

13.1

## Формирование бикристаллических пленок ZnO на ромбоэдрической плоскости сапфира при высоких скоростях роста

© А.Э. Муслимов<sup>1</sup>, А.М. Исмаилов<sup>2</sup>, А.Ш. Асваров<sup>1,3</sup>, В.А. Бабаев<sup>2</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> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия<sup>3</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия

E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 2019 г.

В окончательной редакции 17 марта 2020 г.

Принято к публикации 17 марта 2020 г.

Предложена методика формирования бикристаллической пленки ZnO с использованием особенностей метода магнетронного распыления и ориентирующего действия ромбоэдрической плоскости сапфира. Показано, что при последовательном использовании двух режимов осаждения ( $\sim 2$  и  $\sim 16$  nm/s) формируется бикристаллическая пленка с (110)-ориентированным нижним подслоем и (002)-ориентированным верхним. Рекристаллизационный отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 h не влияет на верхний (002)-ориентированный слой и приводит к релаксации напряжений в нижнем (110)-ориентированном слое.

**Ключевые слова:** оксид цинка, дифракция, бикристаллические пленки.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49501.17964

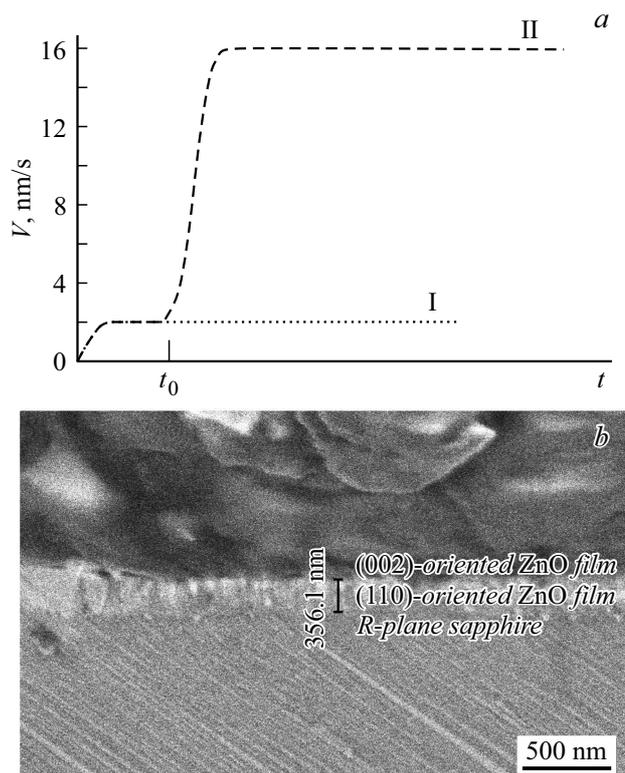
Наноразмерные структуры, занимающие небольшой объем и при этом обеспечивающие требуемый уровень функциональности, являются основой развития современной электроники. В частности, вызывает интерес продольная граница между двумя разориентированными монокристаллическими блоками в бикристаллических материалах. Исследованием таких двумерных границ занимались и ранее. Например, ее присутствием объяснялась сверхпроводимость в деформированных кристаллах олова [1]. Длительное время такие бикристаллические материалы служили модельными объектами для исследования зависимости свойств твердого тела от параметров границ зерен, механизма их передвижения [2,3], а также фазовых переходов фасетирование–дефасетирование [4]. Повышенный прикладной интерес к бикристаллическим подложкам обнаружился в начале нового тысячелетия после появления новой отрасли науки — магнитоэлектроники (спинтроники) [5]. Среди основных элементов устройств спинтроники можно назвать магнитные контакты. Эти устройства предполагают наличие границы с выраженным ориентационным переходом в определенном направлении. Одним из способов получения магнитных контактов с высоким качеством границы является использование бикристаллической границы в тонкой эпитаксиальной пленке, выращенной на бикристаллической подложке [6]. В то же время для получения бикристаллических пленок некоторых материалов можно использовать особенности их роста. Например, для материалов с гексагональной структурой наблюдается сильная тенденция к текстурированному росту вдоль оси  $c$ , направленной перпендикулярно поверхности подложки [7], а использование ориентирующих подложек и

низких скоростей роста может обеспечивать получение пленок ZnO с заданной ориентацией [8]. В настоящей работе на примере гексагонального ZnO предложена методика формирования бикристаллической пленки на ромбоэдрической ( $R$ ) плоскости сапфира, а также исследовано влияние постростового отжига на структурное совершенство биориентированных слоев.

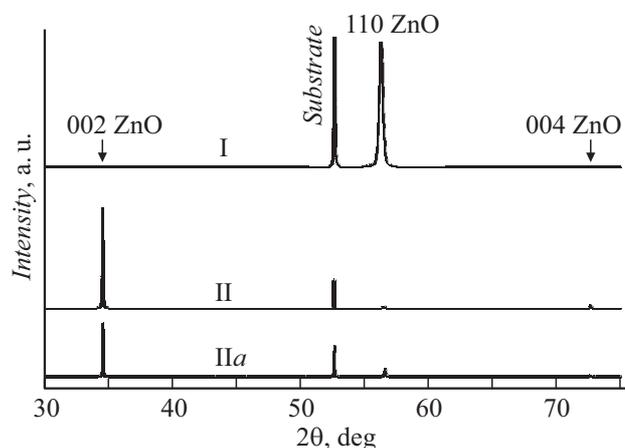
В качестве подложек использовались пластины  $R$ -плоскости сапфира, обработанные химико-механическим способом и подвергнутые дополнительному отжигу при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Такой отжиг приводил к модифицированию поверхности монокристаллической пластины с образованием на ней террасно-ступенчатой наноструктуры [9]. Такой подход позволяет получать морфологически однородную пленку [10].

На поверхность пластин наносились пленки ZnO методом магнетронного распыления керамической мишени на автоматизированном напылительном комплексе „ВАТТ АМК-МИ“ (ООО „ФерриВатт“, Казань), обеспечивающем предельное остаточное давление  $\sim 9 \cdot 10^{-5}$  Pa. Давление рабочего газа Ag регулировалось с помощью РРГ-10 (ООО „Элтотприбор“, Россия) и измерялось широкодиапазонным вакуумметром TELEVAC CC-10 (США). Нагрев подложки осуществлялся резистивным нагревателем (нихром).

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии „на отражение“ методом Брэгга–Брентано; излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) с использованием  $\text{Ni}_\beta$ -фильтра. Микроскопические исследования проводились на атомно-силовом микроскопе „NtegraAura“ (НТ-МДТ) в полуконтактном режиме, растровом электронном микроскопе JCM-6000 с системой энергодис-



**Рис. 1.** Временная диаграмма режимов (I, II) напыления пленок ZnO на R-сапфире (a) и область поперечного слога пленки ZnO, полученной в режиме II, вблизи интерфейса с подложкой (b).



**Рис. 2.** Дифрактограммы пленок ZnO на R-сапфире, полученных в режимах I, II, IIa.

персионного рентгеновского микроанализа (Jeol, Япония) и двулучевом электронно-ионном микроскопе Scios DualBeam (FEI, США). Использование последнего в режиме ионного зонда позволило получить топографический контраст с элементами ориентационного контраста. Толщины пленок определялись с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 (Россия) и подтвер-

ждались при исследовании поперечных срезов пленок методом электронной микроскопии.

На начальном этапе обрабатывались режимы осаждения пленок ZnO. Давление рабочего газа в системе поддерживалось  $\sim 1$  Па. Температура подложки поддерживалась на уровне  $650^\circ\text{C}$ . Рост пленок ZnO осуществлялся в двух режимах, соответствующих двум значениям подводимой мощности. Оценка скорости роста напыленных пленок показала, что при плотности тока разряда  $\sim 20$  mA/cm<sup>2</sup> скорость роста слоев  $V$  составляла 2 nm/s (режим I), тогда как при увеличении плотности тока до 500 mA/cm<sup>2</sup> скорость роста увеличивалась до  $\sim 16$  nm/s (режим II). Ранее была продемонстрирована возможность роста пленок ZnO с высоким структурным совершенством на неориентирующих подложках при высоких скоростях роста [11]. Для предотвращения разрушения керамической мишени в результате термического удара при высоких скоростях роста в начале процесса распыления плотность тока разряда увеличивалась плавно с полкой в районе 20 mA/cm<sup>2</sup> (рис. 1, a).

Согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 2), на спектре пленки ZnO толщиной  $\sim 6.5$   $\mu\text{m}$ , осажденной на ориентирующую подложку в режиме I, присутствует только один рефлекс, соответствующий отражению от плоскости (110) ZnO, что свидетельствует о формировании пленки, в которой полярная ось  $c$  кристаллитов ZnO направлена параллельно плоскости подложки сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой и совпадает с направлением ступеней на поверхности. Это обусловлено структурно-геометрическим сходством в расположении узлов обеих решеток на плоскостях (11 $\bar{2}$ 0) ZnO и (1 $\bar{1}$ 02) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: прямоугольник (почти квадрат) со сторонами  $\sim 0.5$  nm [12].

Однако на дифрактограмме более толстой пленки ( $\sim 35$   $\mu\text{m}$ ), полученной в режиме II, помимо рефлекса 110 ZnO присутствуют узкие рефлексы, соответствующие отражению от семейства плоскостей (00 $l$ ). При этом интегральная ширина рефлексов от семейства плоскостей (00 $l$ ) заметно меньше интегральной ширины рефлекса 110 ZnO и близка к инструментальной ширине. На основе этого можно сделать вывод, что высокие скорости роста приводят к снижению ориентирующего действия подложки и формированию (002)-ориентированных пленок ZnO с высоким структурным совершенством.

При этом исследование поперечного слога пленки ZnO, напыленной в режиме II, с помощью двулучевого микроскопа Scios DualBeam (в режиме детектирования вторичных электронов, генерируемых при сканировании ионным зондом) выявило двухслойную структуру данной пленки (рис. 1, b). На микрофотографии наблюдается достаточно четкая граница между двумя слоями, образующими пленку.

Сопоставление условий формирования пленок ZnO в двух различных режимах (рис. 1, a), данных электронной

Соотношение интенсивностей рефлексов  $I_{002}/I_{110}$ , параметры кристаллических решеток  $a$ ,  $c$ , область когерентного рассеяния  $D_{110}$  и соотношение Zn/O в бикристаллической структуре (002)ZnO/(110)ZnO/R-сапфир

Параметры кристаллической решетки для пленок ZnO	Режим I	Режим II	Режим IIa
$I_{002}/I_{110}$	—	63.6	7.5
$c$ , nm	—	0.5200	0.5200
$a$ , nm	0.3266	0.3256	0.3250
$D_{110}$ , nm	23	44	83
Zn/O*	—	0.78	0.69

\* По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (SEM JCM-6000).

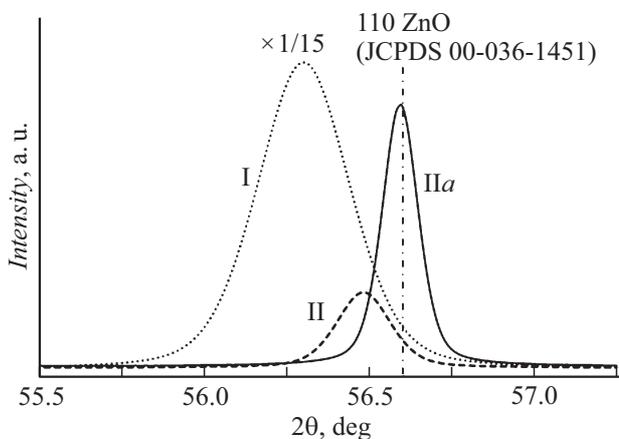


Рис. 3. Сравнительный анализ пика (110) на дифрактограммах пленок ZnO на R-сапфире, полученных в режимах I, II и IIa.

микроскопии (рис. 1, b) и полученных спектров рентгеновской дифракции (рис. 2) позволяет сделать вывод, что в пленке ZnO, напыленной в режиме II, наблюдается бикристаллическая структура. На начальном этапе при низких скоростях роста на подложке формируется тонкий (110)-ориентированный слой ZnO (~350 nm), толщина которого определяется длительностью полки  $t_0$  на временной диаграмме режима напыления (рис. 1, a). При увеличении скорости роста механизм роста слоя переключается и далее формируется (002)-ориентированный слой ZnO. Результатом формирования достаточно толстого (002)-ориентированного слоя на структуре (110)ZnO/(110)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наблюдаемое снижение интенсивности как рефлекса подложки, так и рефлекса 110 ZnO на соответствующей дифрактограмме.

Рекристаллизационный отжиг в открытой атмосфере бикристаллической пленки ZnO, осажденной в условиях режима II, при 1000°C в течение 10 h (режим IIa) приводит к заметному изменению соотношения интенсивности рефлексов 002 и 110 (дифрактограмма IIa на рис. 2). При этом форма рефлекса 002 ZnO и его угловое положение почти не менялись, а рефлекс 110 ZnO значительно видоизменялся (рис. 3). В табли-

це обобщены данные рентгеновской дифракции пленок ZnO, выращенных в режимах I, II и IIa. Приведенные на рис. 3 и в таблице данные свидетельствуют о том, что в исходной бикристаллической пленке нижний (110)-ориентированный слой по сравнению с верхним (002)-ориентированным слоем обладает более заметными внутренними дефектами и напряжениями, которые релаксируют в ходе отжига. Возможно, также имеет место разрастание (110)-кристаллитов за счет лежащих поверх (001)-кристаллитов, однако утверждать это однозначно, используя только данные рентгеновских методов исследований, нельзя.

Менее значительный сдвиг в сторону меньших углов  $2\theta$  и меньшая интегральная ширина рефлекса 110 в бикристаллической пленке ZnO, напыленной в режиме II, чем в случае (110)-ориентированной пленки ZnO (режим I), можно объяснить присутствующим в режиме II дополнительным подводом тепловой энергии к поверхности роста за счет излучения магнетронного разряда при больших плотностях тока.

В конечном итоге результатом рекристаллизационного отжига бикристаллической пленки ZnO главным образом является улучшение кристалличности нижнего (110)-ориентированного слоя за счет снижения механических макро- и микронапряжений и отжига дефектов типа вакансии кислорода  $V_O$  и межузельного цинка  $Zn_i$ .

Таким образом, в работе предложена методика формирования бикристаллической пленки ZnO с использованием особенностей метода магнетронного распыления и ориентирующего действия ромбоэдрической плоскости сапфира. Показано, что при малых скоростях роста (~2 nm/s) на R-плоскости сапфира формируется тонкий (110)-ориентированный слой ZnO. При последовательном использовании двух режимов осаждения (~2 и ~16 nm/s) на подложке формируется бикристаллическая пленка с (110)-ориентированным нижним подслоем и (002)-ориентированным верхним. Последующий рекристаллизационный отжиг бикристаллической пленки ZnO в открытой атмосфере при 1000°C в течение 10 h приводит к заметному изменению соотношения интенсивностей рефлексов 002 и 110 на дифрактограмме. Анализ дифракционных данных показывает, что в исходной бикристаллической пленке нижний (110)-ориентированный слой по сравнению с верхним (002)-ориентированным слоем обладает более заметными внутренними дефектами и напряжениями, которые релаксируют в результате отжига.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части „получения пленок“ и Дагестанского федерального исследовательского центра РАН в части „структурной диагностики пленок“ с использованием оборудования Центра коллективного пользо-

вания „Структурная диагностика материалов“ ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН и Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Хлюстиков И.Н., Хайкин М.С. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 3. С. 1158–1160.
- [2] Amiri-Hezaveh A., Balluffi R.W. // Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 64. N 10. P. 2983–2992.
- [3] Gorkaya T., Molodov D.A., Gottstein G. // Acta Mater. 2009. V. 57. N 18. P. 5396–5405.
- [4] Straumal B.B., Polyakov S.A., Bischoff E., Mittemeijer E.J., Gust W. // Def. Diff. Forum. 2003. V. 216–217. P. 93–100.
- [5] Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2255–2303.
- [6] Mathur N.D., Burnell G., Isaac S.P., Jackson T.J., Teo B.-S., MacManus-Driscoll J.L., Cohen L.F., Evetts J.E., Blamire M.G. // Nature. 1997. V. 387. N 6630. P. 266–268.
- [7] Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Эмиров Р.М., Беляев В.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 22. С. 40–47.
- [8] Moriуata T., Fujita Sh. // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. N 11R. P. 7919–7921.
- [9] Буташии А.В., Власов В.П., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Федоров В.А. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 927–933.
- [10] Муслимов А.Э., Исмаилов А.М., Бабаев В.А., Каневский В.М. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 790–795.
- [11] Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х., Рабаданов М.Р., Алиев И.Ш. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 52–61.
- [12] Meyer B., Marx D. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. N 3. P. 035403.