

УДК 544.72.023.26

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПОЛУПОЛЯРНЫХ ПЛЕНОК (103)ZnO НА М-ПЛОСКОСТИ САПФИРА

© 2021 г. А. Э. Муслимов^{а, *}, А. М. Исмаилов^б, Ю. В. Григорьев^а, В. М. Каневский^а

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^бДагестанский государственный университет, Махачкала, 367000 Россия

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 15.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Получены и исследованы с использованием методов микроскопии и дифракции полуполярные пленки (103)ZnO на М-подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. Пленки наносили методом магнетронного осаждения. Предложен механизм формирования полуполярных пленок (103)ZnO на М-плоскости сапфира с нанорельефом, в основе которого лежит концепция минимизации свободной энергии разрастающихся гетероэпитаксиальных островков ZnO. Предложенная методика формирования полуполярных пленок (103)ZnO со структурой вюрцита может найти широкое применение в нитридных тонкопленочных технологиях.

Ключевые слова: оксид цинка, полуполярная ориентация, сапфир, дифракция, микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021110145

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые кристаллы ZnO, AlN, GaN со структурой вюрцита являются одними из основных материалов современной электроники [1, 2]. Эти соединения изоструктурные и имеют близкие параметры элементарной ячейки. Их отличительной особенностью является наличие полярной оси, совпадающей с направлением [001] [3, 4]. В процессе использования в оптоэлектронных устройствах [5] обнаружено, что полярность приводит к значительному снижению их эффективности. Как правило, для уменьшения потерь применяются полуполярные (112), (1 $\bar{1}$ 1) или неполярные (110), (1 $\bar{1}$ 0) пленки со структурой вюрцита [6]. Практика показывает [7], что с высокой воспроизводимостью можно получать пленки неполярных ориентаций на сапфире.

Для получения пленок полуполярных ориентаций типа (112), (1 $\bar{1}$ 1) используется трудоемкая методика предварительного профилирования подложек сапфира [8]. Несмотря на накопленный объем экспериментальных данных [6], практически отсутствует информация о получении и применении полуполярных пленок (103) со структурой вюрцита. Например, в [8] пленки (103)ZnO обладают высокой прозрачностью и уширенной до

3.4 эВ запрещенной зоной, что является очень важным для применения в фотонике, оптоэлектронике. Объяснить появление в пленках кристаллитов с ориентацией [103] довольно сложно, поскольку они, в основном, обнаружены в пленках, выращенных на неориентирующих подложках (стекло, окисленный кремний) [9] при низкотемпературной эпитаксии [10, 11], при значительном влиянии примесей [12] или при спонтанных изменениях механизма роста в растущей пленке [13, 14]. Указанные особенности не позволяют формировать высококачественные пленки, и зачастую вместо ориентированных эпитаксиальных пленок (103) формируется би- или поликристаллическая структура с “паразитной” ориентацией кристаллитов. Таким образом, актуальна проблема формирования качественных полупроводниковых пленок со структурой вюрцита с полуполярной ориентацией (103).

Имеются несколько возможностей улучшения качества пленок, одними из которых являются повышение температуры синтеза и применение ориентирующих подложек. Вместе с тем для коммерческой доступности различных электронных устройств требуется использование высокопроизводимых методов синтеза пленок при сохранении их высокого качества. Одним из таких мето-

дов является магнетронное распыление, которое помимо высокой скорости роста позволяет в широких пределах варьировать температуру синтеза.

Ранние работы авторов были посвящены эпитаксии ZnO на монокристаллических подложках сапфира $C(001)$ и $R(1\bar{1}2)$ с различным состоянием поверхности, включая формирование на поверхности упорядоченной террасно-ступенчатой наноструктуры [15–17]. Тем не менее даже при самых различных условиях эксперимента (температура, буферные слои, изотропная и анизотропная поверхность подложек) кристаллитов (103)ZnO на сапфире обнаружено не было. Применение подложек $A(110)$ -сапфира нецелесообразно, поскольку указанная плоскость традиционно используется для формирования высококачественных пленок ZnO базисной ориентации (001) [18]: соответствие параметров $4a(\text{ZnO}) = 1.2996$ нм, $c(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.299$ нм практически идеальное. Что касается применения сапфира $M(100)$ в эпитаксии ZnO, то для наиболее в ориентации (100)ZnO имеются значительные несоответствия параметров решетки: 75% вдоль направления [110] ZnO и 9.5% вдоль [001] ZnO [19]. По этой причине используют либо послойный механизм осаждения [20], либо буферные слои [19]. В [19] отмечено, что при отсутствии буферного слоя в растущей пленке ZnO помимо основной ориентации [100] наблюдаются кристаллиты “паразитных” ориентаций, в числе которых [103]-кристаллиты. Представляется, что применение модифицированных M -подложек сапфира позволит формировать высококачественные пленки (103)ZnO при высокой скорости роста. Под модифицированием понимаем структурно-обусловленную перестройку поверхности сапфира с образованием террасно-ступенчатого нанорельефа [21]. Ступени являются эффективными центрами стока диффундирующих по поверхности горячей подложки атомов, способствующими к зародышеобразованию на раннем этапе.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей начальных стадий зародышеобразования и роста пленок ZnO на поверхности M -сапфира с различным состоянием поверхности с использованием комплекса методов микроскопии и дифракции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложек брали сапфировые пластины диаметром 50.8 мм и толщиной 0.43 мм, разориентированные относительно M -плоскости и обработанные химико-механическим способом. Далее пластину отжигали при температуре 1100°C в атмосферных условиях с целью перестройки по-

верхности с образованием террасно-ступенчатой наноструктуры. Далее на поверхность M -сапфира наносили пленки ZnO с использованием автоматизированного магнетронного комплекса “ВАТТ АМК-МИ” (ООО “ФерриВатт”, Казань). Перед каждым распылением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления $\sim 9 \times 10^{-5}$ Па. Нагрев подложки до 650°C осуществляли с помощью резистивного нагревателя (нихрома). Были получены образцы пленок ZnO со следующими толщинами: тип I – 50 нм, тип II – 1.1 мкм. Исследования методом зондовой микроскопии проводили в атомно-силовом микроскопе (АСМ) NtegraAura (НТ-МДТ). Применяли полуконтактные режимы топографии и рассогласования. Детали кристаллического строения образцов изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения с использованием микроскопов Titan 80-300 и Osiris (FEI, USA) при ускоряющем напряжении 300 и 200 кВ соответственно. Структуру и ориентацию пленок исследовали методом дифракции быстрых электронов и рентгеновской дифракции. Исследования методом дифракции быстрых электронов проводили в геометрии на отражение (электронограф ЭМР 100, $U = 70$ кВ). Дифрактограммы снимали на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга–Брентано.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рельеф поверхности подложек сапфира после полировки обычно изотропный, однако при прецизионной обработке, когда среднеквадратичная шероховатость уменьшается до нескольких ангстрем, может формироваться рельеф поверхности с явными признаками анизотропии (рис. 1а). Данный эффект является структурно-обусловленным, а наблюдаемый на рис. 1а этап характеризуется как первичное зарождение террасно-ступенчатой наноструктуры. В процессе высокотемпературной обработки в атмосферных условиях ступени ограняются с образованием атомно-гладких террас (рис. 1б). Заметим, что террасно-ступенчатая наноструктура поверхности M -сапфира после термообработки отличается значительной неоднородностью ступеней, что не наблюдалось ранее для других ориентаций.

На рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности пленок ZnO толщиной порядка 50 нм (тип I) после нанесения на подложки M -сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой. Для обнаружения мелких деталей рельефа, которые важны при исследовании ранних стадий зароды-

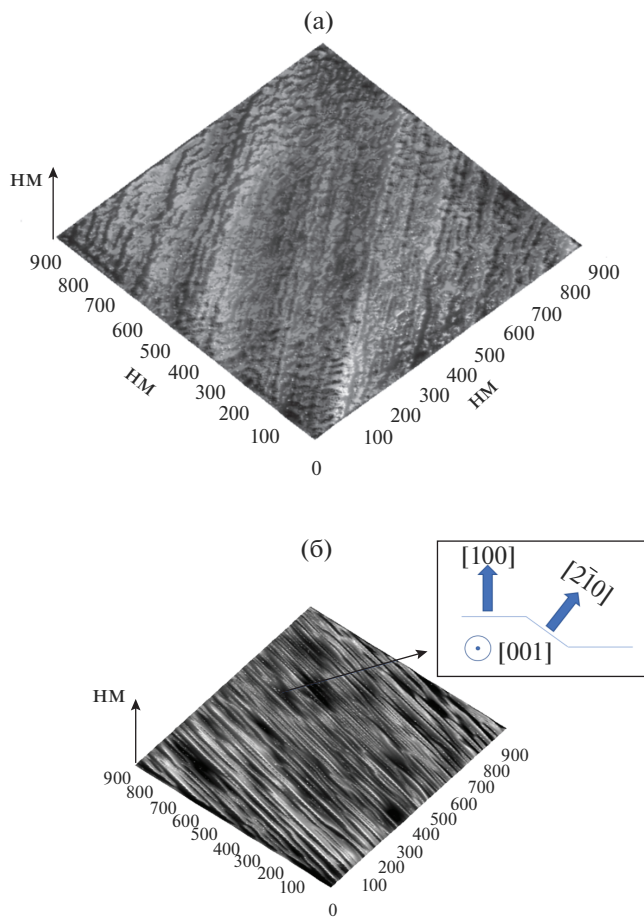


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности *M*-сапфира: а — после химико-механической; б — после термообработки при температуре 1100°C. На вставке — профиль-схема отдельной ступени.

шеобразования, использовался полуконтактный режим рассогласования. Этот режим позволял на фоне макрорельефа отображать с большим контрастом резкие изменения, связанные с прохождением зонда по поверхности отдельных частиц ZnO. Можно заметить, что на поверхности *M*-сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой формируется сплошной слой частиц ZnO с явными признаками огранки (рис. 2). Частицы ориентированы относительно поверхности подложки и относительно друг друга. Данные дифракции быстрых электронов (рис. 2) и рентгеновской дифракции (рис. 3) подтверждают кристалличность осадка ZnO. Вытянутые в направлении нормали к плоскости подложки рефлексы на картине дифракции быстрых электронов (рис. 2) свидетельствуют о сравнительной гладкости пленки ZnO на ранних этапах роста. По данным рентгеновской дифракции в пленке ZnO (рис. 3, тип I) преобла-

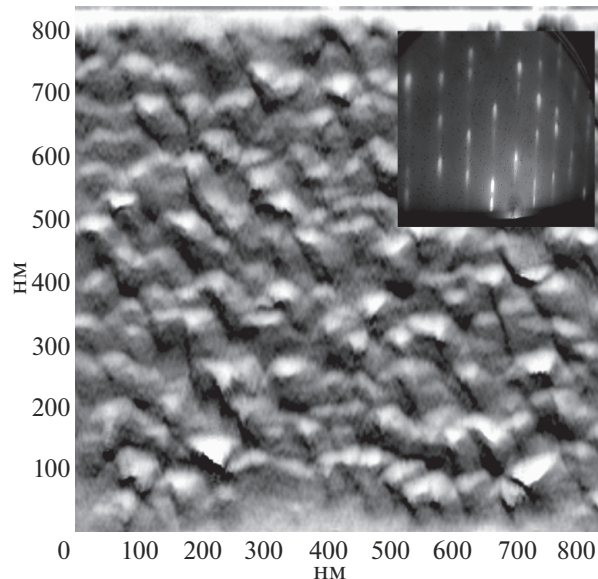


Рис. 2. АСМ-изображение (режим рассогласования) пленки ZnO (тип I, толщина 50 нм) на поверхности *M*-сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой. На вставке — картина дифракции быстрых электронов для пленки ZnO (тип I).

дают кристаллиты с ориентацией [103]. Уширенная полоса в области малых углов свидетельствует также о слабо сформировавшихся кристаллитах ZnO “паразитных” ориентаций [010], [002], [101]. При увеличении толщины до 1.1 мкм (рис. 4) формируется сплошная эпитаксиальная пленка с осью [103] ZnO, ориентированной нормально к подложке (рис. 3, тип II). По данным дифракции быстрых электронов (рис. 5) пленка ориентирована и в азимутальной плоскости. Снижение интенсивности широкой полосы в области малых углов (рис. 3, тип II) свидетельствует о значительном подавлении роста [010], [002], [101]-кристаллитов ZnO за счет разрастания [103]-кристаллитов ZnO. Обращает на себя внимание периодическая наноструктура поверхности (рис. 5), усредненный период которой многократно превышает период террасно-ступенчатой наноструктуры поверхности подложки *M*-сапфира. Здесь, видимо, имеет место существенное снижение корреляции рельефа в системе пленка—подложка с увеличением толщины пленки и разрастанием кристаллитов.

Рост пленки в соответствии с классической моделью начинается с этапа зародышеобразования. Преимущественно центрами зародышеобразования являются заряженные точечные и линейные дефекты на поверхности подложки. Ребра ступеней относятся к таким дефектам и служат эффективным стоком для диффундирующих по

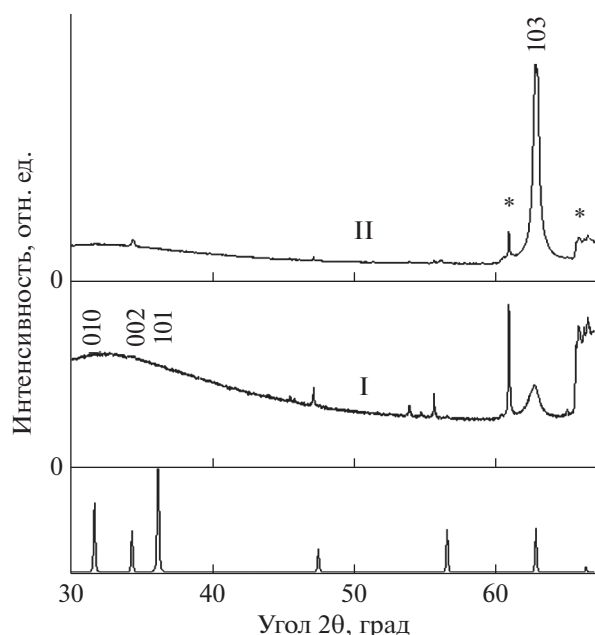


Рис. 3. Данные рентгеновской дифракции для пленок ZnO типа I (толщина 50 нм) и типа II (толщина 1.1 мкм) на поверхности *M*-сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой. База данных ICSD(PDF-2). Звездочкой обозначены рефлексы подложки.

поверхности адатомов. Движущей силой этого процесса может быть электромиграция [22]. Если адатом имеет эффективный заряд q_{eff} , выраженный в единицах заряда электрона, а локализованный на ступени заряд создает электрическое поле E , то на адатом будет действовать сила электромиграции $F = q_{\text{eff}}eE$, где e – заряд электрона. В результате формируются первичные зародыши, которые в дальнейшем будут разрастаться в крупные островки с различной ориентацией. Наиболее интенсивно будут разрастаться островки с наименьшей полной свободной энергией на единицу объема трехмерного гетероэпитаксиального островка [23]. Основной вклад в полную свободную энергию островка на начальном этапе дает энергия напряженной границы раздела. В соответствии с кристаллической структурой сапфира при данной разориентации ступени на *M*-плоскости ограничиваются плоскостями семейств $\{100\}$ и $\{2\bar{1}0\}$ (рис. 1б). В процессе осаждения ZnO, как было отмечено выше, при условии $A(2\bar{1}0)\text{ZnO}||C(001)\text{Al}_2\text{O}_3$ соответствие параметров в системе “растущий слой–подложка” близко к идеальному. Среди различно ориентированных островков ZnO наименьшей полной свободной энергией будут обладать именно островки с ориентацией (001). Более детально была исследована граница раздела образ-

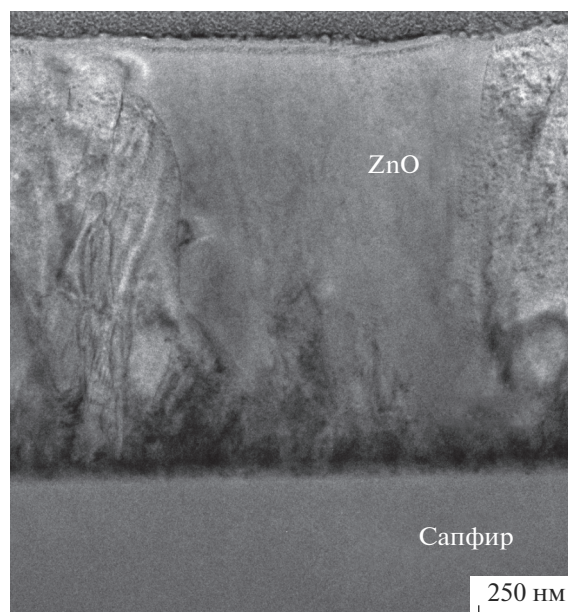


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного среза пленки ZnO (тип II) на поверхности *M*-сапфира.

ца типа II (рис. 6) с использованием высокоразрешающих методов микроскопии. Из полученных данных следует, что оптимальными центрами гетероэпитаксиального разрастания первичных островков ZnO могут быть торцы ступеней на поверхности *M*-сапфира, образованные семейством плоскостей $\{2\bar{1}0\}$. Известно, что *M*-плоскость в сапфире отклонена на 30° от *A*-плоскости. Это проявляется в процессах роста ZnO на поверхности *M*-сапфира [24]: наблюдались отклоненные на 30° от нормали к поверхности *M*-сапфира висеры $[001]\text{ZnO}$. С другой стороны, угол между плоскостями (001) и (103) в ZnO порядка 30° , и для образца типа II имеет место следующее соотношение (рис. 6): $[100]\text{Al}_2\text{O}_3||[103]\text{ZnO}$. По всей видимости, с высокой неоднородностью упорядоченной наноструктуры поверхности *M*-сапфира связано значительное уширение пика 103 ZnO (рис. 3, тип II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена методика формирования полуполярных пленок (103)ZnO на *M*-подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. С использованием методов микроскопии и дифракции показано, что на начальных стадиях роста имеют место кристаллиты “паразитных” ориентаций, которые по мере увеличения толщины пленки ZnO подавляются кристаллитами основной ориентации. Предложен механизм зарож-

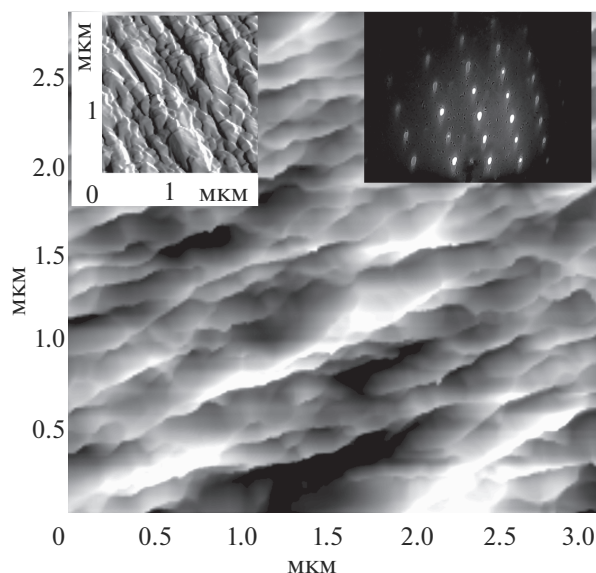


Рис. 5. АСМ-изображение (режим топографии) поверхности пленки ZnO (тип II) на *M*-сапфире. На вставках: АСМ-изображение (режим рассогласования) поверхности пленки, картина дифракции быстрых электронов.

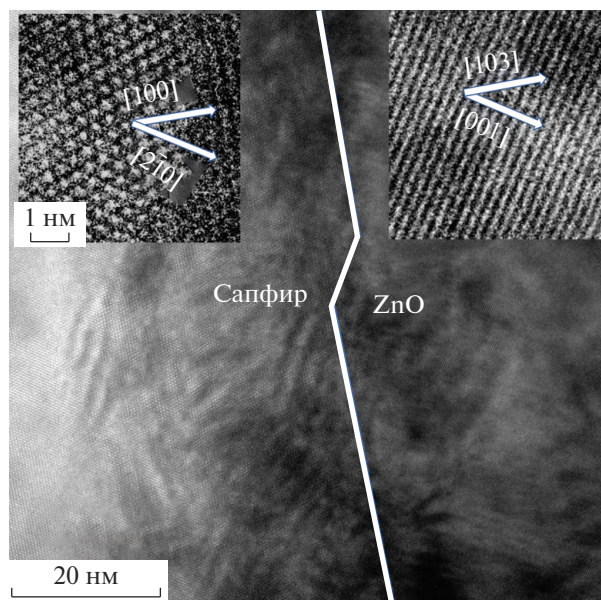


Рис. 6. ПЭМ-изображение поперечного среза пленки ZnO (тип II) на *M*-сапфире. Линией обозначена граница раздела. На вставках — участки пленки ZnO и *M*-сапфира с атомарным разрешением.

дения и дальнейшего разрастания первичных гетероэпитаксиальных островков (103)ZnO на *M*-плоскости сапфира, основанный на концепции минимизации свободной энергии. Продемонстрированная в работе методика формирования полупо-

лярной пленки (103)ZnO может найти применение в нитридных тонкопленочных технологиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui J., Sun A., Reshichkov M., Yun F., Baski A., Morkoc H. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. V. 5. P. 7.
2. Hsu Y.P., Chang S.J., Su Y.K., Sheu J.K., Lee C.T., Wen T.C., Wu L.W., Kuo C.H., Chang C.S., Shei S.C. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 261. P. 466.
3. Akiyama M. // Thin Solid Films. 1999. V. 350. № 1. P. 85.
4. Smith A.R., Feenstra R.M., Greve D.W., Shin M.-S., Skowronski M., Neugebauer J., Northrup J.E. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72(17). P. 2114.
5. Bernardini F., Fiorentini V. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 9427.
6. Zúñiga-Pérez J., Consonni V., Lympirakis L., Kong X., Trampert A., Fernández-Garrido S., Brandt O., Renévier H., Keller S., Hestroffer K. // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3(4). P. 041303.
7. Xie J.Q., Dong J.W., Osinsky A., Chow P.P., Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., Dong X.Y., Adelmann C., Palmström C.J. // MRS Proc. Library. 2005. V. 891. P. 1001.
8. Scholz F. // Semicond. Sci. Technol. 2012. V. 27. P. 024002.
9. Taabouche A., Bouabellou A., Kermiche F., Hanini F., Menakh F., Bouachiba S., Amara S. // Adv. Mater. Phys. Chem. 2013. V. 03(04). P. 209.
10. Balakrishnan G., Sinha V., Peethala Y.P., Kumar M., Nimal R., Hussain J., Batoo K., Emad H. // Mater. Sci.-Poland. 2020. V. 38. P. 17.
11. Kizir S., Haider A., Biyikli N. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2016. V. 34(4). P. 041511.
12. Lan W., Liu X.Q., Huang C.M., Tang G.M., Yang Y., Wang Y.Y. // Acta Phys. Sin.-Ch. Ed. 2006. V. 55. P. 748.
13. Wang Y., Li X., Jiang G., Liu W., Zhu Ch. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2013. V. 24(10). P. 3764.
14. Cosme I., Vázquez-y-Parraguirre S., Malik O., Mansurova S., Carlos N., Tavira-Fuentes A., Ramírez G., Kudriavtsev A. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 372. P. 442.
15. Muslimov A.E., Ismailov A.M., Babaev V.A., Kanevsky V.M. // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. P. 806.
16. Vlasov V.P., Butashin A.V., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Lee L.E., Rakova E.V., Babaev V.A., Ismailov A.M. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 422.
17. Butashin A.V., Kanevskii V.M., Muslimov A.E., Rakova E.V., Mikhailov V.I., Babaev V.A., Ismailov A.M., Rabadonov M.Kh. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 418.

18. Xie Y., Madel M., Zoberbier T., Reiser A., Jie W., Neuschl B., Biskupek J., Kaiser U., Feneberg M., Thonke K. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100(18). P. 182101.
19. Lin B.H., Liu W.-R., Lin C.Y., Hsu S.T., Yang S., Kuo C.C., Hsu C.H., Hsieh W.F., Chien F.S.S., Chang C.S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4(10). P. 5333.
20. Chen C., Wang T., Wu H., Zheng H., Wang J., Xu Y., Liu Ch. // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 100.
21. Muslimov A.E., Asadchikov V.E., Butashin A.V., Vlasov V.P., Deryabin A.N., Roshchin B.S., Sul'yanov S.N., Kanevsky V.M. // *Crystallogr. Rep.* 2016. V. 61. P. 730.
22. Stoyanov S. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. P. L659.
23. Shchukin V.A., Bimberg D. // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. P. 1125.
24. Ng H.T., Chen B., Li J., Han J., Meyyappan M., Wu J., Li S.X., Haller E.E. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82(13). P. 2023.

Epitaxial Growth of Semipolar (103)ZnO Films on the *M*-Plane of Sapphire

A. E. Muslimov^{1,*}, A. M. Ismailov², Yu. V. Grigoriev¹, and V. M. Kanevsky¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

²*Dagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia*

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Semipolar (103)ZnO films on *M*-substrates of sapphire with a terrace-step nanostructure of the surface were obtained and investigated using microscopy and diffraction methods. The productive method of magnetron deposition was used. A mechanism was proposed for the formation of a semi-polar (103)ZnO film on the *M*-plane of sapphire, based on the principle of minimizing the free energy of expanding heteroepitaxial ZnO islands. The proposed technique for the formation of semipolar (103)ZnO films with a wurtzite structure can find wide application in nitride thin-film technologies.

Keywords: zinc oxide, semipolar orientation, sapphire, diffraction, microscopy.