

УДК 621.793.182; 548.5; 538.975

PACS: 81.15.Cd; 68.70.+w

Формирование нитевидных кристаллов оксида цинка на подложках сапфира, помещенных на мишень при «горячем» распылении

А. М. Исмаилов, С. Л. Гамматаев, А. Ш. Асваров, К. М. Гираев, И. Ш. Алиев, М. Х. Рабаданов

В данной работе приведены результаты по осаждению и исследованию конденсата оксида цинка на монокристаллических подложках сапфира базисной ориентации, помещаемых на поверхность «горячей» мишени ZnO и на водоохлаждаемое основание магнетрона вблизи мишени (метод магнетронного распыления на постоянном токе). На подложках, расположенных на краю «горячей» мишени, формируется плотный массив нитевидных кристаллов (НК) ZnO, ориентированных перпендикулярно подложке. Конденсат ZnO на подложках, помещенных на магнетрон, представляет собой сплошную пленку с хорошо развитой поверхностью, по структурному совершенству заметно уступающей массиву НК ZnO. Данные факторы могут служить стимулом для дальнейшего изучения процессов формирования НК ZnO (без катализатора) на различных подложках, помещенных на поверхность «горячей» мишени ZnO в областях вне зоны эрозии мишени при изменении технологических параметров (состав рабочего газа и его давление, мощность и др.) в широких пределах. При масштабировании процесса распыления «горячих» мишеней станет возможным получение НК ZnO на подложках большей площади (десятки квадратных сантиметров), что важно для практических применений.

Ключевые слова: оксид цинка, распыление «горячей» мишени, нитевидные кристаллы оксида цинка, морфология поверхности, структурное совершенство.

Введение

Оксид цинка ZnO – широкозонный полупроводниковый материал с уникальным сочетанием физико-химических свойств. Поэтому кристаллы, тонкие пленки ZnO и приборные структуры на их основе до настоящего времени являются объектами многочисленных исследований научного и прикладного значения. В последнее время в связи с развитием нанотехнологий наблюдается повышенный интерес к низкоразмерным структурам

оксида цинка (нитевидные кристаллы, нанодиски, наносферы, нанотрубки, тетраподы и др.), на основе которых могут быть изготовлены приборы и устройства с улучшенными характеристиками [1]. Например, изготовлены и исследованы лабораторные образцы структур на основе как массива нитевидных кристаллов (НК) [2, 3], так и одиночного НК оксида цинка [4–6].

Для формирования (синтеза) НК оксида цинка используется большое количество методик, а именно: метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием [7] и без использования [8, 9] катализатора, импульсное лазерное осаждение (PLD) [9], рост из растворов [10], гидротермальный метод [11], метод магнетронного распыления [12, 13] и др.

В последнее время возможности метода магнетронного распыления значительно расширяются в связи с развитием импульсного магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS) и распыления «горячих» мишеней. Работы в этом направлении, в основном, посвящены распылению одноэлементных металлических мишеней (Cu, Ti, Ni, Al, Cr и др.) [14], включая распыление жидкофазных мишеней [15, 16]. В этом случае конструкция распылительной системы не предполагает охлаждения мишени, в результате чего достигается существенное увеличение скорости роста по-

Исмаилов Абубакар Магомедович¹, доцент, к.ф.-м.н.
Гамматаев Саид Лиматуллаевич¹, инженер-исследователь.
Асваров Абил Шамсудинович², ведущий научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Гираев Камал Магомедович¹, доцент, к.ф.-м.н.
Алиев Иса Шамсудинович¹, доцент, к.ф.-м.н.
Рабаданов Муртазали Хулатаевич¹, профессор, д.ф.-м.н.

¹ Дагестанский государственный университет.
Россия, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала,
ул. Гаджиева, 43-а.

Тел. 8 (722) 68-23-26. E-mail: egdada@mail.ru

² Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского
научного центра РАН.

Россия, 367003, Республика Дагестан, г. Махачкала,
ул. Ярагского 94.

Статья поступила в редакцию 26 мая 2017 г.

© Исмаилов А. М., Гамматаев С. Л., Асваров А. Ш.,
Гираев К. М., Алиев И. Ш., Рабаданов М. Х., 2017

крытий благодаря тому, что поток осаждаемого вещества формируется не только за счет распыленных частиц, но и в результате испарения разогретой мишени. Отметим, что получение пленок оксидов, нитридов, оксинитридов осуществляется реактивным распылением «горячих» металлических мишеней в среде соответствующих газов [17].

По нашим данным, в литературе отсутствуют работы, посвященные распылению «горячих» керамических мишеней (из оксидов, нитридов и др.). Это связано с тем, что в условиях интенсивного распыления, проводимого в целях увеличения скорости роста пленок, приповерхностная область мишени нагревается из-за ее плохой теплопроводности, несмотря на то, что она припаяна к водоохлаждаемому основанию магнетрона. В этих условиях поверхность мишени существенно модифицируется, т. е. образуются наросты (холмики, конусы, пирамиды). Они разрушаются микродугой, вследствие чего, наряду с атомарной составляющей, в потоке могут присутствовать нано- и микрочастицы, являющиеся причиной ухудшения качества пленок. Это есть известная и до сих пор нерешенная проблема в промышленной технологии получения прозрачных проводящих пленок ИТО ($\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$) [18].

Ранее мы сообщали [19] об образовании кристаллических структур в условиях «горячего» распыления мишени ZnO (метод магнетронного распыления на постоянном токе) на поверхности самой мишени вне зоны эрозии (центр и край мишени). Данная работа посвящена исследованию конденсата оксида цинка, осаждаемого на подложки сапфира, помещенные на край поверхности «горячей» распыляемой мишени ZnO и на водоохлаждаемое основание магнетрона вблизи мишени.

Эксперимент

Работа выполнялась на автоматизированном магнетронном комплексе «ВАТТ АМК-МИ» (ООО «ФерриВатт», Казань) в условиях «сухого» вакуума (спиральный форвакуумный насос Anest Iwata ISP-500C, Япония; криогенный высоковакуумный насос Cryogenics CryoTorr 8, США). Вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. Давление рабочего газа (кислород) регулировалось с помощью прибора РРГ-10 (ООО «Элточприбор», Россия) и измерялось широкодиапазонным вакууметром TELEVAC CC-10 (США).

В магнетронной распылительной системе (МРС) использовался классический вариант круглого планарного магнетрона. Мишень представляла собой спеченный керамический диск ZnO (мар-

ки ОСЧ) диаметром 40 мм и толщиной 3 мм. Давление рабочего газа (кислород) $\sim 5 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., плотность тока на мишень 20–120 мА/см². Подложки из сапфира ориентации (0001) с размерами $\sim 3 \times 3$ мм помещали на край мишени (образец 1) и на водоохлаждаемое основание магнетрона на расстоянии 3 мм от края мишени (образец 2), что продемонстрировано на рис. 1.

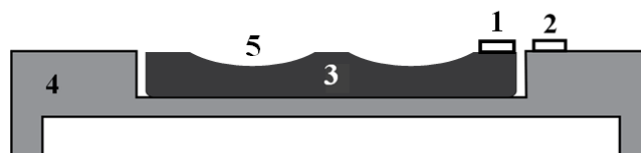


Рис. 1. Расположение подложек в магнетронной распылительной системе (МРС): 1 – подложка на краю мишени (образец 1), 2 – подложка на магнетроне (образец 2), 3 – мишень ZnO, 4 – водоохлаждаемое основание магнетрона, 5 – зона эрозии.

Исследования по микроморфологии поверхности образцов проводились на растровом электронном микроскопе SEM Leo-1450 в режиме вторичных электронов. Рентгеноструктурные исследования проводились с помощью дифрактометра Empyrean PANalytical.

Результаты и их обсуждение

Как известно, плотность потока вещества на подложку и ее температура являются основными параметрами, определяющими структурные особенности и свойства конденсата в процессах кристаллизации. Поэтому показанное на рис. 1 расположение подложек 1 и 2 в МРС дало возможность для сравнения структурного совершенства и свойств осадка ZnO, формируемого в достаточно сильно различающихся условиях. В начале процесса распыления температуры подложек 1 и 2 одинаковы и равны комнатным. Распыление началось с плотности разрядного тока 20 мА/см² с постепенным ее увеличением до 120 мА/см², причем выход в режим «горячего» распыления занимало около 40–50 минут. При плотности тока 120 мА/см² температура мишени доходила до 1000 °С. Следовательно, температура подложки 1, лежащей на мишени, росла в ходе распыления вместе с температурой мишени, а температура подложки 2 оставалась постоянной. Поэтому можно полагать, что стадия зарождения первых слоев ZnO на подложках 1 и 2 протекает в одинаковых условиях, а переходная (стадия роста–зарождения) и конечная (стадия роста) стадии протекают в сильно отличающихся условиях.

На рис. 2 и 3 приведены микрофотографии поверхности осадка и её дифрактограммы (рентгенограммы) для образцов 1 и 2 соответственно.

Видно, что на подложке 1 (рис. 2) сформировались одномерные структуры (НК) ZnO шестигранной формы, расположенные перпендикулярно подложке. А на подложке 2 (рис. 3) конденсат ZnO сформирован из бесформенных и беспорядочно расположенных кристаллических образований.

Сопоставительный анализ дифрактограмм показывает, что кристалличность образца 1 заметно выше, чем у образца 2. Образец 1 имеет более интенсивные рефлексы фазы ZnO. Отмечается преимущественная ориентация оси *c* кристаллитов по нормали к поверхности подложки, и она выше, чем для образца 2. Появление в дифрактограмме образца 2 достаточно интенсивного рефлекса (103)

свидетельствует о том, что ориентация оси *c* значительной доли кристаллитов ZnO в образце имеет наклонную ориентацию, что коррелирует с данными электронной микроскопии.

В таблице обобщены данные по угловому положению, интенсивности доминирующего рефлекса (002) и его ширине на половине высоты. Одновременно в таблице приведены данные оценки размера кристаллитов, выполненные с использованием формулы Селякова-Шеррера.

Следует также отметить, что интенсивность рефлекса от монокристаллической подложки примерно одинакова в обоих случаях, что свидетельствует о примерно одинаковой толщине осадка.

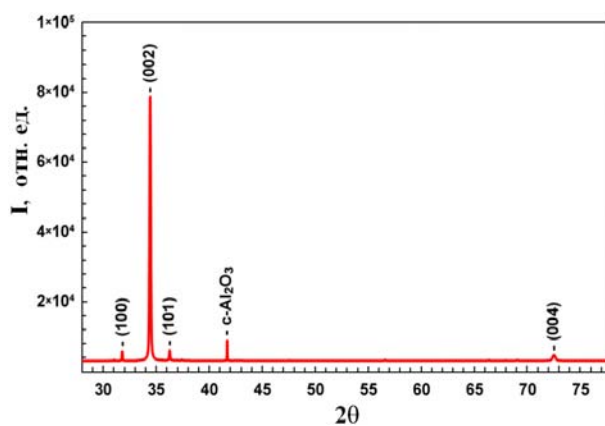
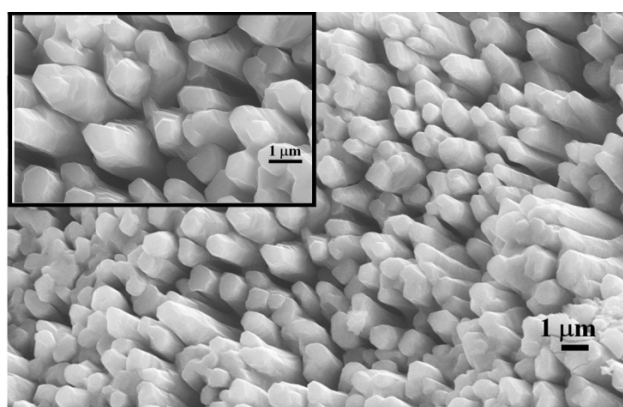


Рис. 2. Морфология поверхности образца 1 и ее рентгенограмма.

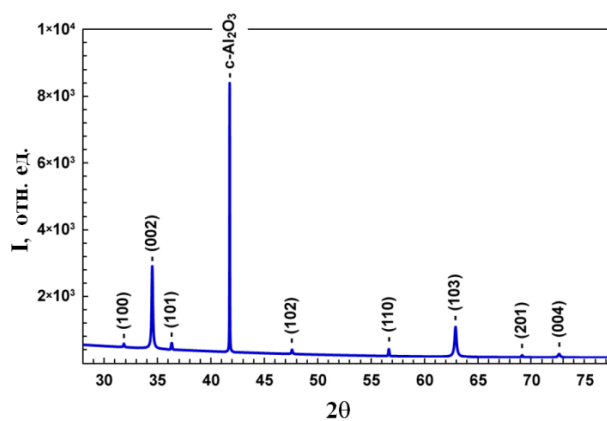
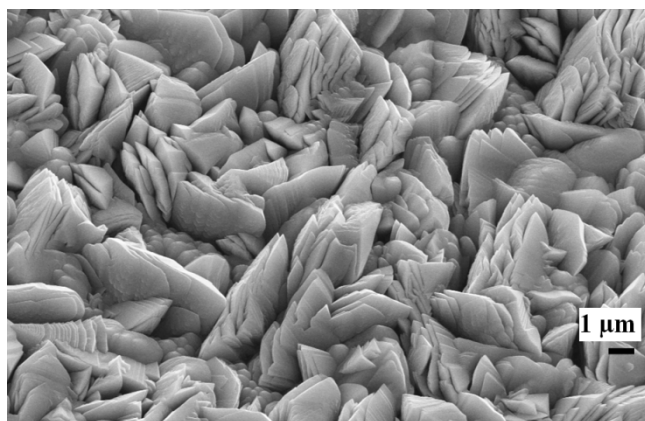


Рис. 3. Морфология поверхности образца 2 и ее рентгенограмма.

Таблица

Данные по положению 2θ , интенсивности I , ширине на половине высоты β рефлекса (002) и средний размер кристаллитов ZnO

Образец	2θ , градусы	I , отн. ед.	β , градусы	Средний размер кристаллитов ZnO, нм
1	34,439	79000	0,123	114,7
2	34,494	3000	0,133	81,4

Наблюдаемое разное структурное совершенство образцов 1 и 2 связано с удаленностью подложки 2 от зоны источника эмиссии вещества (зоны эрозии) по сравнению с подложкой 1 и большой разницей их температур, что и приводит к существенному отличию процессов кристаллообразования оксида цинка на них.

В случае распыления «горячих» керамических мишеней эмиссию частиц с ее поверхности нельзя рассматривать как простую комбинации двух механизмов эрозии катода, т. е. распыления и испарения, как это имеет место при распылении «горячих» металлических мишеней [14–16]. Здесь к процессам каскадного распыления, характерным для распыления охлаждаемых мишеней, при распылении «горячих» мишеней добавляются взаимосвязанные процессы радиационно-ускоренной диффузии атомов по их поверхности и сублимации [19]. В результате поверхность мишени сильно модифицируется и становится способной эмитировать целый набор частиц, сильно различающихся по массе, включая частицы микрометрового размера. Такой поток частиц направлен от мишени, и можно ожидать, что на подложки, расположенные на поверхности мишени, он не попадает. Мы полагаем, что основной поток вещества для кристаллизации на эти подложки поступает преимущественно за счет сублимации из зоны эрозии и последующей диффузии по поверхности. А в случае больших давлений ($P > 5 \times 10^{-2}$ мм рт.ст.) к указанному потоку добавляется дополнительная составляющая, связанная с возвращением обратно на мишень первично распыленных атомов по механизму обратной диффузии и обратного рассеяния [19]. Поэтому, помимо прочего влияния на технологический процесс, давление рабочего газа можно рассматривать и в качестве дополнительного параметра, регулирующего плотность потока вещества на подложки.

Заключение

В работе осуществлено получение плотного массива НК ZnO без использования катализатора на подложках сапфира базисной ориентации, помещенных на «горячую» мишень ZnO, методом магнетронного распыления на постоянном токе. Заметим, что проведение процесса распыления «горячей» керамической мишени ZnO и размещение подложек на ее поверхности с целью осаждения НК ZnO выполнены впервые. Магнетронные распылительные системы – легко масштабируемая технология (подразумевающая переход на протяженные мишени больших размеров), что позволит использовать для осаждения НК ZnO подложки больших размеров (с площадью несколько десятков см²). Используя технику передачи механиче-

ских движений в вакуумную систему, можно осуществить поднесение предварительно нагретой до соответствующей температуры подложки к мишени к моменту ее выхода в режим «горячего» распыления.

Предстоит еще выполнить серию экспериментов с использованием подложек различной природы, ориентации, степенью поверхностной модификации и регулированием технологических параметров (состав рабочего газа и его давление, мощность и др.) в широких пределах. Считаем, что продолжение работы в этом направлении имеет хорошие перспективы как с научной, так и с практической точки зрения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-02-00227, РФФИ № 16-07-00503.

ЛИТЕРАТУРА

1. Magnus Willander. Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications. – CRC Press, 2014.
2. Caofeng P., Lin D., Guang Z., Simiao N., Ruomeng Y., Qing Y., Ying L., Zhong W. // Nature Photonics. 2013. Vol. 10. P. 1038.
3. Dechao Y., Yu Q., Qingyu J., Zhaoshuai G., Wenbin S., Jin X., Yang Z., Qiuxia F., Xiaoling S. // Appl. Phys. Lett. 2017. Vol. 110. P. 063901.
4. Haolei Q., Yewu W., Yanjun F., Lin G., Ren L., Jian S. // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 164308.
5. Shasti M., Dariani R. S. // J. Appl. Phys. 2017. Vol. 121. P. 064503.
6. Youfan H., Benjamin K., Yuanjie S., Simiao N., Ying L., Zhong W. // Nano Lett. 2013. No. 13. P. 5026.
7. Huang M. H., Wu Y., Feick H., Tran N., Weber E., Yang P. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 113.
8. Редькин А. Н., Рыжова М. В., Якимов Е. Е., Грузинцев А. Н. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 2. С. 216.
9. Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Peres M., Monteiro T., Correia M.R., Sobolev N. A. // ЖТФ. 2009. Т.79. № 11. С. 45.
10. Sheng X., Zhong W. // Nano Res. 2011. Vol. 10. P. 1227.
11. Sunandan B., Joydeep D. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. P. 013001.
12. Anil Kumar G., Ramana Reddy M. V., Katta Narasimha Reddy. // Res. J. Physical Sci. 2013. Vol. 1. No. 6. P. 17.
13. In June Kim, In Soo Kim, Sang Kyun Kim, Se Young Choi // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. Vol. 48. P. 08HJ03.
14. Sidelev D. V., Bleykher G. A., Krivobokov V. P., Koishybayeva Z. // Surface & Coatings Technology. 2016. Vol. 308. P. 168.
15. Тумаркин А. В., Ходаченко Г. В., Казиев А. В., Щелканов И. А., Степанова Т. В. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 3. С. 276.
16. Bleykher G. A., Krivobokov V. P., Yurjeva A. V., Sadykova I. // Vacuum. 2016. Vol. 11. P. 124.
17. Lapshin A. E., Levitskii V. S., Shapovalov V. I., Komlev A. E., Shutova E. S., Myl'nikov I. L., Komlev A. A. // Glass Physics and Chemistry. 2016. Vol. 42. No. 4. P. 359.
18. Omata T., Kita M., Okada H., Otsuka-Yao-Matsuo S. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 503. P. 22.
19. Исмаилов А. М., Гамматаев С. Л., Рабаданов М. Р., Алиев И. Ш., Эмирасланова Л. Л. // Прикладная физика. 2016. № 3. С. 33.

Formation of filamentary zinc oxide crystals on sapphire substrates placed on the target during hot sputtering

*A. M. Ismailov¹, S. L. Gammataev¹, A. Sh. Asvarov², K. M. Giraev¹,
I. Sh. Aliev¹, and M. Xh. Rabadanov¹*

¹Dagestan State University
43-a Gadzhiyev str., Makhachkala, 367000, Russia
E-mail: egdada@mail.ru

²Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Science
94 Yaragskogo str., Makhachkala, 367003, Russia

Received May 26, 2017

Results on a deposition of ZnO by dc-magnetron sputtering on (0001)-sapphire substrates placed on the surface of a "hot" ZnO target and on the water-cooled magnetron base near the target are shown. Formation of a well-oriented ZnO whiskers array on the substrate placed on the "hot" target was found. In the same time, in the case of growth on a substrate placed on the water-cooled magnetron base plate next to the sputtered target, formation of a continuous ZnO film with a well developed surface was observed. The crystal perfection of this film was worse than that of the whisker array grown on the substrate placed directly on the target. The sample grown on the surface of the "hot" target had a narrower and less wide band compared to the sample grown next to the target. The obtained results can serve as stimulus for further study of the processes of the uncatalyst formation of the well-oriented ZnO whiskers array on various substrates placed on the surface of a "hot" ZnO target near the target erosion zone with wide variations of technological parameters (working gas composition and pressure, power, etc.) and possible scaling of the process (up to tens of cm²).

Keywords: zinc oxide, «hot» target sputtering, zinc oxide whiskers, surface morphology, structural perfection.

REFERENCES

1. Magnus Willander, *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications* (CRC Press, 2014).
2. P. Caofeng, D. Lin, Z. Guang, N. Simiao, Y. Ruomeng, Y. Qing, L. Ying, and W. Zhong, *Nature Photonics*, **10**, 1038 (2013).
3. Y. Dechao, Q. Yu, J. Qingyu, G. Zhaoshuai, S. Wenbin, X. Jin, Z. Yang, F. Qiuxia, and S. Xiaoling, *Appl. Phys. Lett*, **110**, 063901 (2017).
4. Q. Haolei, W. Yewu, F. Yanjun, G. Lin, L. Ren, and S. Jian, *J. Appl. Phys*, **117**, 164308 (2015).
5. M. Shasti, and R. S. Dariani, *J. Appl. Phys*, **121**, 064503 (2017).
6. H. Youfan, K. Benjamin, S. Yuanjie, N. Simiao, L. Ying, and W. Zhong, *Nano Lett*, **13**, 5026 (2013).
7. M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113 (2001).
8. A.N. Redkin, M.V. Rizhova, E.E. Yakimov, A.N. Gruzintsev, *Semiconductors* **47** (2), 216 (2013).
9. V.E. Kajdashev, E.M. Kajdashev, M. Peres, T. Monteiro, M.R. Correia, and N.A. Sobolev, *Tech. Phys.* **79** (11), 45 (2009).
10. X. Sheng, and W. Zhong, *Nano Res*, **10**, 1227 (2011).
11. B. Sunandan, and D. Joydeep, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 013001 (2009).
12. G. Anil Kumar, M.V. Ramana Reddy, and K. Narasimha Reddy, *Res. J. Physical Sci.* **1** (6), 17 (2013).
13. In June Kim, In Soo Kim, Sang Kyun Kim, and Se Young Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 08HJ03 (2009).
14. D. V. Sidelev, G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, and Z. Koishybayeva, *Surface & Coatings Technology* **308**, 168 (2016).
15. A. V. Tumarkin, G. V. Hodachenko, A. V. Kaziev, I. A. Shchelkanov, and T. V. Stepanova, *Usp. Prikl. Fiz.* **3**, 276 (2013).
16. G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, A. V. Yurjeva, and I. Sadykova, *Vacuum* **11**, 124 (2016).
17. A. E. Lapshin, V. S. Levitskii, V. I. Shapovalov, A. E. Komlev, E. S. Shutova, I. L. Myl'nikov, and A. A. Komlev, *Glass Physics and Chemistry* **4**, 359 (2016).
18. T. Omata, M. Kita, H. Okada, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Thin Solid Films*, **503**, 22 (2006).
19. A. M. Ismailov, S. L. Gammataev, M. R. Rabadanov, I. Sh. Aliev, and L. L. Ehmiraşlanova, *Prikl. Fiz.*, No. 3, 33 (2016).