

разработать управляемые магнитными полями устройства, использующие нанокompозиты на основе ОМ, содержащих магнитные материалы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-07-00642.

Литература

1. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С. Получение и физические свойства нанокompозитов: опаловые матрицы – мультиферроидные материалы // Научные технологии. 2017. Т. 18. № 9. С. 59–66.
2. Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Бовтун В., Чучева Г.В., Хлопов Б.В. Кристаллизация металлов (Ni, Fe) и соединений на их основе в межсферических нанополостях опаловых матриц // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2016. Т. 7. № 4. С. 24–31.
3. Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Пашенко П.В., Тимофеев М.А. Опаловые матрицы со слоистой структурой Co/Ig и 3D-нанокompозиты опаловая матрица – соединения Co // Инженерная физика. 2009. № 10. С. 18–24.
4. Ozbay E., Temelkuran B., Bayindir M. Microwave applications of photonic crystals Progress In Electromagnetics Research. PIER. 2003. V. 41. P. 185–209.
5. Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H. M., Pemble M. E., Lopez-Tejiera F., Garcia-Vidal F. J., Sanchez-Dehesa J. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal–semiconductor composites // Journal of lightwave technology. 1999. V. 17. № 11. P. 1975–1981.
6. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М. Изд. АН СССР. 1947. 237 с.

Влияние отжига на строение пленок ZnO, выращенных магнетронным распылением

*А.Ф. Белянин, С.А. Налимов, *В.В. Борисов, **А.И. Юрин, ***Д.Е. Шашин,
****С.А. Багдасарян*

Москва, ЦНИТИ “Техномаш”, ул. Ивана Франко 4, e-mail: belyanin@cnitit.ru

** Москва, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы 1, стр. 2*

*** Москва, Московский институт электроники и математики им. А.Н. Тихонова НИУ
“Высшая школа экономики”, Таллинская ул. 34*

**** Йошкар-Ола, Поволжский государственный технологический университет,
пл. Ленина 3*

***** Москва, НПП “Технологии радиочастотной идентификации и связи”, Сухаревская
пл. 4, стр. 1*

Приведены условия получения реактивным магнетронным распылением пленок ZnO с контролируемым содержанием и строением кристаллической фазы. Изучены состав и строение пленок с использованием растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано влияние отжига на строение пленок ZnO.

Influence of annealing on the structure of ZnO films grown by magnetron sputtering. A.F. Belyanin, S.A. Nalimov, V.V. Borisov, A.I. Yurin, D.E. Shashin, S.A. Bagdasarian. The conditions for obtaining ZnO films with a controlled content and structure of the crystal phase by reactive magnetron sputtering are presented. The composition and structure of films are studied using scanning electron microscopy, atomic force microscopy and x-ray diffraction. The influence of heat treatment on the structure of ZnO films is shown.

Введение

Среди перспективных материалов электронной техники одно из лидирующих мест занимает оксид цинка (ZnO), обладающий уникальной комбинацией оптических и

электрофизических свойств [1–3]. Интерес к ZnO вызван такими его характеристиками, как ширина запрещенной зоны равная 3,4 эВ; скорость распространения поверхностных акустических волн (ПАВ) – ~2,8 км/с; коэффициент электромеханической связи – > 3%. Указанные физические параметры ZnO, характеризующие его как сильный пьезоэлектрик и, при легировании соответствующими примесями, как широкозонный полупроводник, использованы при создании устройств микро- и акустоэлектроники. В технических устройствах более эффективно можно использовать не объемные материалы, а слоистые структуры. Пленки ZnO находят применение в приборах отображения информации (светодиоды, прозрачные проводники), солнечных батареях и других устройствах. Пленки ZnO обладают коэффициентом отражения > 82% в области ближнего УФ [4]. Высокая стойкость к лазерному излучению, дает возможность использовать пленки ZnO для создания отражающих покрытий в мощных УФ лазерных системах. Наибольшие перспективы применения пленок ZnO связаны с его пьезоэлектрическими свойствами при изготовлении СВЧ-устройств на ПАВ [3, 5].

Широкое применение устройств, включающих пленки ZnO, сдерживается сложностью получения пленок с упорядоченным строением и заданными функциональными характеристиками на подложках из аморфных и поликристаллических материалов. Для решения указанной проблемы перспективны методы распыления, в частности, магнетронное распыление. Методом магнетронного распыления на неориентирующих подложках выращены сильнотекстурированные пленки ZnO и других алмазоподобных материалов [1, 2, 6].

Цель работы – изучение взаимосвязи условий выращивания магнетронным распылением и отжига пленок ZnO со строением их кристаллической фазы.

Методика эксперимента

Получение пленок. Пленки ZnO выращивали магнетронным распылением мишени из Zn в газовой смеси аргона (Ar) и 35–65 объемных % кислорода (O₂) (Ar и O₂ в вакуумную камеру поступали раздельно) в режимах ВЧ и постоянного тока (ПТ). При скорости роста 1–5 мкм/ч выращены пленки толщиной до 10 мкм. Пленки выращивали на неподвижных подложках, установленных над мишенью на расстоянии 50–80 мм. Электрическое смещение на подложке устанавливали в пределах +5 – –15 В. В ряде экспериментов использовали дополнительную магнитную систему [4]. Образцы отжигали на воздухе при 650–750°K в течение 0,5–10 ч. Параметры процессов выращивания пленок ZnO представлены в таблице.

Таблица. Условия осаждения пленок ZnO реактивным магнетронным распылением цинка

Состав газа	Давление газа, Па	Мощность разряда, Вт	Температура подложки, К
Ar + (50–65) об.% O ₂	0,8–1,33	100–200 (ВЧ)	300–450
Ar + (35–60) об.% O ₂	0,133–0,16	800–1200 (ПТ)	500–550

Методы исследования состава и строения пленок. Строение пленок анализировали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87 и атомно-силового микроскопа (АСМ) Digital Instruments, Nanoscope 3. Фазовый состав и строение кристаллической фазы пленок определяли на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2500/PC (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Параметры решетки и размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) определяли по рентгеновским дифрактограммам. Разориентацию кристаллитов относительно оси текстуры, наклон оси текстуры относительно нормали к поверхности подложки, степень кристалличности (содержание кристаллической фазы в объеме пленки) измеряли по рентгенограммам качания. Толщину пленок определяли на интерференционном микроскопе МИИ-4 и профилографе-профилометре Alpha-Step 200.

Результаты и их обсуждение

Строение пленок. Пленки ZnO, выращенные магнетронным распылением в режимах ВЧ и ПТ, были поликристаллическими, текстурированными по $\langle 0001 \rangle$ и имели волокнистое (столбчатое) строение (рис. 1,а). Волокнистое строение скола и отсутствие следов огранки на ростовой поверхности (рис. 1 и рис. 2) указывают на нетангенциальный механизм роста пленок ZnO по направлению $\langle 0001 \rangle$, соответствующему оси симметрии 6_3 [6]. Высокая степень текстурированности характерна для пленок ZnO, полученных при содержании кислорода в газовой смеси ≥ 50 об.%. Разориентация волокон в плоскости подложки составляла $< 2,5^\circ$, поэтому, в ряде случаев формировалась ограниченная текстура, которая проявлялась в пластинчатом строении скола (рис. 1,б).

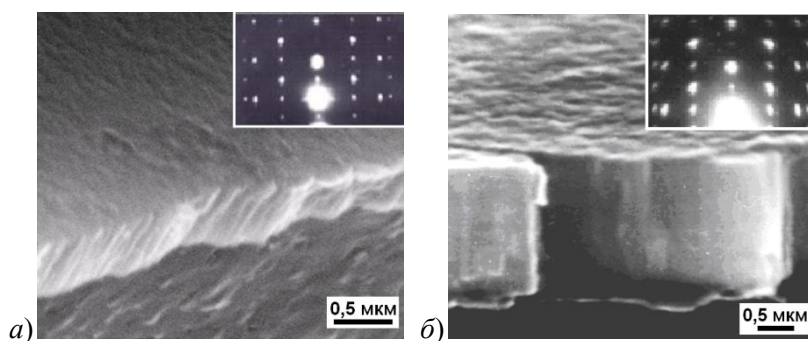


Рис. 1. РЭМ-изображение сколов пленок ZnO, выращенных на подложках из ситалла при различных условиях (на врезках – электронограммы пленок).

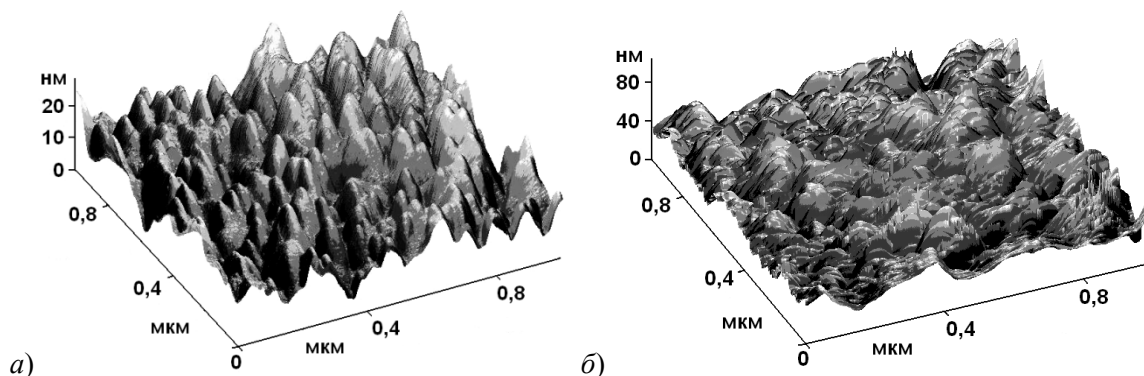


Рис. 2. АСМ-изображение ростовых поверхностей пленок ZnO, выращенных ВЧ-магнетронным распылением в газовой смеси Ar+O₂ при концентрации O₂: 50 об.% (а) и 65 об.% (б).

Рентгеновская дифрактометрия показала упорядоченное строение пленок ZnO, выращенных на подложках аморфных и поликристаллических материалов (рис. 3). При отдельных параметрах процесса выращивания, помимо кристаллитов, ориентированных по $\langle 0001 \rangle$, получали кристаллиты, ориентированные параллельно поверхности подложки плоскостями $(10 \bar{1} 1)$ и $(10 \bar{1} 3)$. Перераспределение концентрации кристаллитов, ориентированных по указанным плоскостям, варьировалось с изменением давления газа в вакуумной камере (рис. 3, кривые 3 и 4).

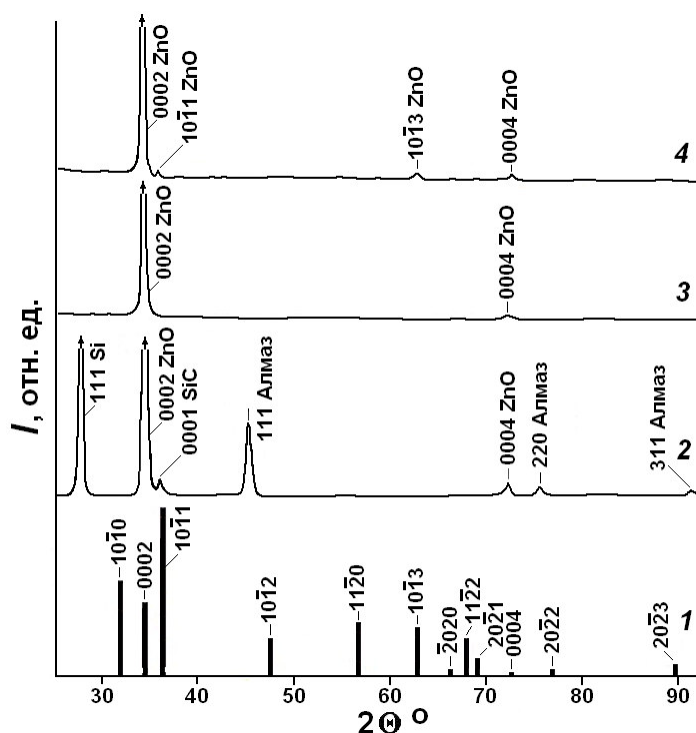


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма порошка ZnO (1) и рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO, выращенных на подложках: слоистая структура – пленка алмаза на Si{111} (2); плавленый кварц (3, 4).

Размер кристаллитов в направлении оси текстуры $\langle 0001 \rangle$ выращенных пленок ZnO составлял 7–26 нм; разориентация кристаллитов относительно оси $\langle 0001 \rangle$ – 1,5–4,5°, наклон оси текстуры относительно нормали к поверхности подложки $< 2,5^\circ$, степень кристалличности ~40–60 об.%. Параметры решетки равнялись $a=0,3261\text{--}0,3318$ нм, $c=0,5243\text{--}0,5296$ нм, что превышало на 0,2–1,6% теоретические значения.

Подача отрицательного электрического смещения на подложку при ВЧ-магнетронном распылении обеспечивает достаточный поток атомарного кислорода на подложку. Это препятствует образованию нестехиометрического Zn. У AlN, структурного аналога ZnO, положительное электрическое смещение на подложке приводит к формированию только рентгеноаморфных пленок [6]. Для неотожженных образцов характерно асимметричное размытие дифракционного максимума (0002) в сторону больших углов 2θ (рис. 4), что связано с присутствием в структуре пленок набора межплоскостных расстояний d/n (d – межплоскостное расстояние, n – порядок дифракционного максимума), меньших, чем d/n 0002 ZnO. Как правило, этому способствует высокая концентрация междоузельных собственных точечных дефектов. Упорядочению строения кристаллической фазы пленок ZnO способствует отжиг на воздухе (650–750 К) (рис. 4,а,б). Отжиг на воздухе приводит к обесцвечиванию пленок ZnO, а также уменьшению параметров решетки, на что указывает перемещение на дифрактограммах дифракционных максимумов в сторону больших брегговских углов 2θ .

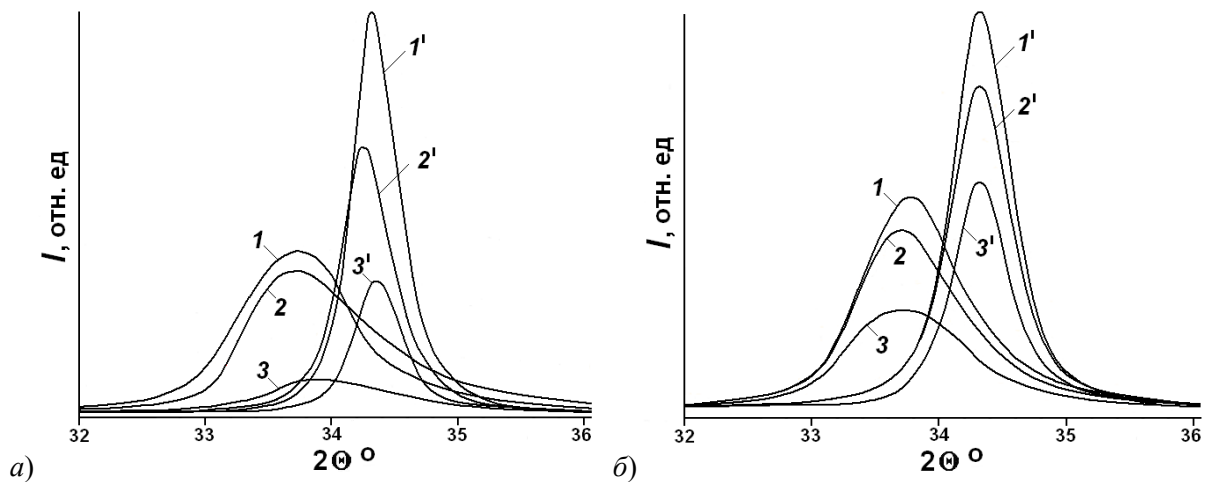


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы в области углов $2\theta=32-36^\circ$ пленок ZnO толщиной 1,5 мкм, выращенных на подложках из плавленого кварца: а) 1–3 – после получения при электрическом смещении на подложке: –10 В (1); –3 В (2); +3 В (3); 1'–3' – после отжига; б) 1–3 – после получения при различных величинах и конфигурации магнитного поля распылительной системы; 1'–3' – после отжига.

Размер кристаллитов пленок ZnO после отжига увеличивался и становился равным ~15–45 нм, а разориентация кристаллитов – 0,5–3,5°. Параметры решетки пленок после отжига становились, в зависимости от условий отжига, равными: $a=0,3248-0,3258$ нм, $c=0,5211-0,5236$ нм (теоретические значения – $a=0,3215$ нм, $c=0,5205$ нм). Подобное изменение параметров решетки пленок ZnO объясняется не внутренними напряжениями, а созданием сильно неравновесной концентрации междоузельных атомов Zn, как одного из основных типов собственных дефектов в ZnO [7]. Последнее подтверждается и изменением цветности пленок ZnO при отжиге, обусловленной электронными дефектами.

При повышенных температурах при использовании монокристаллической подложки из сапфира (Al_2O_3), ориентированного по плоскости $(01\bar{1}2)$, наблюдался эпитаксиальный рост в соответствии с ориентационным соотношением $Al_2O_3(01\bar{1}2)[0\bar{1}11]/ZnO(11\bar{2}0)[0001]$ (рис. 5,а). Дифрактограмма качания, полученная для отражения $11\bar{2}0$ пленки ZnO после отжига (750 К, 2 ч), по виду приближается к кривой качания для монокристаллов ZnO (рис. 5,б). Эпитаксиально пленки ZnO росли также на подложках: $Al_2O_3(0001)$, $Al_2O_3(21\bar{1}0)$, $SiC\{0001\}$, $Si\{100\}$, $Si\{110\}$, $Si\{111\}$, алмаз(111) и других.

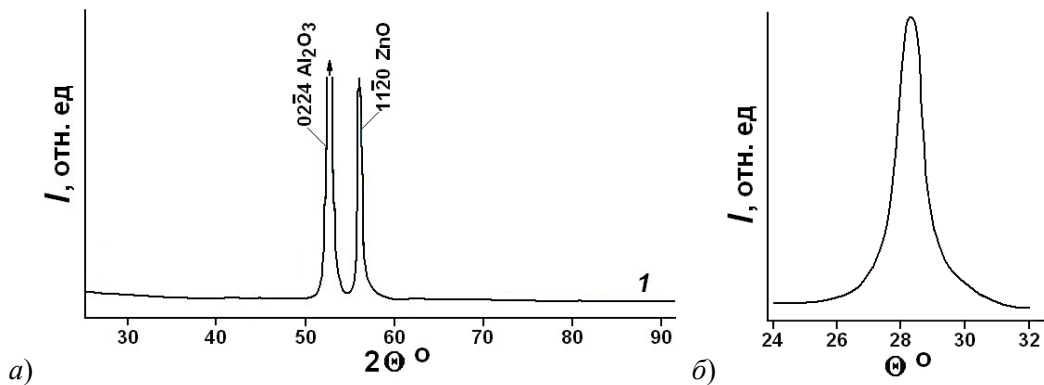


Рис. 5. а) Рентгеновская дифрактограмма пленки ZnO, выращенной на подложке $Al_2O_3(01\bar{1}2)$. б) Дифрактограмма качания отражения $11\bar{2}0$ (пленка ZnO после отжига на воздухе).

Пленки ZnO, выращенные ПТ-магнетронным распылением, имели удельное электрическое сопротивление 10^6 – 10^8 Ом·см. Для пленок ZnO толщиной 2 мкм (слоистая структура поликор/ZnO), были измерены температурные зависимости продольной проводимости $G(1/T)$ в интервале температур 600–900 К. По зависимости $G(1/T)$ определены энергии активации проводимости (E) исходных пленок ZnO ($E=0,58$ эВ) и пленок после отжига ($E_1=0,17$ эВ; при температурах < 800 К $E_2=0,70$ эВ).

Заключение

На подложках из аморфных, поликристаллических и монокристаллических материалов реактивным магнетронным распылением выращены пленки ZnO с упорядоченным строением кристаллической фазы. При определенных параметрах процесса на подложках монокристаллических материалов происходил эпитаксиальный рост. Параметры решетки пленок были выше теоретических за счет высокой неравновесной концентрации междоузельных атомов Zn. Увеличению степени кристалличности и упорядочению строения кристаллической фазы пленок ZnO способствует отжиг на воздухе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-07-00464 и 18-07-00282).

Литература

1. Santiago K.C., Mundle R., White C., Bahoura M., Pradhan A.K. Infrared metamaterial by RF magnetron sputtered ZnO/Al:ZnO multilayers // AIP Advances 8, 035011 (2018); doi: 10.1063/1.5024900.
2. Makino H., Shimizu H. Influence of crystallographic polarity on the opto-electrical properties of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering // Applied Surface Science. 2018. V. 439. P. 839–844.
3. Pang H.F., Garcia-Gancedo L., Fu Y.Q., Porro S., Gu Y-W., Luo J., Zu X-T., Placido F., Wilson J.I., Flewitt A., Milne W. Characterization of the surface acoustic wave devices based on ZnO/nanocrystalline diamond structures // Physica status solidi (a). 2013. V/ 210 № 8. P. 1575–1583.
4. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Кривченко В.А., Пащенко П.В., Суетин Н.В., Тимофеев М.А. Наноструктурированные пленки ZnO в зеркалах и датчиках УФ излучения // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 9–14.
5. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Пащенко П.В., Багдасарян С.А. Слоистые структуры алмазоподобный углерод/AlN(ZnO) в устройствах на поверхностных акустических волнах // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2004. № 1–2. С. 58–63.
6. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С. Слоистая структура на основе пленок поликластерного алмаза и AlN для устройств на поверхностных акустических волнах // Успехи современной радиоэлектроники. 2017. № 3. С. 30–38.
7. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 654 с.