13.1

Синтез эпитаксиальных пленок ZnO при комнатной температуре с высокими скоростями роста методом магнетронного распыления на постоянном токе

© А.М. Исмаилов[1], Т.А. Гуйдалаева[1], А.Э. Муслимов[2], М.Р. Рабаданов[1], М.Х. Рабаданов[1]

[1] Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
[2] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: egdada@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2024 г.
В окончательной редакции 28 апреля 2024 г.
Принято к публикации 24 мая 2024 г.

Методом магнетронного распыления керамической мишени ZnO на постоянном токе в среде кислорода на подложках сапфира получены эпитаксиальные пленки оксида цинка ($(0001)\mathrm{ZnO} \parallel (11\bar{2}0)\mathrm{Al_2O_3}$) с рекордно высокой скоростью роста (7 nm/s) и низкой температурой эпитаксии (35°C). Установлено, что для роста эпитаксиальных пленок ZnO необходимым условием является оптимальное местоположение подложки в области магнетронной плазмы, соответствующее значению плавающего потенциала на подложке 9–12 V.

Ключевые слова: ZnO, эпитаксиальные пленки, метод магнетронного распыления, скорость роста пленок, подложки сапфира.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.18.58622.19861

Оксид цинка (ZnO) остается привлекательным широкозонным полупроводником благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств и широкому спектру практического применения: пьезоэлектрические преобразователи, ультрафиолетовые фотодетекторы, датчики газов, прозрачные проводящие электроды, гибкие тонкопленочные диоды и транзисторы и др. [1–4]. Несмотря на стремительное развитие ростовых технологий, сегодня отсутствует возможность промышленного выращивания объемных кристаллов оксида цинка [5], а следовательно, и подложек. Поэтому пленки и слои ZnO выращивают в основном методами осаждения из газовой фазы на чужеродные подложки с целью реализации приборных структур для практических приложений [6–9]. Метод магнетронного распыления благодаря своей простоте, универсальности, масштабируемости и способности контролировать состав и микроструктуру осадка стал наиболее широко используемым методом для осаждения ZnO различного функционального назначения.

Среди многочисленных работ по выращиванию тонких пленок ZnO методом магнетронного распыления относительно небольшое количество посвящено эпитаксиальному росту [10–16]. Это связано с тем, что для многих приложений пленок ZnO достаточна их поликристаллическая структура. Например, при использовании пленок ZnO в качестве прозрачных и проводящих покрытий для поликристаллических пленок, легированных примесями III группы, достигнуты удельное сопротивление $\sim 10^{-3}-10^{-4}\,\Omega\cdot$cm и прозрачность $\sim 80-90\%$, что вполне приемлемо для коммерческого производства [17]. Напротив, эпитаксиальные (или высокоориентированные) пленки ZnO требуются в качестве активного элемента акустоэлектрических и акустооптических устройств, таких как фильтры, сенсоры на поверхностных акустических волнах (SAW) [1,18,19] и дефлекторы [20], поскольку пленки ZnO с ориентацией по оси *c* проявляют сильные пьезоэлектрические и пьезооптические свойства.

Как правило, структура пленок ухудшается с ростом скорости осаждения и уменьшением температуры подложки. Существуют пороговые значения температуры подложки и скорости эпитаксиального роста, определяемые как минимальная температура (при заданной низкой скорости роста) и максимальная скорость роста (при заданной высокой температуре), при которых еще возможен рост монокристаллической пленки. Известные из литературы значения пороговых скоростей роста эпитаксиальных пленок ZnO, получаемых методом магнетронного распыления, не превышают 0.3 nm/s [21]. Сообщается о пороговой температуре эпитаксии ZnO на сапфире 300°C при значениях скорости осаждения 0.025 nm/s [21]. Пороговая температура эпитаксии 80°C достигнута при скорости роста 0.0125 nm/s методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени [12].

Ранее нами установлено [22], что необходимым условием для роста высокоориентированных пленок ZnO на аморфной подложке ($\mathrm{SiO_2/Si}$) с высокими скоростями роста (7 nm/s) является ее оптимальное местоположение в плазме магнетронного разряда, соответствующее значению плавающего потенциала 9–12 V. В продолжение исследований аморфная подложка была заменена на монокристаллическую $(11\bar{2}0)\mathrm{Al_2O_3}$, что позволило изу-

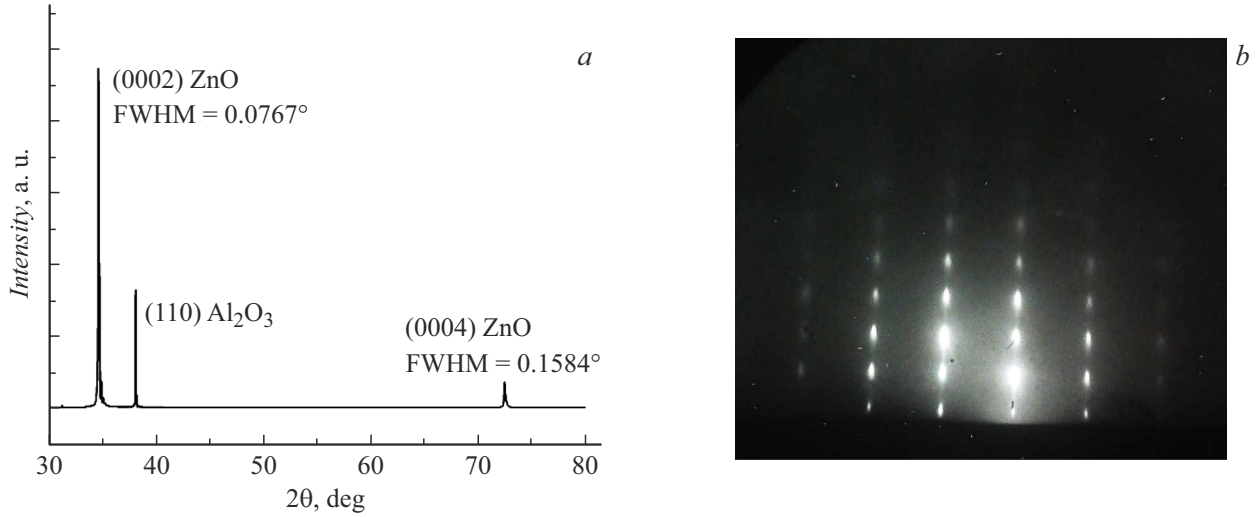

Рис. 1. *a* — рентгеновская дифрактограмма эпитаксиальной пленки ZnO; *b* — электроногорамма на отражение от эпитаксиальной пленки ZnO (энергия электронов 75 keV).

чить закономерности процессов эпитаксиального роста, изложенные в настоящей работе.

Методика экспериментов по осаждению пленок ZnO описана в работе [22]. В качестве подложек использовались кусочки сапфира прямоугольной формы размером $12 \times 15 \times 0.3$ mm, вырезанные из двухдюймовых пластин $(11\bar{2}0)Al_2O_3$ (ООО „Монокристалл", Россия). Подложки были готовыми к эпитаксии (epi-ready), поэтому предварительная обработка подложек перед процессом роста не проводилась. Пленка осаждалась на подложку через маску (8×8 mm), неоднородность пленки ZnO по толщине в пределах этой площади составляет 5% для пленки толщиной $1.5\,\mu$m. Скорость роста оценивали исходя из толщины пленки, определяемой по РЭМ-изображениям (РЭМ — растровая электронная микроскопия) поперечного скола образцов, и времени процесса осаждения.

Для структурных исследований пленок использовался метод рентгеновской дифракции. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга–Брентано на отражение (геометрия $\omega{-}2\theta$). Использовалось излучение от медного анода ($CuK_{\alpha 2}$-излучение, $\lambda = 1.5406$ Å). Для качественной оценки структурного совершенства пленок ZnO также использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (электронограф ЭГ-75, Россия). Для изучения морфологии поверхности образцов применялся атомно-силовой микроскоп Ntegra Spectra (ООО „НТ-МДТ", Россия).

Размер кристаллитов пленки ZnO оценивался с помощью уравнения Шеррера: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где D — средний размер зерен [nm], λ — длина волны рентгеновского излучения [nm], β — полуширина дифракционного пика [rad].

На рис. 1 приведены рентгеновская дифрактограмма (a) и электронограмма (b) на отражение от пленки ZnO, полученной при следующих условиях: температура подложки $T_s = 500°$C, плотность разрядного тока $j = 120$ mA/cm^2, давление (кислород) $p = 1.33$ Pa, время осаждения $t = 3$ min. Толщина пленки $h = 1.26\,\mu$m, скорость роста $v = 7$ nm/s.

Из рис. 1, *a* видно, что два пика при углах 2θ, равных 34.50173 и 72.46367°, соответствуют отражениям (0002) и (0004) от базисной плоскости (0001)ZnO, а пик при $2\theta = 37.97682°$ соответствует подложке $(11\bar{2}0)Al_2O_3$. Это означает, что базисная плоскость (0001) оксида цинка параллельна поверхности подложки $(11\bar{2}0)Al_2O_3$, т.е. выполняется условие $(0001)ZnO \parallel (11\bar{2}0)Al_2O_3$, которое также подтверждается индицированием электронограммы на рис. 1, *b*. Высокая интенсивность пика (0002) и значение его полуширины (FWHM), равное 0.0767°, свидетельствуют о высоком структурном совершенстве полученных пленок. Средний размер кристаллитов, определяемый по формуле Шеррера, для пика (0002)ZnO равен 108 nm. Межплоскостное расстояние для $2\theta = 34.50173°$ можно вычислить по формуле Вульфа–Брэгга: $d_{(0002)} = 2.59738$ Å. Для гексагональной (вюрцитной) структуры ZnO параметр решетки c и межплоскостное расстояние $d_{(0002)}$ связаны формулой $c = 2d_{(0002)}$. Вычисления дают для пленки значение $c_{film} = 5.19476$ Å. Расчет напряжения в пленке вдоль оси c дает значение $\varepsilon = (c_{film} - c_{bulk})/c_{bulk} = -0.0023$ (0.23%), где $c_{bulk} = 5.20660$ Å — параметр для объемного (ненапряженного) кристалла ZnO.

На форму кристаллитов в пленке указывают вертикальные тяжи дифракционных рефлексов на электронограмме (рис. 1, *b*). Известно, что узел обратной решетки (дифракционный рефлекс) вытянут вдоль на-

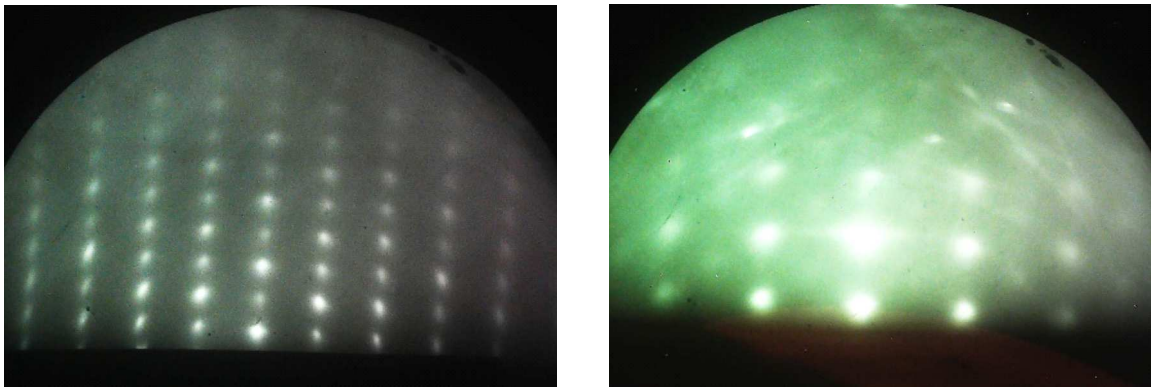

Рис. 2. Электронограммы на отражение от эпитаксиальной пленки ZnO, полученной при температуре 35°C, $j = 33\,\mathrm{mA/cm^2}$, $t = 30\,\mathrm{min}$, $h = 5\,\mu\mathrm{m}$, $v = 2.8\,\mathrm{nm/s}$, при двух различных азимутах.

правления, параллельного наиболее короткому размеру кристалла. Согласно геометрии снятия электронограмм на отражение, таким является направление, перпендикулярное подложке. Это означает, что кристаллиты имеют пластинчатую форму и расположены параллельно подложке. Знак „минус“ для напряжения ε указывает на деформацию сжатия вдоль оси c кристаллитов. Повышение температуры подложки приводит к постепенному уменьшению величины тяжей на электронограммах, и при $T_s = 650-800$°C на электронограммах наблюдаются точечные рефлексы, что соответствует переходу пластинчатой формы кристаллитов в столбчатую.

Была достигнута рекордно низкая (близкая к комнатной) температура эпитаксиального роста $T_{s\,\mathrm{min}} = 35$°C при высоких скоростях роста 2.8 nm/s (рис. 2). Однако следует отметить невозможность удержания такого значения температуры подложки длительное время из-за близости подложки к распыляемой мишени (3.5 cm): температура подложки к концу процесса осаждения (30 min) достигала значения 200°C. Тем не менее указанное значение температуры на данный момент следует признать минимальным, поскольку весь исход эпитаксиального роста определяется его начальной стадией, протекающей при температуре 35°C. Данное значение температуры вряд ли следует считать пороговым, поскольку оно ограничено технически, а не процессами эпитаксиального роста. Высокое значение скорости роста эпитаксиальных пленок ZnO (7 nm/s) также не является предельным (пороговым), выше которого теряется эпитаксиальность. Оно ограничено разрушением мишени при больших плотностях разрядного тока ($j > 120\,\mathrm{mA/cm^2}$).

Снижение температуры эпитаксии до комнатной и высокие скорости роста свидетельствуют об особом механизме кристаллизации эпитаксиальных пленок ZnO. В нашем случае подложка расположена в области магнетронной плазмы и заряжена электронами с поверхностной плотностью, соответствующей значению плавающего потенциала 9–12 V [22]. Вероятно, данная особенность уменьшает тенденцию объемного зародышеобразования из-за увеличения энергии связи заряженных адатомов с поверхностью подложки и невыполнения условия минимизации энергии образования на ростовой поверхности объемных скоплений одноименно заряженных частиц (двумерный рост). Силы, действующие тангенциально поверхности роста между одноименными ионами (адатомами), приводят к почти мгновенному упорядочению вещества, чем и обусловливают высокие скорости роста.

На рис. 3, *a* представлено микроскопическое изображение участка пленки $5 \times 5\,\mu$m. Пленка имеет довольно плотную поверхность без пустот и трещин. Анализ профиля сечения (рис. 3, *b*) выделенной области пленки показал, что средний размер частиц составляет примерно 40 nm (это также подтверждается гистограммой распределения частиц по размерам). Средняя (R_a) и среднеквадратическая шероховатость (R_q) тонкой пленки составили 10.7 и 13 nm соответственно.

В заключение выделим основные результаты работы.

— Высокие скорости роста эпитаксиальных пленок ZnO (до 7 nm/s).

— Низкие температуры эпитаксии (35°C) при скорости роста пленок 2.8 nm/s.

— Указанные выше параметры достигнуты за счет оптимального расположения подложки в области магнетронного разряда, соответствующего значению плавающего потенциала на подложке 9–12 V. Как и в случае роста высокоориентированных пленок ZnO на аморфных подложках [22], плавающий потенциал на подложке рассматривается в качестве наиболее критического технологического параметра.

— Техника и технология магнетронного распыления могут быть легко масштабированы для получения пленок оксида цинка на подложках большой площади (2 дюйма и более). Полученные в работе результаты могут быть заложены в основу промышленной технологии получения композитных подложек типа „ZnO на сапфире“ или отдельно стоящих подложек ZnO, полу-

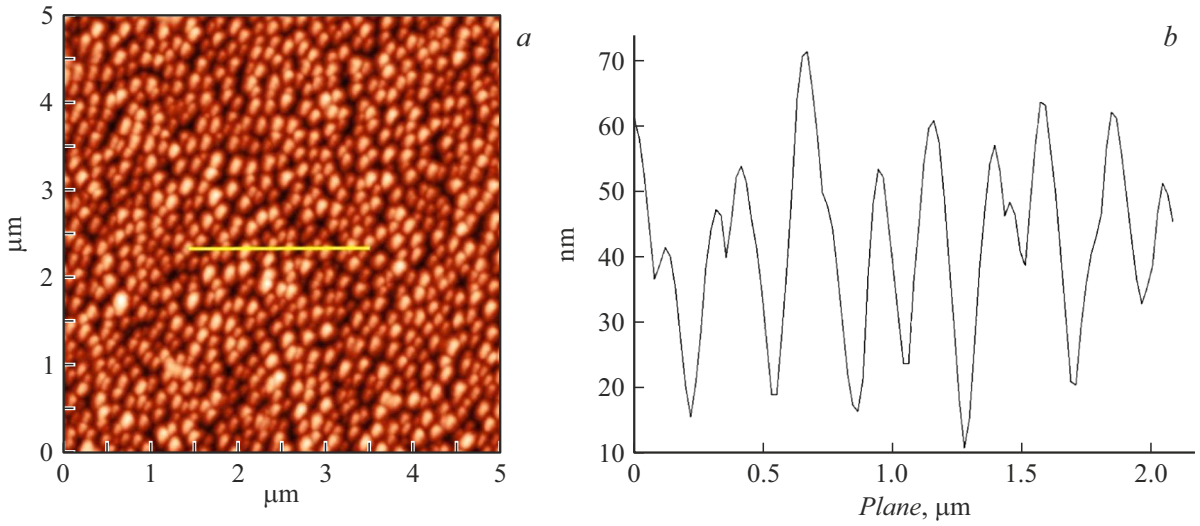

Рис. 3. *a* — топография поверхности пленки $(0001)ZnO \parallel (11\bar{2}0)Al_2O_3$; *b* — профиль сечения вдоль выделенной линии.

чаемых путем их самоотделения от сапфировой основы (подложки).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] F. Hadj-Larbi, R. Serhane, Sensors Actuators A, **292**, 169 (2019). DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.037

[2] W. Zhang, D. Jiang, M. Zhao, Y. Duan, X. Zhou, X. Yang, C. Shan, J. Qin, S. Gao, Q. Liang, J. Hou, J. Appl. Phys., **125**, 024502 (2019). DOI: 10.1063/1.5057371

[3] X.-L. Lu, X.-B. Guo, F.-C. Su, Z. Su, W.-H. Qiu, Y.-P. Jiang, W.-H. Li, Z.-H. Tang, X.-G. Tang, J. Appl. Phys., **133**, 075301 (2023). DOI: 10.1063/5.0133534

[4] K. Natu, M. Laad, B. Ghule, A. Shalu, J. Appl. Phys., **134**, 190701 (2023). DOI: 10.1063/5.0169308

[5] R. Triboulet, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., **60**, 1 (2014). DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2013.12.001

[6] P. Scajev, S. Miasojedovas, M. Mazuronyte, L. Chang, M.C. Chou, J. Appl. Phys., **132**, 144501 (2022). DOI: 10.1063/5.0108890

[7] J. Wang, P. Yang, Vacuum, **220**, 112844 (2024). DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112844

[8] P. Gnanasambandan, N. Adjeroud, R. Leturcq, J. Vac. Sci. Technol. A, **40**, 062413 (2022). DOI: 10.1116/6.0001925

[9] T.A. Heuser, C.A. Chapin, M.A. Holliday, Y. Wang, D.G. Senesky, J. Appl. Phys., **131**, 155701 (2022). DOI: 10.1063/5.0077210

[10] R. Triboulet, J. Perriére, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., **47**, 65 (2003). DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2005.01.003

[11] I.-S. Kim, S.-H. Jeong, S.S. Kim, B.-T. Lee, Semicond. Sci. Technol., **19**, L29 (2004). DOI: 10.1088/0268-1242/19/3/L06

[12] K.C. Ruthe, D.J. Cohen, S.A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol. A, **22**, 2446 (2004). DOI: 10.1116/1.1807394

[13] K. Kuwahara, N. Itagaki, K. Nakahara, D. Yamashita, G. Uchida, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, Thin Solid Films, **520**, 4674 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.10.136

[14] S.W. Shin, G.L. Agawane, I.Y. Kim, Y.B. Kwon, I.O. Jung, M.G. Gang, A.V. Moholkar, J.-H. Moon, J.H. Kim, J.Y. Lee, Appl. Surf. Sci., **258**, 5073 (2012). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.01.109

[15] S.H. Seo, H.C. Kang, Mater. Lett., **98**, 131 (2013). DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.126

[16] H.N. Riise, V.S. Olsen, A. Azarov, A. Galeckas, T.N. Sky, B.G. Svensson, E. Monakhov, Thin Solid Films, **601**, 18 (2016). DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.043

[17] A. Akhmedov, A. Abduev, E. Murliev, A. Asvarov, A. Muslimov, V. Kanevsky, Materials, **14**, 6859 (2021). DOI: 10.3390/ma14226859

[18] F. Arab, F. Kanouni, R. Serhane, Y. Pennec, Mater. Today Commun., **38**, 107719 (2024). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107719

[19] M.Z. Aslam, H. Zhang, V.S. Sreejith, M. Naghdi, S. Ju, Measurement, **222**, 113657 (2023). DOI: 10.1016/j.measurement.2023.113657

[20] G. Fan, Y. Li, C. Hu, L. Lei, D. Zhao, H. Li, Z. Zhen, Opt. Laser Technol., **63**, 62 (2014). DOI: 10.1016/j.optlastec.2014.04.001

[21] Т.Д. Шермергор, Н.Н. Стрельцова, *Пленочные пьезоэлектрики* (Радио и связь, М., 1986).

[22] А.М. Исмаилов, Л.Л. Эмирасланова, М.Х. Рабаданов, М.Р. Рабаданов, И.Ш. Алиев, Письма в ЖТФ, **44** (12), 52 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46291.16792 [A.M. Ismailov, L.L. Emiraslanova, M.Kh. Rabadanov, M.R. Rabadanov, I.Sh. Aliev, Tech. Phys. Lett., **44**, 528 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018060202].