

06

## **Синтез высокоориентированных пленок оксида цинка на аморфных подложках методом магнетронного распыления на постоянном токе**

© А.М. Исмаилов, Л.Л. Эмирасланова, М.Х. Рабаданов,  
М.Р. Рабаданов, И.Ш. Алиев

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия  
E-mail: egdada@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2017 г.

В окончательной редакции 6 февраля 2018 г.

Представлены результаты процесса получения высокоориентированных пленок ZnO на аморфных подложках с высокими скоростями роста (7 nm/s) методом магнетронного распыления на постоянном токе. На основе выполненной оптимизации местоположения подложки относительно магнетрона предложено рассматривать плавающий потенциал, до которого заряжается подложка в плазме магнетронного разряда, в качестве одного из основных технологических параметров. Исследование структурных характеристик методом электронографии показало, что с ростом температуры подложки наблюдается трансформация формы кристаллитов от пластинчатой к столбчатой.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.12.46291.16792

Среди широкозонных полупроводников оксид цинка (ZnO) считается многообещающим полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможного применения. Однако его потенциальные возможности в полной мере еще не реализованы на практике из-за технологических проблем синтеза указанного материала с необходимыми и воспроизводимыми свойствами.

В силу явных преимуществ различные варианты метода магнетронного распыления (распыление на постоянном токе, реактивное распыление, высокочастотное распыление, импульсное распыление) стали распространенными способами получения тонких пленок оксида цинка из газовой фазы. Известно, что оксид цинка обладает наибольшим

среди пьезополупроводников коэффициентом электромеханической связи, от которого зависит эффективность пьезопреобразования, и широко используется в элементах пьезо- и оптоэлектроники в виде тонкой пленки на аморфной подложке [1]. Вопросы структурного совершенства пленки (текстура, оцениваемая по углу разориентации  $\theta$  кристаллитов в пленке) занимали основное место в работах, посвященных исследованию технологических особенностей получения пьезоактивных пленок ZnO [2]. Опубликовано большое число работ по магнетронному распылению пленок ZnO, в каждой из которых авторы приводят свою „оптимальную“ технологию получения пленок с высокой ориентацией кристаллитов [3–8].

Исходя из анализа литературных данных можно отметить следующее.

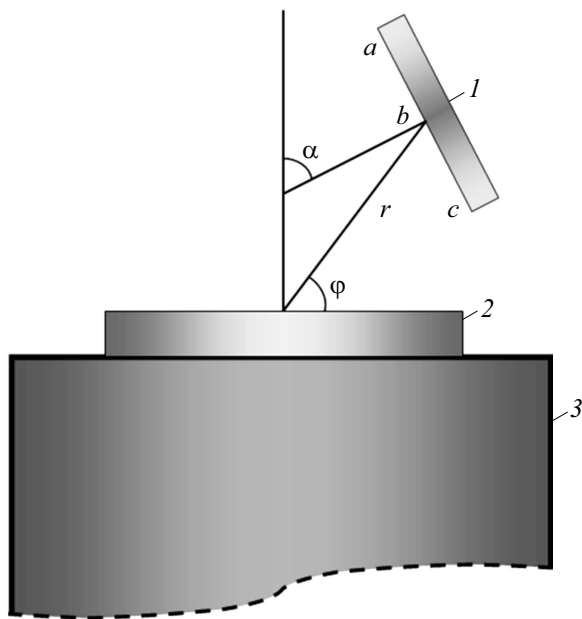
1. Интервал температур подложки при ориентированном росте пленок на аморфных подложках у разных авторов меняется в широких пределах (473–723 К). Достигнутое минимальное значение угла разориентации кристаллитов в пленке ZnO равно  $1.5^\circ$  [3–6].

2. Структурное совершенство пленок ZnO с ростом скорости осаждения ухудшается. Максимальная скорость в магнетронной системе не превышает 3 nm/s для текстурированных пленок и 0.3 nm/s для эпитаксиальных [3–8].

3. Установленные зависимости структурного совершенства пленок ZnO от условий получения у разных авторов противоречивы.

Данные факты указывают на еще недостаточное понимание процессов формирования структуры пленок ZnO, происходящих в магнетронных распылительных системах (МРС). Настоящая работа посвящена получению высокоориентированных нелегированных пленок оксида цинка на аморфных подложках методом магнетронного распыления на постоянном токе с высокими скоростями роста.

Осаждение пленок ZnO проводилось на автоматизированном магнетронном комплексе „ВАТТ АМК-МИ“ (ООО „ФерриВатт“, Казань) в условиях „сухого“ вакуума (спиральный форвакуумный насос AnestIwataISP-500С, Япония; криогенный высоковакуумный насос Cryogenics Cryo-Torr 8, США). Перед каждым распылением вакуумная камера откачивалась до остаточного давления  $\sim 9 \cdot 10^{-5}$  Па. Давление рабочего газа (кислород) регулировалось с помощью РРГ-10 (ООО „Элтотприбор“, Россия) и измерялось широкодиапазонным вакуумметром TELEVAC СС-10 (США). В работе использовался классический



**Рис. 1.** Задание местоположения подложки в магнетронной распылительной системе параметрами  $r$ ,  $\phi$ ,  $\alpha$  ( $r$ ,  $\phi$  — полярные координаты центра подложки относительно центра мишени,  $\alpha$  — угол между перпендикулярами к поверхности мишени и подложки). 1 — подложка, 2 — мишень, 3 — магнетрон.  $a$ ,  $c$  — края подложки.  $b$  — центр подложки.

вариант планарного магнетрона, мишень — керамический диск ZnO диаметром 50 mm и толщиной 5 mm. Мишень устанавливалась на охлаждаемое основание магнетрона без прижима. В качестве модельных подложек с аморфной структурой поверхности использовались прямоугольные пластинки (5 × 15 mm) термически окисленного кремния ориентации (111).

Измерение величины плавающего потенциала проводилось с помощью зондов, размещенных в точках  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рис. 1) на расстоянии 5 mm друг от друга. В качестве материала зонда применялась нихромовая проволока диаметром 0.3 mm, вставленная в капилляр из керамики. Плавающий потенциал измерялся электростатическим вольтметром

C503 (класс точности 0.5). Опорным электродом служил заземленный анод магнетронной системы.

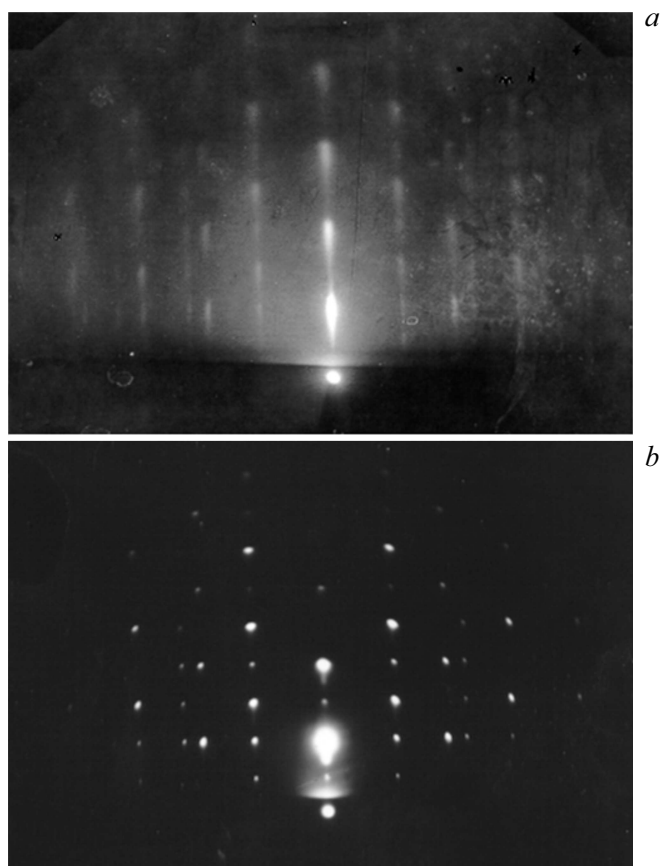
Толщина пленок измерялась с помощью модернизированного микроинтерферометра МИИ-4М (ООО „ЛОМО-Микросистемы“, Россия). Структурное совершенство пленок определялось по электронограммам на отражение (электронограф ЭГ-75, Россия). Угол разориентации кристаллитов  $\theta$  в пленке оценивался по угловой ширине „дужек“ (рефлексов) дифракционной картины.

На первом этапе были проведены эксперименты по определению оптимального положения подложки в системе, обеспечивающего наилучшее структурное совершенство осаждаемых пленок ZnO. При этом другие технологические параметры были фиксированы: температура подложки  $T_s = 333$  К, давление рабочего газа (кислород)  $P = 1$  Па, плотность тока разряда  $j = 12$  mA/cm<sup>2</sup>. Структурное совершенство пленок оценивалось после каждого напыления путем их „сканирования“ по длине образца на электронографе между точками *a* и *c* (рис. 1).

Эксперимент показал, что степень структурного совершенства пленок ZnO существенно зависит от местоположения подложки в МРС, задаваемого геометрическими параметрами  $\alpha$ ,  $r$ ,  $\varphi$  (рис. 1). Были определены значения этих параметров, соответствующие максимальному структурному совершенству пленок ZnO. Выбранное оптимальное положение подложек в МРС необходимо соблюдать с точностью  $\Delta r = \pm 3$  mm,  $\Delta \alpha = \pm 5^\circ$ ,  $\Delta \varphi = \pm 3^\circ$ . Индексирование электронограммы пленки ZnO показало, что направление оси текстуры [0001] совпадает с нормалью к плоскости подложки и ее кристаллиты разориентированы в пределах угла  $\theta = 5^\circ$ . Однородная по толщине и структурному совершенству область пленки ZnO в окрестности точки *b* (центр подложки) имела размер около  $5 \times 5$  mm.

Известно, что сильное влияние на структуру и свойства осаждаемых пленок оказывает температура подложки. Без предварительного нагрева температура подложки под действием разряда поднималась до 333 К через 15 min после включения разряда и оставалась постоянной до окончания процесса осаждения. Температурная зависимость структурного совершенства пленок ZnO была исследована при фиксированных значениях других технологических параметров (оптимальное местоположение подложки,  $P = 1$  Па,  $j = 12$  mA/cm<sup>2</sup>).

При увеличении температуры подложки от 333 до 673 К угол  $\theta$  остается почти неизменным, возрастает контраст дифракционной



**Рис. 2.** Электронограмма на отражение от пленки ZnO, полученной при температуре подложки 773 (a) и 923 К (b).

картины, что свидетельствует об увеличении размера кристаллитов пленки. С дальнейшим увеличением температуры подложки от 673 до 773 К наблюдается постепенное уменьшение угла  $\theta$  с одновременным появлением тяжей (рис. 2, a). Как известно, узел обратной решетки (дифракционный рефлекс) всегда вытянут вдоль направления, 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, а значительный аморфный фон на электронограмме указывает на наличие широких межкристаллитных границ. Пленки ZnO такой структуры обладают удельным сопротивлением  $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  и фоточувствительны в видимой области с максимумом при 385 nm.

Увеличение температуры подложки в интервале 773–923 К приводит к уменьшению длины вертикальных тяжей на электронограмме. В частности, электронограмма от пленки ZnO, полученной при 923 К, состоит из точечных рефлексов (рис. 2, *b*). Точечная дифракционная картина наблюдается от протяженных объектов достаточно совершенной структуры. В этом интервале температур подложки уменьшение длины тяжей рефлексов объясняется ростом размеров кристаллитов в направлении толщины пленки. Точечный характер дифракционной картины сохраняется до 973 К. Можно утверждать, что пленка ZnO, полученная в интервале температур от 923 до 973 К, обладает столбчатой структурой.

При вращении образца вокруг оси, перпендикулярной поверхности пленки, дифракционная картина (рис. 2, *b*) не меняется, что соответствует полной азимутальной разориентации кристаллитов. Поэтому структурное совершенство пленки ZnO (рис. 2, *b*) следует рассматривать как предельный случай одноосной текстуры с нулевым углом (с точностью до инструментальной ширины электронографа) аксиальной разориентации кристаллитов. Другими словами, полярное направление [0001] всех кристаллитов пленки ZnO перпендикулярно поверхности подложки, а их азимутальные ориентации в плоскости подложки совершенно беспорядочны.

Пленки ZnO с таким структурным совершенством обладают удельным сопротивлением  $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ . Увеличение этого значения возможно при легировании пленок ZnO соответствующими примесями. При обеспечении высокого удельного сопротивления ( $\rho > 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) пленки ZnO на аморфной подложке с подобным структурным совершенством являются идеальным вариантом для изготовления эффективных приборных структур пьезо- и оптоэлектроники [1,2]. В частности, в последнее время интенсивно развивается направление, связанное с разработкой нового класса устройств на основе поверхностных акустических волн.

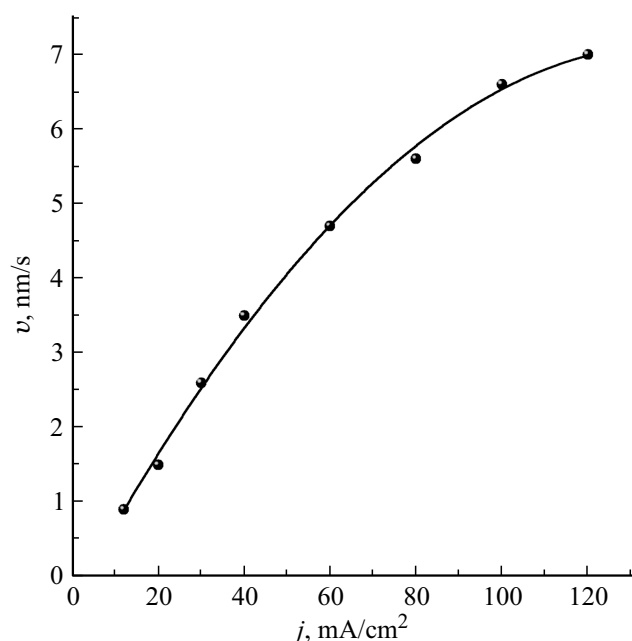
Структура типа ZnO/SiO<sub>2</sub>/Si является основой функционирования таких устройств [9,10].

В области температур подложки от 973 до 1073 К имеет место увеличение угла разориентации кристаллитов. Во всем исследованном интервале температур подложки (333–1073 К) наблюдаются рефлекссы текстуры ориентации (0001) и постоянная скорость роста пленок 0.9 nm/s, соответствующая плотности тока  $j = 12 \text{ mA/cm}^2$ .

В литературе утвердилось мнение, что совершенство структуры растущей пленки ZnO зависит от скорости роста и пленки совершенной структуры не могут быть получены со скоростью, большей 3 nm/s [3–8]. Для проверки данного утверждения были получены пленки ZnO при различных плотностях тока разряда и фиксированных значениях остальных параметров: оптимальное местоположение подложки в системе,  $T_s = 923 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ Pa}$ . В результате было установлено, что мишень ZnO способна выдерживать длительную токовую нагрузку до  $j = 120 \text{ mA/cm}^2$ , что соответствует скорости роста пленок 7 nm/s (рис. 3). При этом наблюдается формирование пленок ZnO с таким же структурным совершенством (рис. 2, b), как при  $j = 12 \text{ mA/cm}^2$ . В итоге установлено, что для выбранного оптимального положения подложки в МРС описанная выше температурная зависимость структурного совершенства пленок ZnO не зависит от плотности разрядного тока (скорости роста).

Необходимо отметить, что значение скорости роста 7 nm/s не является предельным, при котором начинает ухудшаться структурное совершенство пленок ZnO. Оно ограничено максимальной мощностью, рассеиваемой мишенью при стабильном горении магнетронного разряда. Увеличение плотности тока  $j > 120 \text{ mA/cm}^2$  приводит к росту температуры поверхности мишени ZnO. Тыльная сторона мишени находится в тепловом контакте с водоохлаждаемым основанием магнетрона. Возникающий из-за низкой теплопроводности керамической мишени ZnO температурный градиент приводит к ее разрушению.

При давлениях рабочего газа выше 3 Pa начинается разориентация кристаллитов в пленке ZnO. Также увеличивается вероятность возвращения расплывенных атомов на мишень из-за столкновений с молекулами рабочего газа, что приводит к снижению скорости роста. Изменение рабочего давления от 1 до 3 Pa заметного влияния на структуру пленок не оказывает, и данный интервал является рабочим (при  $P < 1 \text{ Pa}$  магнетронный разряд выключается).



**Рис. 3.** Зависимость скорости роста высокоориентированных пленок ZnO от плотности разрядного тока.

В МРС плазма локализована у распыляемой поверхности мишени и имеет форму, близкую к тороидальной. Степень ионизации плазмы максимальна у центральной части над зоной распыления и падает по мере удаления от нее. Очевидно, что в такой пространственно неоднородной плазме плавающий потенциал  $U_f$  в разных точках пространства (следовательно, в разных точках подложки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , рис. 1) принимает различные значения и является функцией параметров  $r$  и  $\varphi$ , т. е.  $U_f = F(r, \varphi)$  [11]. Поэтому плавающий потенциал, до которого заряжается подложка в МРС, является технологическим параметром, от которого существенно зависит структурное совершенство получаемых пленок. Измеренное значение плавающего потенциала в области точки  $b$  (рис. 1), соответствующее максимальному структурному совершенству пленки ZnO (рис. 2), равно 9–12 V. По мере приближения к краям



подложки (точки *a* и *c*) наблюдается плавное увеличение угла разориентации кристаллитов в пленке. Значение плавающего потенциала в этих точках равно 4–6 и 16–18 В соответственно. Отметим, что при масштабировании процесса распыления (использовании протяженных мишеней больших размеров) уменьшится пространственная неоднородность в распределении значения плавающего потенциала. Это позволит получать высокоориентированные однородные по толщине пленки ZnO на подложках больших размеров (десятки квадратных сантиметров). Такая перспектива имеет важное значение при массовом производстве изделий.

Таким образом, на аморфных подложках получены высокоориентированные пленки ZnO с высокими скоростями роста (7 nm/s). Впервые показано, что плавающий потенциал, до которого заряжается подложка в плазме магнетронного разряда, оказывает сильное влияние на структурное совершенство получаемых пленок ZnO. Данный параметр предлагается рассматривать в качестве технологического. Структурное совершенство пленок ZnO при температуре подложки 773 К соответствует пластинчатой форме кристаллитов, а при 923 К — столбчатой, с ориентацией *c*-осей кристаллитов ZnO перпендикулярно поверхности подложки. Предполагаемый механизм влияния плавающего потенциала на ростовые процессы формирования структуры пленок ZnO станет предметом следующей публикации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00227.

## Список литературы

- [1] *Зеленка И.* Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: материалы, технология, конструкция, применения. Пер. с чешск. М.: Мир, 1990. 584 с.
- [2] *Шермергор Т.Д., Стрельцова Н.Н.* Пленочные пьезоэлектрики. М.: Радио и связь, 1986. 136 с.
- [3] *Subramanyam T.K., Srinivasulu N.B., Uthanna S.* // Opt. Mater. 1999. V. 13. N 2. P. 239–247.
- [4] *Daugela J., Joneliunas S., Jotautis A., Naujokaitis R., Klovaite E.* // Elektronika ir Elektrotechnika. 2005. V. 63. N 7. P. 70–73.
- [5] *Subba Reddy R., Sreedhar A., Sivasankar Reddy A., Uthanna S.* // Adv. Mater. Lett. 2012. V. 3. N 3. P. 239–245.

- [6] *Singh S., Ganguli T., Kumar R., Srinivasa R.S., Major S.S.* // *Thin Solid Films*. 2008. V. 517. P. 661–669.
- [7] *Hata T., Minamikava T., Marimoto O., Hada T.* // *J. Cryst. Growth*. 1979. V. 47. P. 171–176.
- [8] *Nomoto J., Hirano T., Miyata T., Minami T.* // *Thin Solid Films*. 2011. V. 520. P. 1400–1406.
- [9] *Fu Y.Q., Luo J.K., Du X.Y., Flewitt A.J., Li Y., Markx G.H., Walton A.J., Milne W.L.* // *Sensors Actuators B: Chemical*. 2010. V. 143. P. 606–619.
- [10] *Singh J., Ranwa S., Akhtar J., Kumar M.* // *AIP Adv*. 2015. V. 5. P. 067140.
- [11] *Panjan M., Anders A.* // *J. Appl. Phys*. 2017. V. 121. P. 063302.