

09.1

## Особенности интерференционных явлений в пленках ZnO, полученных методом магнетронного осаждения

© А.М. Исмаилов<sup>1</sup>, А.Э. Муслимов<sup>2</sup><sup>1</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: egdada@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 июня 2023 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2023 г.

Принято к публикации 2 октября 2023 г.

Исследованы процессы управляемого текстурирования пленок ZnO на  $r$ -плоскости  $Al_2O_3$  с буферным слоем золота с учетом свободного потенциала при магнетронном осаждении и интерференционные явления в них. Показано, что в зависимости от положения подложки в объеме разряда могут формироваться как гладкие [001]-текстурированные, так и шероховатые битекстурированные пленки ZnO. Классическая интерференционная картина наблюдается только в гладких текстурированных пленках. Синтезированные прозрачные пленочные структуры на основе ZnO в перспективе могут быть использованы в качестве интерференционных сенсоров для оценки показателя преломления окружающей среды.

**Ключевые слова:** ZnO, магнетронное осаждение, интерференция, датчик показателя преломления.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.01.56918.19647

Датчики показателя преломления, обладающие высокой чувствительностью к изменениям показателя преломления окружающей среды, широко применяются в самых различных областях промышленности. Чувствительность датчика определяется используемым материалом, а также его конструктивными особенностями, что определяет его стоимость и трудоемкость изготовления. Нам представляется недооцененным использование интерференционных сенсоров (ИС), в которых параметры интерференционной картины напрямую связаны с показателем преломления окружающей среды. Несмотря на низкую чувствительность, ИС могут конкурировать с двумерными фотонными кристаллами [1], плоскими кольцевыми резонаторами [2], микросферическими кольцевыми резонаторами [3], чувствительность которых не превосходит 250 nm/RIU (RIU — единица измерения показателя преломления [4]). Например, в задачах мониторинга степени загрязнения водных сред требуется оценка концентрации загрязнителя в режиме реального времени. Предварительные расчеты показывают, что ИС имеют достаточную чувствительность при исследовании процессов фотодеградации оптически плотных растворов, например антибиотиков (показатель преломления 1.53–1.58). Простейшим примером ИС является пленка ZnO на двусторонне полированном  $Al_2O_3$  с полупрозрачным подслоем золота. ZnO характеризуется высокой биосовместимостью [5], и ИС на основе его могут найти применение в современных биотехнологиях.

Всем технологиям синтеза присуща зависимость структуры и свойств объектов и материалов от условий их получения. Таким образом, при создании ИС важно учитывать влияние условий синтеза на текстуру, шероховатость поверхности пленок и, как следствие, на

особенности интерференционных явлений в них. В сбалансированной магнетронной распылительной системе с кольцевыми концентрическими магнитами сформированная плазма локализована вблизи поверхности мишени. Благодаря много большей подвижности электронов их поток в направлении подложки преобладает над потоком ионов, и подложка заряжается отрицательно. Поэтому за счет высокой пространственной неоднородности плазмы от места расположения подложки относительно магнетрона зависит ее электростатический потенциал. Известно влияние электрического поля на процессы осаждения металлических пленок [6]: увеличение диффузионной активности адатомов, коалесценция островков на более ранних стадиях, улучшение структуры растущей пленки. В силу особенностей кристаллической структуры (0001)-текстурированные пленки ZnO растут даже на неориентирующих подложках [7]. В то же время для получения эпитаксиальной пленки ZnO с учетом оптимального конфигурационного соотношения в системе пленка–подложка необходим избыток цинка в газовой фазе [8]. Это дает возможность в едином эксперименте, располагая подложки конкретной ориентации в определенных положениях относительно магнетрона, получать пленки ZnO с моно- и биаксиальной текстурой.

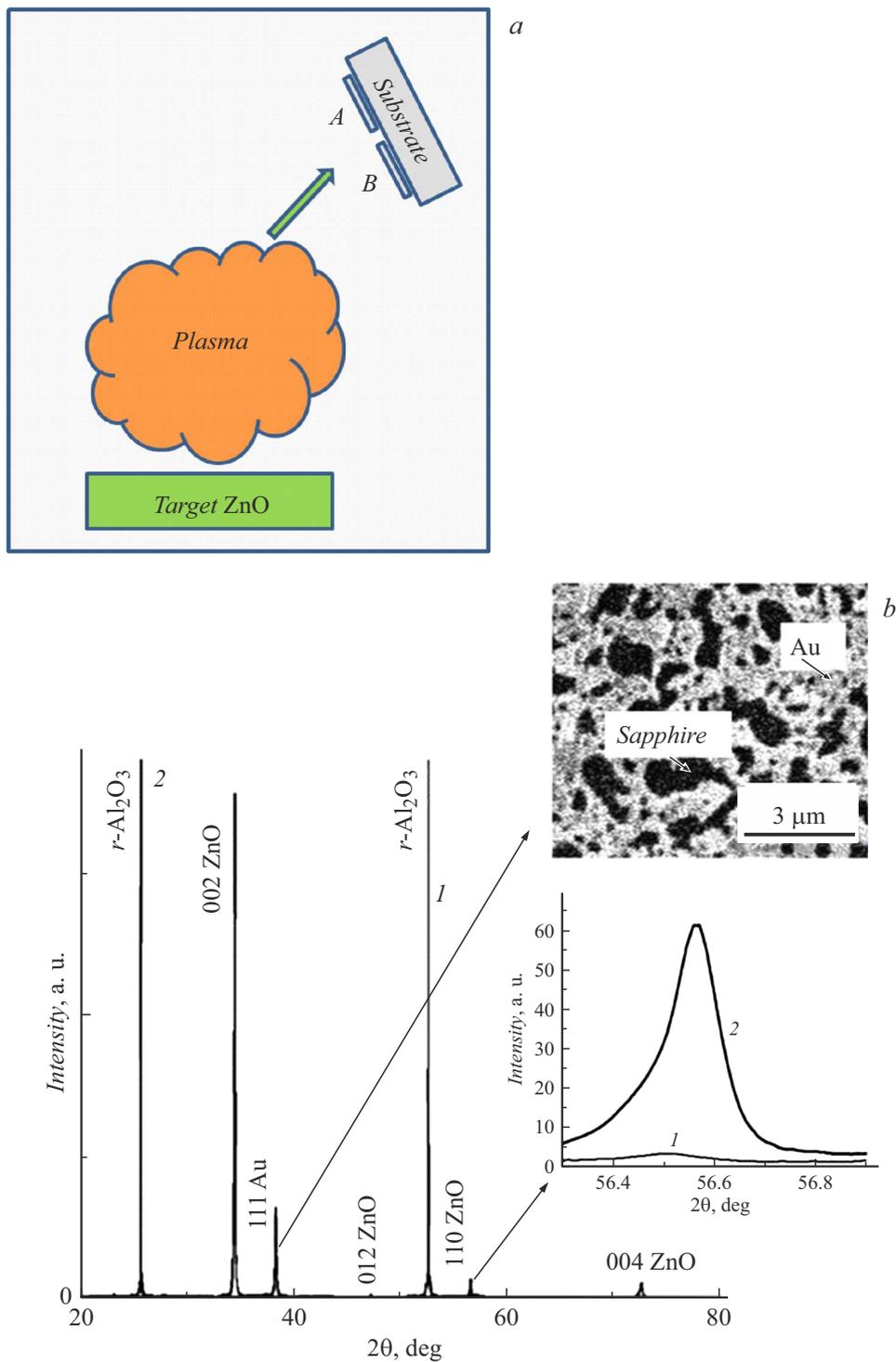
В работе изучены процессы управляемого текстурирования пленок ZnO на  $r$ -плоскости  $Al_2O_3$  с буферными слоями золота с учетом свободного потенциала, а также интерференционные явления в них. Полупрозрачный подслой золота выполнял роль высокоотражающего покрытия. В качестве источника излучения использовалась катодолуминесценция в образце сапфира, возбуждаемая потоком быстрых электронов.

В качестве подложек использовалась  $r$ -плоскость  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Лицевая сторона подложек обрабатывалась химико-механическим способом, обратная сторона — механическим способом. Предварительно на подложку методом термического осаждения наносился слой золота толщиной порядка 200 нм. Далее подложка прогревалась при температуре 730°C для формирования пористой пленки золота. Пленки ZnO осаждались методом магнетронного распыления при температуре 810°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па на промышленной установке ВАТТ АМК МИ. Использовалась керамическая мишень ZnO. Сила постоянного разрядного тока 100 мА, время осаждения 25 min, скорость роста пленок  $\sim 2$  nm/s. Свободный потенциал измерялся электростатическим вольтметром с помощью зондов, размещенных в точках  $A$ ,  $B$  (рис. 1,  $a$ ) на расстоянии 5 mm друг от друга. Опорным электродом служил заземленный анод магнетронной системы. При указанных выше технологических условиях были получены следующие значения свободного потенциала: в точке  $A \sim 9-12$  V, в точке  $B \sim 16-18$  V.

Для структурных исследований пленок использовался метод рентгеновской дифракции. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Использовалось излучение от медного анода ( $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -излучение,  $\lambda = 1.54$  Å). Анализ дифрактограмм и идентификация пиков осуществлялись в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD (PDF-2). Изучение интерференционных явлений в образцах проводилось с использованием спектрометра Avantas (AvaSpec-1024). Источником излучения служила катодолуминесценция в образце сапфира в процессе воздействия электронным пучком. Облучение электронами осуществлялось с лицевой стороны пленки ZnO под углом 45° к нормали. Микроскопические исследования поперечного скола образца проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol Neoscope 2 (JCM-6000).

В едином процессе осаждения при расположении подложек  $r$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с буферным слоем золота в двух точках  $A$  и  $B$  были выращены пленки ZnO (далее обозначены как образцы типа  $A$  и  $B$  соответственно) толщиной порядка 3  $\mu\text{m}$ . По данным рентгеновской дифракции (рис. 1,  $b$ ) на  $r$ -плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе постростовой термообработки закономерно формируется [111]-текстурированная пленка золота: в кристаллах с гранцентрированной кубической структурой наибольшей скоростью роста обладает плоскость (111), имеющая наибольшую плотность атомов. Ввиду слабой адгезии золота к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  формируется пленка золота пористой структуры (рис. 1,  $b$ , верхняя вставка) с высокой долей непокрытой поверхности сапфира. Рост пленок ZnO на  $r$ -плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с буферным слоем (111) Au зависит от условий вблизи поверхности. С позиции структурно-геометрического подбора решеток, определяющего эпитаксиальный рост, минимальное несоответствие параметров вдоль [001] ZnO

и  $[\bar{1}11]$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $(5.2069-5.1272 \text{ \AA})/5.1272 \text{ \AA}$ ) порядка 1.55%. Таким образом, при высокой диффузионной активности адатомов между растущей пленкой ZnO и  $r$ -плоскостью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно выполняться эпитаксиальное соотношение  $(110)[001]\text{ZnO} \parallel (1\bar{1}2)[\bar{1}11]\text{Al}_2\text{O}_3$ . Этим объясняется присутствие [110]-кристаллитов в пленках ZnO (рис. 1,  $b$ , нижняя вставка), которые прорастают из пор в пленке Au и более значительно представлены в пленке типа  $B$ . Тем не менее основной массив пленки по данным рентгеновской дифракции (рис. 1,  $b$ ) текстурирован вдоль  $\langle 001 \rangle$ . Свободный потенциал непосредственно в области зонда (подложки) определяется соотношением потоков ионов и электронов на зонд. Поскольку плазма считается квазинейтральной, а подвижность электронов значительно превышает подвижность ионов, свободный потенциал в основном зависит от энергии электронов [9]. В [10] подтверждена корреляция между распределением свободного потенциала и температурой электронов: высокой температурой электронов характеризуются области с высоким потенциалом. При увеличении концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  и повышении диффузионной активности адатомов реализуется эпитаксиальный рост ZnO с наименьшим несоответствием параметров [8]. Таким образом, влияние электрического поля подложки на процессы зародышеобразования и разрастания кристаллитов ZnO можно связать с увеличенным потоком  $\text{Zn}^{2+}$  в направлении отрицательно заряженной подложки. При этом в зоне роста увеличивается отношение адатомов  $\text{Zn}^{2+}/\text{O}^{2-}$ , а в областях с большим потенциалом наблюдается повышенная диффузионная активность адатомов за счет передачи им энергии „горячими“ электронами. Указанные особенности способствуют формированию и разрастанию [110]-кристаллитов на начальном этапе роста пленок ZnO (нижняя вставка на рис. 1,  $b$ ). В дальнейшем в области меньшего потенциала (область  $A$ ) их рост подавляется на ранней стадии [001]-кристаллитами (кривая 1 на рис. 1,  $b$ ). В области с большим потенциалом (область  $B$ ) за счет большей диффузионной активности рост [110]-кристаллитов прерывается на более поздней стадии (кривая 2 на рис. 1,  $b$ ). Подавление [110]-кристаллитов на ранней стадии приводит к формированию в целом однородной [001]-текстурированной пленки ZnO (рис. 2,  $a$ ) с меньшей шероховатостью поверхности. В случае пленки ZnO (область  $B$ ) процессы усложняются одновременным переходом к (001)-текстурированию в разных зонах роста (рис. 2,  $b$ ) из-за неоднородности условий зародышеобразования. В целом формируется шероховатая битекстурированная пленка с двумя ориентациями кристаллитов: (110) и (001). Сравнение параметров решетки полученных структур ZnO с параметрами решетки объемного ZnO [11] также демонстрирует присутствие избыточного цинка в ростовой области. На рис. 3 представлены спектры катодолуминесценции образцов типа  $A$  и  $B$ . В спектрах присутствуют слабоинтенсивные полосы краевой (389 nm) и дефектной (500–700 nm) люминесценции ZnO, а также интенсивная широкая



**Рис. 1.** *a* — схема расположения подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относительно мишени  $\text{ZnO}$  в магнетронной системе. Точками *A* и *B* обозначены места расположения зондов для измерения свободного потенциала. *b* — рентгенограммы пленок  $\text{ZnO}$  типа *A* (кривая 1) и типа *B* (кривая 2) на  $r$ -плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с буферным слоем золота. На верхней вставке — микроскопическое изображение поверхности пористой пленки золота, на нижней — рефлекс (110)  $\text{ZnO}$  в увеличенном масштабе.

полоса 600–1000 nm люминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , связанная с примесью  $\text{Ti}^{3+}$ . Таким образом, центры свечения располагаются как в толще пленки, так и в подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На кривой 1 (тип *A*) наблюдаются осцилляции,

являющиеся следствием классической интерференции, что подтверждается оценкой толщины 2.9  $\mu\text{m}$ . В то же время осцилляции отсутствуют на кривой 2 (тип *B*). Для наблюдения классической интерференционной кар-

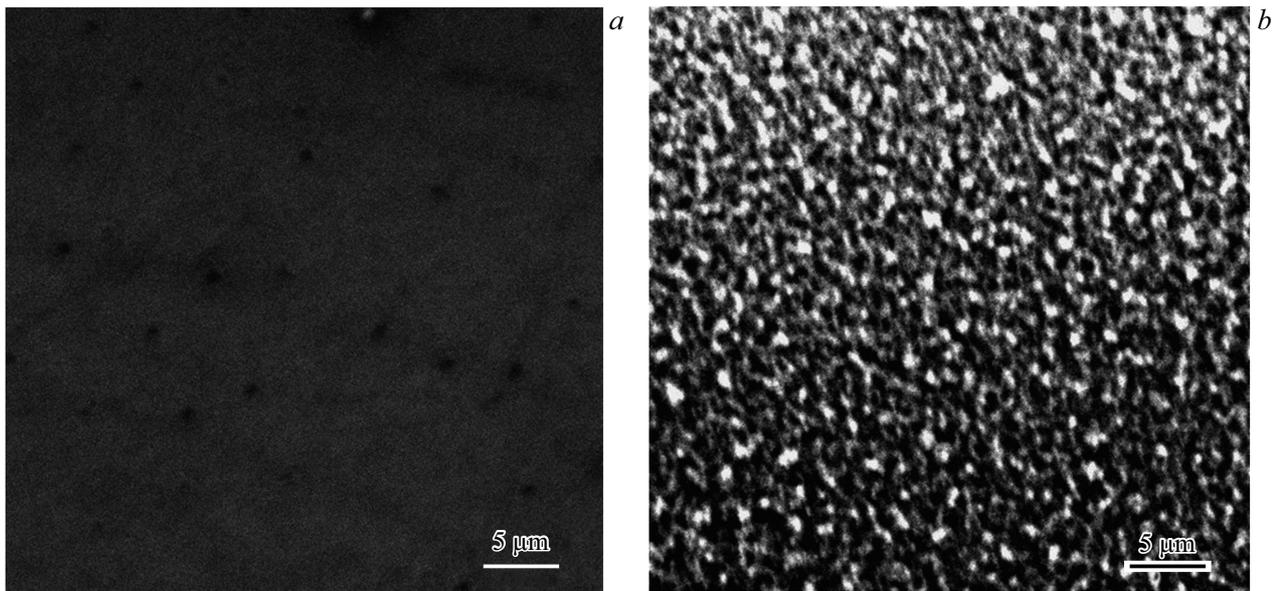


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности пленки ZnO типа A (a) и типа B (b). Размер скана  $40 \times 40 \mu\text{m}$ .

тины в пленках необходимо минимизировать фактор рассеяния на границах раздела. Для анализа фактора рассеяния поверхности можно использовать модель отражения [12]:

$$R = R_0 e^{-4\pi R_q / \lambda^2} + \alpha R_d,$$

где  $R$  — коэффициент отражения шероховатой поверхности,  $R_0$  — коэффициент отражения гладкой поверхности,  $R_d$  — коэффициент диффузного рассеяния,  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности,  $R_q$  — среднеквадратичная шероховатость,  $\lambda$  — длина волны. При высоких значениях  $R_q$  (тип B) основную роль играет диффузное рассеяние, и условия интерференции нарушаются. Для образца типа B диффузное рассеяние, вероятно, наблюдается как для верхней границы пленки, так и для размытой границы текстур в объеме битекстурированной пленки.

Таким образом, в работе исследованы процессы управляемого текстурирования пленок ZnO на  $r$ -плоскости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с буферными слоями золота с учетом свободного потенциала при магнетронном осаждении и интерференционные явления в них. Показано, что в зависимости от положения подложки в объеме разряда могут формироваться как гладкие [001]-текстурированные, так и шероховатые битекстурированные пленки ZnO. Особенности роста связываются с направленным потоком  $\text{Zn}^{2+}$  к отрицательно заряженной подложке, увеличенным отношением адатомов  $\text{Zn}^{2+}/\text{O}^{2-}$ , а также повышенной диффузионной активностью адатомов в областях с большим потенциалом за счет передачи энергии от высокоэнергетических электронов. Классическая интерференционная картина наблюдается только в гладких текстурированных пленках. Наиболее интенсивные центры свечения располагались в подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что

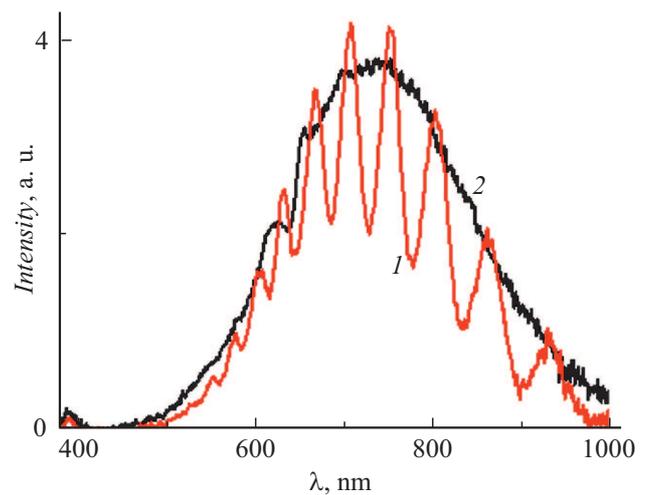


Рис. 3. Спектр катодолуминесценции пленки ZnO на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 1 — образец типа A, 2 — образец типа B.

подтверждает возможность использования ИС на основе гладкой пленки ZnO при освещении как с лицевой, так и с обратной стороны. Параметры интерференционной картины зависят от толщины пленки, и, следовательно, возможно дальнейшее повышение прецизионности ИС.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] E. Chow, A. Grot, L.W. Mirkarimi, M. Sigalas, G. Girolami, *Opt. Lett.*, **29** (10), 1093 (2004). DOI: 10.1364/ol.29.001093
- [2] C.A. Barrios, K.B. Gylfason, B. Sánchez, A. Griol, H. Sohlström, M. Holgado, R. Casquel, *Opt. Lett.*, **32** (21), 3080 (2007). DOI: 10.1364/OL.32.003080
- [3] N.M. Hanumegowda, C.J. Stica, B.C. Patel, I. White, X. Fan, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (20), 201107 (2005). DOI: 10.1063/1.2132076
- [4] Z. Li, L. Hou, L. Ran, J. Kang, J. Yang, *Sensors*, **19** (18), 3820 (2019). DOI: 10.3390/s19183820
- [5] E. Obeng, J. Feng, D. Wang, D. Zheng, B. Xiang, J. Shen, *Front. Chem.*, **10**, 1054739 (2022). DOI: 10.3389/fchem.2022.1054739
- [6] K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **37** (6), 2249 (1966). DOI: 10.1063/1.1708795
- [7] M. Soylu, M. Coskun, *J. Alloys Compd.*, **741**, 957 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.079
- [8] T. Trautnitz, R. Sorgenfrei, M. Fiederle, *J. Cryst. Growth*, **312** (4), 624 (2010). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.12.011
- [9] А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.В. Оскомов, С.В. Работкин, *Физика плазмы*, **35** (5), 443 (2009). [A.A. Solov'ev, N.S. Sochugov, K.V. Oskomov, S.V. Rabotkin, *Plasma Phys. Rep.*, **35** (5), 399 (2009). DOI: 10.1134/S1063780X09050055].
- [10] D.J. Field, S.K. Dew, R.E. Burrell, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20** (6), 2032 (2002). DOI: 10.1116/1.1515800
- [11] D.D. Yanti, E. Maryanti, *J. Sci. Appl. Technol.*, **5** (1), 198 (2021). DOI: 10.35472/jsat.v5i1.372
- [12] H. Davies, *Proc. Inst. Electr. Eng.*, **101**, 209 (1954).