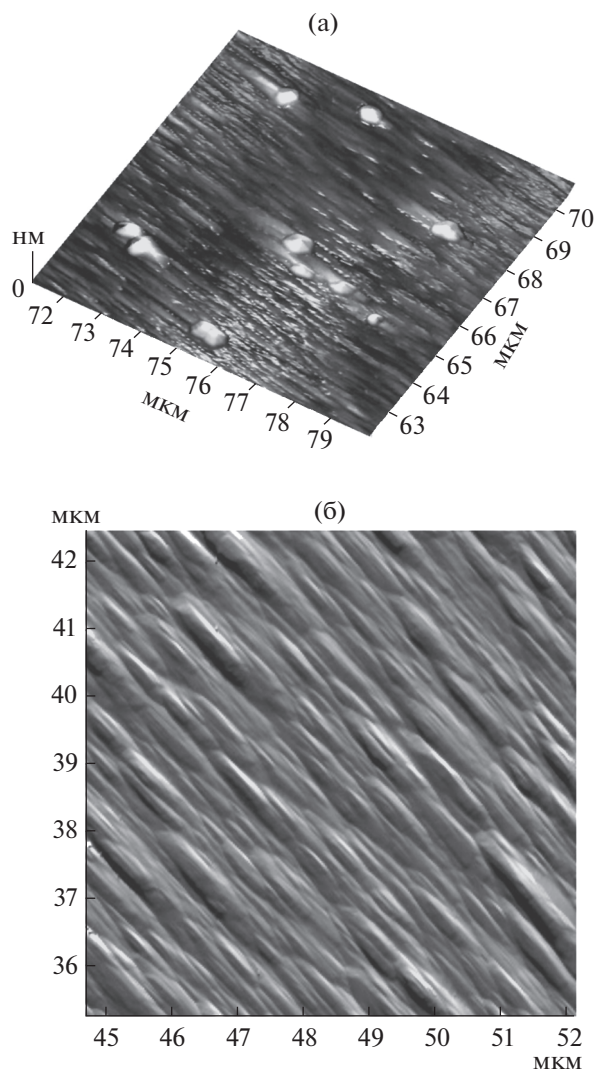


Рис. 4. АСМ-изображения пленок ZnO на сапфире типов I (а) и II (б). Время нанесения 20 мин.

ски круглой), так и дендритной формы островков в зависимости от химических свойств кластеров, подложки и окружающей среды [19]. В [20] приводятся результаты компьютерного моделирования самоорганизации кластеров, которые показывают, что конечная форма, в зависимости от количества кластеров в системе, при прочих равных условиях может быть как круглой, так и псевдотреугольной. По всей видимости, вследствие сильной адгезии кластеров ZnO к поверхности сапфира, а также высокой плотности осаждаемого из газовой фазы материала дендритная структура островков не реализуется. В то же время особенности поверхностной диффузии в условиях их кулоновского взаимодействия с заряженными центрами приводят к формированию в процессе самоорганизации плотных зерен ZnO различной геометрической формы. Этим можно объяснить при-

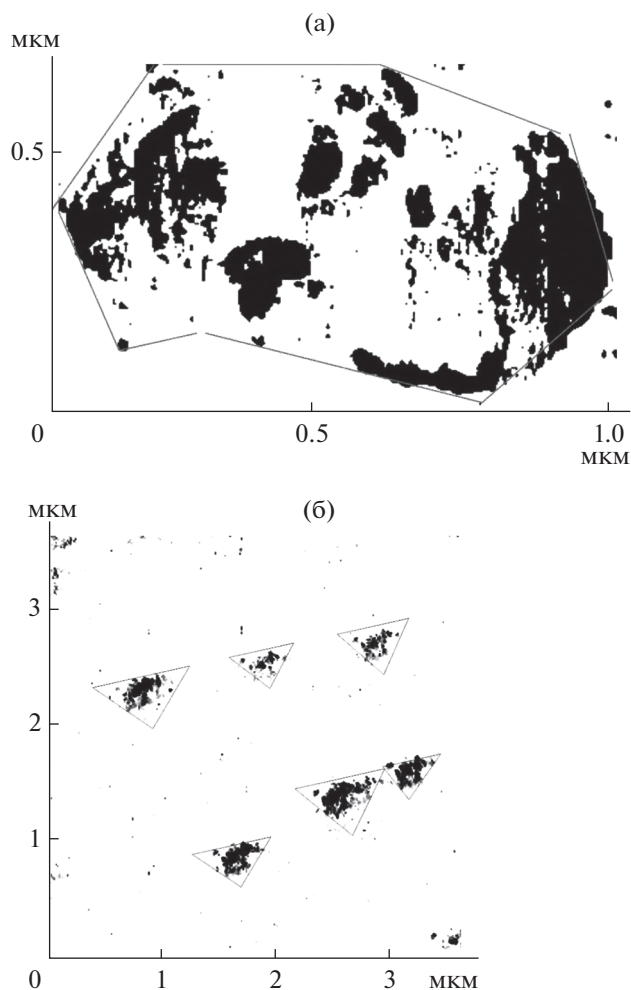


Рис. 5. Карты распределения локального сопротивления крупных зерен ZnO на подложках сапфира типов I (а) и II (б).

сутствие зерен с псевдотройной симметрией на ромбоэдрической плоскости сапфира.

В случае использования подложек сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой зерна ZnO располагаются вдоль вершины ступеней (рис. 26) с высокой плотностью, что приводит к быстрому обеднению приростовой зоны и подавлению их дальнейшего разрастания (рис. 46). При использовании сапфира со стохастическим рельефом (рис. 4а) сравнительно низкая плотность крупных зерен и их расположение позволяют им разрастаться и достигать размеров 500–700 нм при увеличении времени (до 20 мин) нанесения пленки ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы начальные стадии роста пленок ZnO(11 $\bar{2}$ 0) на ромбоэдрической плоскости сапфира. Показано, что при использовании подложек сапфира как со стохастической поверх-

ностью, так и с атомно-гладкой поверхностью с террасно-ступенчатой наноструктурой на ранних стадиях формируются зерна паразитных ориентаций преимущественно треугольной формы. При использовании сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой такие зерна ZnO размерами 100–200 нм располагаются с высокой плотностью в области вершин ступеней и при увеличении длительности осаждения до 20 мин подавляются основной пленкой ZnO(11 $\bar{2}$ 0). После химико-механической полировки без дополнительного высокотемпературного отжига пленок зерна ZnO паразитных ориентаций располагаются стохастически на электрически активных дефектах поверхности подложки и по мере увеличения длительности осаждения до 20 мин разрастаются до размеров порядка 500–700 нм. Использование метода отображения сопротивления растекания позволило обнаружить блочную структуру зерен различной геометрической формы. Наличие круглых и полигональных зерен в пленках ZnO(11 $\bar{2}$ 0) объясняется с позиций кластерного механизма роста. Стекающие к заряженным центрам адатомы формируют кластеры ZnO, которые в дальнейшем, диффундируя по поверхности подложки, объединяются в более крупные островки, формируя плотные зерна. Вследствие сильной адгезии кластеров ZnO к поверхности сапфира, а также высокой плотности осаждаемого из газовой фазы материала реализуется компактная структура островков. Поверхностная диффузия кластеров в условиях кулоновского взаимодействия с заряженными центрами приводит к формированию в процессе самоорганизации зерен ZnO различной геометрической формы, преимущественно треугольной. Этим можно объяснить присутствие зерен с псевдотройной симметрией на ромбоэдрической плоскости сапфира. Полученные результаты могут иметь важное практическое значение, в частности в вопросах повышения эффективности полупроводниковых устройств, формируемых на ромбоэдрической плоскости сапфира.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государ-

ственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части получения пленок и при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12099 мк) в части анализа полученных результатов.

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., Буташиин 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. // Compound Semiconductor. 2007. V. 13. № 6. P. 37.
7. Liu T., Xujun S., Zhang J. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26040.
8. Meyer B., Dominik M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 035403.
9. Sunder M., Moran P.D. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. P. 1931.
10. Блазов А.Е., Васильев А.Л., Голубева А.С. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 356.
11. Oehler F., Sutherland D., Zhu T. et al. // J. Crystal Growth. 2014. V. 408. P. 32.
12. Gorla C.R., Emanetoglu N.W., Liang S. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 5. P. 2595.
13. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. // Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 111 с.
14. Буташиин А.В., Власов В.П., Каневский В.М. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 927.
15. Власов В.П., Каневский В.М., Буташиин А.В., Муслимов А.Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 10. С. 1.
16. Власов В.П., Каневский В.М., Муслимов А.Э. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 292.
17. Jensen P. // Rev. Modern Phys. 1999. V. 71. № 5. P. 1695.
18. Hamilton J.C., Daw M.S., Foiles S.M. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 14. P. 2760.
19. Bardotti L., Tournus F., Melinon P. // Eur. Phys. J. D. 2011. V. 63. № 2. P. 221.

Features of Initial Growth Stages of ZnO Films on the Rhombohedral Plane of Sapphire

A. E. Muslimov, A. M. Ismailov, V. A. Babaev, V. M. Kanevsky

Initial growth stages of (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films on the rhombohedral plane of sapphire are studied. Grains of parasitic orientations are found to be formed at early growth stages. Pre-growth annealing of sapphire substrates at temperature above 1000°C results in suppression of the growth of such grains. The presence of round and polygonal grains in (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films is explained from the standpoint of the cluster growth mechanism.

Keywords: zinc oxide, film, microscopy, spreading resistance.