

04;13;06

## Синтез пленок оксида цинка в тлеющем разряде различной конфигурации

© С.П. Зинченко<sup>1,2</sup>, Н.В. Лянгузов<sup>2</sup>, И.Н. Захарченко<sup>2</sup>,  
В.И. Ратушный<sup>3</sup>, В.Б. Широков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>3</sup> Волгодонский инженерно-технический институт, Волгодонск

E-mail: tres-3@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2014 г.

Синтезированы и исследованы пленки оксида цинка в тлеющем разряде постоянного тока в атмосфере кислорода при двух геометриях: с полым трубчатым и планарным катодами. При температуре подложки 670 К и давлении кислорода 0.5 Torr пленки, синтезированные в геометрии полого катода, являются столбчатыми, а в геометрии планарного катода — сплошными. Снижение давления с 0.5 до 0.2 Torr в геометрии полого катода приводит к переходу от столбчатой структуры к сплошной, а в геометрии планарного катода не влияет на морфологию пленок. Синтезированные пленки имеют высокую степень кристаллографической ориентации  $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Si}}$  с полной азимутальной разориентацией в плоскости сопряжения с подложкой.

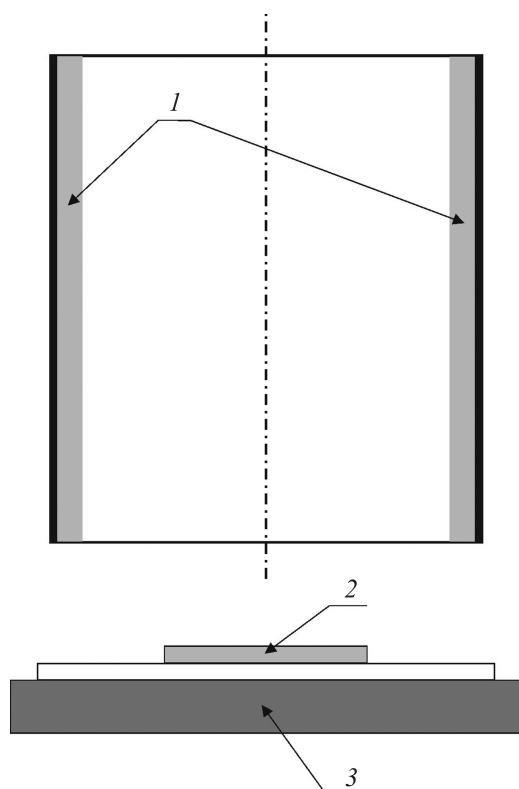
В настоящее время широко исследуются физические свойства гетероструктур с использованием полупроводникового оксида цинка [1]. Особые свойства таких структур лежат в основе функциональных устройств для различных видов приложений. На основе ZnO интенсивно разрабатываются ультрафиолетовые излучатели и фотодетекторы [2], газовые сенсоры [3], наноустройства автономного питания [4]. Актуальным вопросом в этом направлении является синтез совершенных пленок и наноструктур оксида цинка.

Способ синтеза пленок оксидов металлов в пространственной области отрицательного свечения катодного разряда с убегающими электронами позволяет получать пленки с высоким структурным совершенством [5]. Для этого традиционно используется схема с плоским распыляемым катодом-мишенью и подложкой, расположенной параллельно на некотором расстоянии. В результате подложка оказывается

подверженной воздействию потока электронов с энергией от единиц до сотен электрон-вольт, формирующихся в темном катодном пространстве в режиме их убегания [6]. Известно [7], что электроны такой энергии могут оказывать существенное влияние на состояние поверхности синтезируемых слоев. Например, нагрев поверхности до температуры отжига материала пленки и электронно-стимулированная десорбция [8] могут приводить к разрушению материала пленки, образованию дефектов, изменению химического состава, морфологии поверхности и т.д. К тому же в плазме разряда зачастую идет окислительный процесс продуктов распыления мишени, ассоциация и диссоциация молекул, а присутствие высокоэнергетических электронов может оказывать влияние на эти процессы. В настоящее время вопрос о влиянии потока электронов в разряде такого типа на результаты синтеза пленок остается открытым.

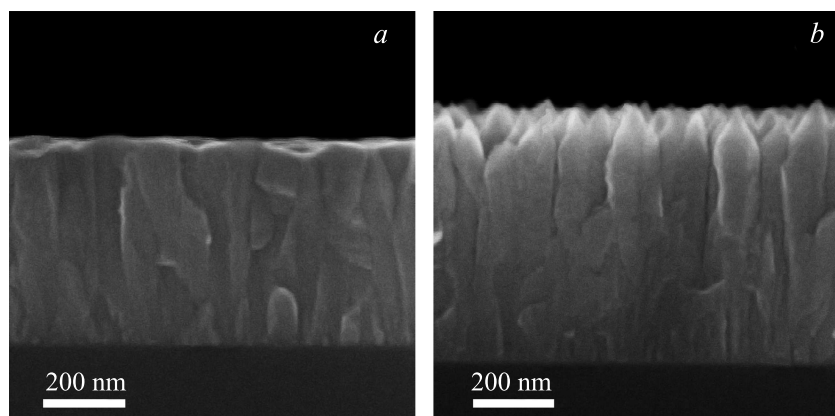
В этой связи в работе на подложках кремния (001) проведен синтез и сравнительное исследование структуры пленок оксида цинка в двух типах тлеющего разряда на постоянном токе в атмосфере кислорода с использованием мишеней металлического цинка. В разряде первого (I) типа — планарной геометрии катода, подложка располагалась параллельно плоскому катоду и, следовательно, подвергалась воздействию высокоэнергетических электронов. В разряде второго (II) типа — геометрии полого трубчатого катода, подложка размещалась вблизи торца цилиндрического катода (рис. 1). В таком разряде электроны, эмитированные катодом и ускоренные в темном катодном пространстве разряда, осциллируют внутри катода при движении в радиальном направлении к центру катода. В результате соударений с компонентами смеси при таком движении они теряют значительную часть своей энергии и достигают поверхности подложки будучи низкоэнергетическими.

Пленки ZnO синтезированы в обоих видах разряда на подложках монокристаллического кремния среза (001). Морфология пленок изучена методом сканирующей электронной микроскопии на приборе FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Регистрировались микрофотографии торцов сколов (рис. 2) и поверхности. Для значения температуры подложек 670 К и давления кислорода 0.5 Torr пленки, синтезированные в разряде I типа, являются сплошными (рис. 2, а), их толщина составляет ~ 500 nm. Среднее значение шероховатости, измеренное на атомно-силовом микроскопе, составляет 15 nm. Снижение давления от 0.5 до 0.2 Torr практически не влияет на морфологию пленок. Для пленок, синтезиро-



**Рис. 1.** Геометрия разрядного промежутка с полым катодом (разряд II типа). 1 — цилиндрическая мишень—полый катод, 2 — подложка, 3 — нагреватель.

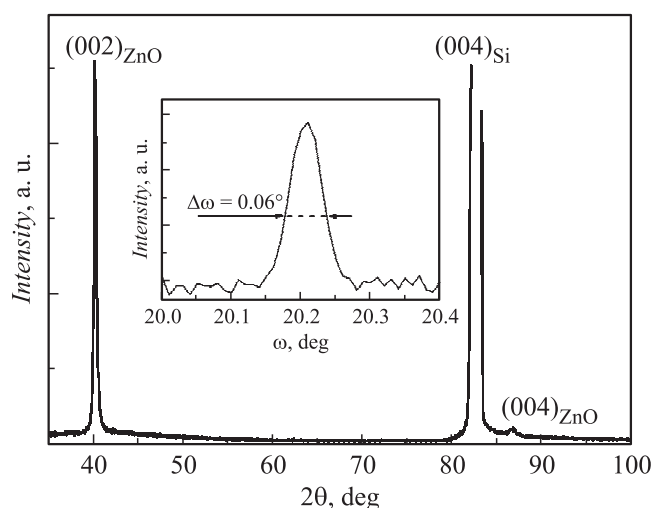
ванных в разряде II типа при температуре подложки 770 К и давлении 0.5 Торг, характерна столбчатая структура (рис. 2, *b*). Отстоящие друг от друга на расстояния 150–200 нм кристаллиты вытянутой формы с поперечными размерами в пределах 100–150 нм и продольными размерами до 400 нм располагаются по направлению нормали к подложке на сплошном слое толщиной 200–300 нм (рис. 2, *b*). При снижении давления от 0.5 до 0.2 Торг происходит переход от столбчатой структуры с обособленными вертикальными кристаллитами к сплошной структуре.



**Рис. 2.** SEM-микрофотографии торцов сколов пленок ZnO, синтезированных при давлении 0.5 Торг. *a* — в разряде I типа (с плоским катодом) при температуре подложки 670 К; *b* — в разряде II типа (с полым катодом) при температуре подложки 770 К.

При этом наблюдается уменьшение поперечных размеров кристаллитов с 200 до 50 нм. Однако для наименьшего значения давления 0.2 Торг в пленках все же сохраняется вытянутая вдоль направления нормали форма кристаллитов. Увеличение температуры подложек с 570 до 770 К ведет к возрастанию степени однородности размеров кристаллитов в столбчатых структурах.

Рентгенографические исследования синтезированных пленок ZnO проводились на дифрактометре ДРОН 7 с применением  $CoK_{\alpha}$  фильтрованного излучения. Для всех образцов в дифракционных картинах, зарегистрированных по методу  $\theta/2\theta$ , обнаружены только рефлексы  $(002)_{ZnO}$ ,  $(004)_{ZnO}$  и  $(004)_{Si}$ , что свидетельствует о кристаллографической ориентации  $[001]_{ZnO} \parallel [001]_{Si}$  в направлении нормали к плоскости подложки (рис. 3). Регистрация  $\varphi$ -сканов несимметричного отражения  $(114)_{ZnO}$  показала наличие полной азимутальной разориентации в плоскости подложки. Ширины рефлексов  $(002)_{ZnO}$  на середине высоты на рентгенограммах качания (вставка на рис. 3) для всех исследуемых пленок составляли не более 0.1 deg, что свидетельствует о малой



**Рис. 3.** Симметричная  $\theta/2\theta$ -дифрактограмма пленки ZnO, синтезированной в разряде II типа на подложке Si(001). На вставке кривая качания для отражения  $(002)_{\text{ZnO}}$ .

степени разблокировки кристаллитов вдоль направления нормали к подложке.

По угловым положениям рефлексов  $(002)_{\text{ZnO}}$  и  $(004)_{\text{ZnO}}$  определен параметр  $c$  элементарной ячейки материала пленки. По положению рефлекса  $(114)_{\text{ZnO}}$  и вычисленному значению параметра  $c$  в гексагональной установке рассчитан параметр  $a$  элементарной ячейки пленок оксида цинка (см. таблицу). Параметры элементарной ячейки для пленок ZnO, синтезированных в разряде II типа, оказались ближе к параметрам для монокристалла ZnO, нежели соответствующие значения для пленок, синтезированных в разряде I типа. Такое поведение может быть обусловлено компенсацией механических ростовых напряжений в пленках II типа со столбчатой структурой за счет механической обособленности и малых поперечных размеров вертикальных кристаллитов. В пленках I типа происходит сжатие элементарной ячейки в плоскости пленки и растяжение по нормали. Значения объема элементарной ячейки для пленок II типа также меньше отличаются от соответствую-

Параметры решетки  $a$ ,  $c$ , объем элементарной ячейки  $V$ , значения микродеформаций  $\varepsilon$  и размеров областей когерентного рассеяния  $D$  для пленок ZnO и монокристалла ZnO

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\varepsilon = \Delta c/c$	$D$ , Å
II тип (770 К)	3.251	5.204	43.955	$5 \cdot 10^{-3}$	> 2000
II тип (670 К)	3.252	5.203	43.960	$2 \cdot 10^{-3}$	700
I тип (670 К)	3.240	5.223	43.966	$3 \cdot 10^{-3}$	200
Монокристалл [9]	3.250	5.206	43.958	—	—

ющего значения для монокристалла, нежели для пленок I типа. Можно утверждать, что пленки в разряде II типа формируются практически в отсутствие механических напряжений, тогда как в разряде I типа формируемые пленки испытывают напряжения сжатия в плоскости сопряжения с подложкой.

Степень структурного совершенства оценивалась методом графического построения по ширинам и угловым положениям рефлексов (002)<sub>ZnO</sub> и (004)<sub>ZnO</sub>. Значения микродеформаций для всех исследуемых образцов лежат вблизи  $\varepsilon = 0.003$ . Для пленок, синтезированных в разряде II типа при температуре подложки 670 К, значение размеров областей когерентного рассеяния выше, чем значение для пленок, полученных в разряде I типа (см. таблицу). Повышение температуры подложки до 770 К при синтезе в разряде II типа приводит к возрастанию размера областей когерентного рассеяния в пленке выше возможного предела регистрации.

Таким образом, проведено сравнительное исследование пленок оксида цинка, синтезированных в плазме отрицательного свечения тлеющего разряда в конфигурациях с полым трубчатым и планарным катодами. Показано, что параметры элементарной ячейки близки для пленок, полученных в обеих применяемых конфигурациях разрядного промежутка. Однако параметры элементарной ячейки для пленок, синтезированных в разряде с полым катодом, оказались ближе к параметрам для объемного кристалла. Исследование морфологии поверхности пленок показало, что геометрия разряда с полым катодом позволяет синтезировать пленки как столбчатой, так и сплошной структуры, тогда как планарная геометрия разрядного промежутка — только сплошной.

## Список литературы

- [1] *Morkoç H., Özgür Ü.* Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 477 p.
- [2] *Kozuka Y., Tsukazaki A., Kawasaki M.* // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. P. 011 303.
- [3] *Hung S.C., Woon W.Y., Lan S.M., Ren F., Pearton S.J.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 083 506.
- [4] *Lu M.-P., Song J., Lu M.-Y., Chen M.-T., Gao Y., Chen L.-J., Wang Z.L.* // Nano Lett. 2009. V. 9. N 3. P. 1223.
- [5] *Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.* Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применения. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- [6] *Кузовников А.А., Савинов В.П.* // Вопросы физики низкотемпературной плазмы: Сб. статей / Под ред. М.А. Ельяшевича. Минск: Наука и техника, 1970. С. 162–165.
- [7] *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.
- [8] *Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
- [9] *Reeber R.R.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 5063.