

**Травление пленок ZnO фокусированным потоком электронов  
средних энергий (до 70 кэВ)**

А. М. Исмаилов, А. Э. Муслимов

*Представлены результаты исследования процессов травления (~200 нм/мин) пленки ZnO фокусированным пучком электронов средней энергии (70 кэВ) при плотности потока  $10^{21}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> в условиях вакуума  $9 \times 10^{-5}$  Па. Показано, что модель травления пленки ZnO, основанная на процессах термодесорбции и электронно-стимулированной десорбции, не подтверждается расчетами. Предложен возможный механизм травления, в основе которого лежит радиолиз, вызванный Оже-распадом в приповерхностных слоях пленок ZnO. Полученные результаты могут иметь важное значение как в исследовании радиационной стойкости устройств на основе ZnO, так и в развитии методов микронного и субмикронного травления данного материала.*

*Ключевые слова:* оксид цинка, травление, поток электронов.

**DOI:** 10.51368/1996-0948-2021-5-75-80

**Введение**

Ежегодное количество публикаций по оксиду цинка (ZnO), по данным сайта ScienceDirect, составляет более 10 тысяч, однако, интерес к этому материалу не только не угасает, но и растет по причине освоения все новых и новых технологических ниш. Наиболее широкое применение устройств на основе ZnO нашли в современной электронике, что накладывает особые требования к способам их формирования и эксплуатационным характеристикам. Во-первых, тенденция к уменьшению размера микронных устройств повышает спрос на субмикронные размеры отдельных элементов. Во-вторых, устройства на основе ZnO весьма перспективны для ши-

рокого применения в электронном оборудовании, используемом в космических аппаратах, и поэтому требуется проведение исследований их радиационной стойкости.

Наиболее полное описание всевозможных методов формирования структур на основе ZnO дано в обзоре [1], однако переход к контролируемому синтезу субмикронных структур ZnO актуализировался намного позже. Традиционным способом формирования субмикронных структур в современной электронике является фотолитография [2], что сопряжено с использованием дорогостоящего оборудования. Высокая производительность метода химического травления (~1 мкм/мин) продемонстрирована авторами в работе [3], однако у этого метода весьма низкая селективность. Оптимальной может являться электронная литография, но она традиционно используется как основной метод получения полимерных масок для фотолитографии при производстве монолитных микросхем. Недавно нами впервые были получены результаты металл-стимулированного травления сапфира [4] при воздействии фокусированным пучком электронов в высоком вакууме, которые могут являться весьма перспективными в процессах селективного травления на микронном и суб-

Исмаилов Абубакар Магомедович<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., доцент.  
E-mail: egdada@mail.ru

Муслимов Арсен Эмирбекович<sup>2</sup>, в.н.с., д.ф.-м.н.  
E-mail: amuslimov@mail.ru

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет.  
Россия, 367000, Р. Дагестан, г. Махачкала,  
ул. Гаджиева, 43а.

<sup>2</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.  
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 19 августа 2021 г.

микронном уровнях. Как нам представляется, методика травления сапфира, предложенная в [4], может являться весьма эффективной и в случае ZnO, если использовать энергию электронов менее 100 кэВ, но при этом увеличив их плотность. Изучению этих процессов и посвящена данная работа.

### Физические предпосылки

Имеется ряд работ по изучению воздействия потока высокоэнергетических электронов на образцы ZnO. В [5] авторы при использовании пучка электронов с энергией 10 кэВ обнаружили эффект усиления ультрафиолетовой люминесценции и связали это с десорбцией паров воды с поверхности ZnO. Авторы [6] использовали электроны с энергией 2 МэВ, флюэнс  $6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , плотность тока  $2 \text{ А/см}^2$  для облучения образцов ZnO. В работе сообщается об индуцированных электронным облучением вакансиях кислорода и цинка с концентрацией  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Учитывая, что концентрация атомов кислорода или цинка в стехиометричном образце ZnO порядка  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ , значительного травления авторами не наблюдалось. Относительно низкая доза электронов  $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и высокая энергия 12 МэВ приводила во всех образцах пленок ZnO [7] только к усилению зеленой люминесценции, связанной с кислородными вакансиями. При увеличении дозы электронов с энергией 75 кэВ до  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  и силе тока  $6,65 \text{ А/м}^2$  [8] наблюдается незначительная электрон-индуцированная деградация структуры. Анализ показывает, что увеличение энергии электронов не приводит к сколь-нибудь значительному травлению ZnO. Можно предположить, что если механизм Оже-распада [4, 9] лежит в основе процесса травления оксидов в потоке электронов, то его отсутствие при увеличении энергии падающих электронов можно объяснить уменьшением сечения неупругого рассеяния электронов атомами в соответствии с приближением Резерфорда [10]. Точно также значительное снижение энергии электронов до 10 кэВ приводит только к очистке поверхности от адсорбированных паров и газов. В работе [11] представлены результаты расчетов сечения рассеяния для некоторых элементов, которые демонстрируют

резкое уменьшение сечения рассеяния при энергиях электронов более 100 кэВ. Тем не менее, при высокой плотности тока более  $360 \text{ А/см}^2$  и энергии электронов 200 кэВ наблюдали локальное травление в области падения фокусированного пучка [12].

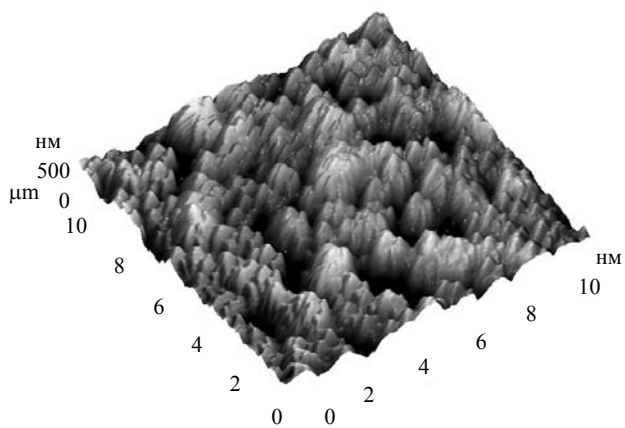
В данной работе представлены результаты исследования процессов травления ( $\sim 200 \text{ нм/мин}$ ) пленки ZnO фокусированным пучком электронов средней энергии (70 кэВ) при плотности потока  $10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  в условиях вакуума  $9 \times 10^{-5} \text{ Па}$ .

### Эксперимент

В качестве подложек использовали сапфировые пластины диаметром 50,8 мм и толщиной 0,43 мм. На поверхность сапфира наносили пленки ZnO с использованием автоматизированного магнетронного комплекса «ВАТТ АМК-МИ» (ООО «ФерриВатт», Казань). Перед осаждением вакуумную камеру откачивали до остаточного давления  $\sim 9 \times 10^{-5} \text{ Па}$ . Нагрев подложки до  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  осуществляли с помощью резистивного нагревателя (нихром). Были получены образцы пленок ZnO толщиной порядка 700 нм. Исследования методом зондовой микроскопии проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NtegraAura (НТ-МДТ). Расчет среднеквадратичной шероховатости осуществлялся с использованием программного обеспечения АСМ. Применяли полуконтактные режимы топографии и рассогласования. Для выявления эффектов травления использовался электронограф ЭМР-100: фокусированный электронный луч (диаметр пятна 0,5 мм), плотность потока электронов –  $10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , плотность тока электронного пучка –  $0,01 \text{ А/см}^2$ , ускоряющее напряжение 70 кВ. Угол падения пучка электронов на плоскость подложки –  $45^\circ$ . Время облучения 1 мин.

### Результаты и их обсуждение

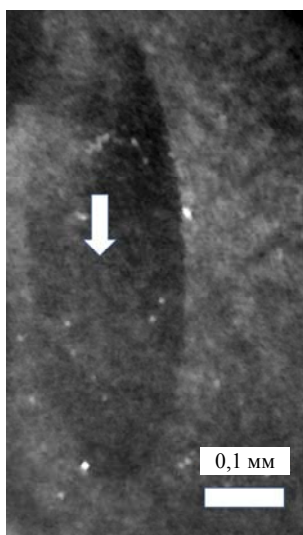
В процессе осаждения на поверхности подложки сапфира формировалась зернистая пленка ZnO (см. рис. 1) толщиной порядка 700 нм. Средний размер зерен составлял порядка 1 мкм, среднеквадратичная шероховатость пленки была порядка 100 нм.



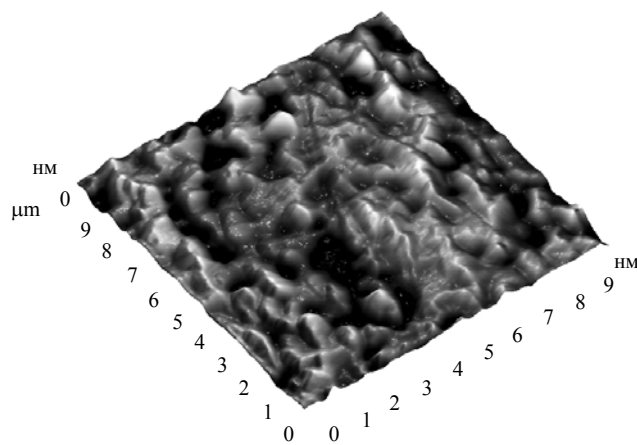
**Рис. 1.** АСМ-изображение поверхности пленки ZnO на сапфире.

После облучения в потоке электронов с энергией 70 кэВ в течение 1 мин на поверхности пленки ZnO формировался линзовидный кратер (рис. 2, а, б), соответствующий профилю и размеру фокусированного пятна, свидетельствующий о ее травлении. Глубина кратера в центральной части составляла порядка 200 нм. Пленка ZnO в области травления (рис. 2, б) также имела зернистую морфологию, однако шероховатость ее уменьшилась до 7 нм за счет ограничения зерен и значительного уменьшения перепадов топографического

макрорельефа. Для более детальной характеристики зернистой микроструктуры использовался режим рассогласования АСМ, позволявший контрастнее визуализировать мелкие неоднородности рельефа на фоне более крупных (рис. 3). Зерна преимущественно имели близкую к гексагональной форму, характерную для соединений с вюрцитной кристаллической структурой. Вероятно, травлением электронным пучком удалось визуализировать микроморфологию поверхности пленки ZnO на сапфире на более ранней (промежуточной) стадии осаждения. Следует также обратить внимание на наличие ямок травления (см. рис. 3, стрелки), возможно связанных с прорастающими дислокациями. Однако прорастающие дислокации традиционно позиционируются как продолжение в объеме пленки дислокаций несоответствия, генерирующиеся на границе раздела, из-за рассогласования параметров решёток. По этой причине вероятность формирования дислокационной структуры пленок ZnO на сапфире достаточно велика. Согласно полученным микроскопическим данным (рис. 3), плотность ямок травления в пленке ZnO составляет порядка  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , что коррелирует с результатами работы [13].



а



б

**Рис. 2.** Результаты травления на поверхности пленки ZnO в процессе бомбардировки фокусированным потоком электронов средних энергии: а – оптическое изображение линзовидного кратера; б – АСМ-изображение поверхности пленки ZnO в центре кратера травления.

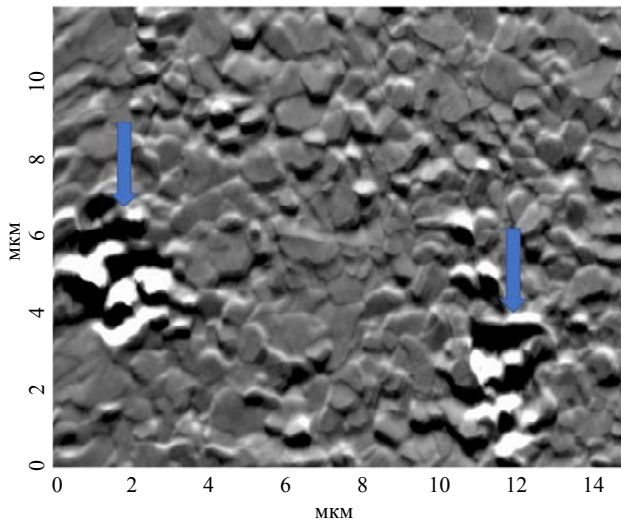


Рис. 3. АСМ-изображение (режим рассогласования) поверхности пленки ZnO в центре кратера травления. Стрелками указаны ямки травления.

Прежде всего, для объяснения наблюдаемого в работе процесса травления пленки ZnO следует принять во внимание возможную термодесорбцию цинка и кислорода в вакууме. В процессе облучения фокусированного потока электронов поверхность может локально нагреваться. Эксперименты по термообработке ZnO в атмосферных условиях показывают, что десорбция кислорода и цинка с поверхности значительно активируется при нагревании свыше 750–800 °С. В работе [14] предложена модель, которая позволяет рассчитать локальное изменение температуры поверхности в результате бомбардировки электронами. Расчеты, произведенные в соответствии с этой моделью, когда рассматривается нормальное падение пучка электронов с энергией 70 кэВ, показывают, что нагрев поверхности ZnO не превосходит 100 °С.

Другим фактором, способствующим травлению поверхности ZnO, можно рассматривать кинетический механизм электронно-стимулированной десорбции атомов в рамках которого кинетическая энергия электрона  $\Delta E$  передается атому твердого тела. Расчеты, согласно теории столкновений, показывают, что при угле падения 45° и энергии электронов 70 кэВ кинетическая энергия  $\Delta E$ , передаваемая атому кислорода, составляет ~10 эВ, а атому цинка ~2,5 эВ. При этом, пороговые значения энергии, необходимые для вытеснения атомов цинка и кислорода из кристаллической решетки ZnO, равны 18,5 и 41,4 эВ [15]. Минимальная энергия налетающих элект-

тронов должна быть ~244 кэВ, что многократно превышает энергию электронов в нашем эксперименте.

Таким образом, термодесорбция и электронно-стимулированная десорбция не объясняет наблюдающееся травление ZnO в процессе бомбардировки электронами средних энергий. Наиболее вероятным, по аналогии с работой [4], является радиолиз по механизму Оже-распада [16]. Налетающий электрон выбивает один из электронов с глубоких уровней катиона. Образовавшаяся дырка заполняется электроном с внешних оболочек ионов кислорода, в результате чего они заряжаются положительно. В дальнейшем, электростатическое отталкивание положительных ионов кислорода с катионами приводит к их вытеснению в вакуум или в необлученную соседнюю область. В свою очередь, катионы цинка нейтрализуются налетающими электронами и в дальнейшем десорбируются (испаряются). В пользу десорбции цинка говорят тот факт, что скопления цинка в области травления ZnO микроскопическими методами не обнаружены.

## Заключение

В работе представлены результаты исследования процессов травления (~200 нм/мин) пленки ZnO фокусированным пучком электронов средней энергии (70 кэВ) в условиях вакуума  $9 \times 10^{-5}$  Па.

Показано, что построение модели травления пленки ZnO в процессе бомбардировки электронами на основе явлений термодесорбции и электронно-стимулированной десорбции не подтверждается расчетами. Локальный нагрев образца в процессе облучения электронами не превышает 100 °С. Энергия налетающих электронов намного ниже пороговых значений, необходимых для выбивания из приповерхностных слоев ZnO атомов цинка и кислорода.

Предложен возможный механизм травления, в основе которого лежит радиолиз, вызванный Оже-распадом в приповерхностных слоях пленок ZnO. Полученные результаты демонстрируют низкую радиационную стойкость пленок ZnO в условиях высокого вакуума и средних энергий (до 70 кэВ) электронов при плотности их потока  $10^{21}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

Предложенная методика травления может найти широкое применение в современной микро- и наноэлектронике, а также может быть использована как прецизионная методика исследования микроструктуры пленок на ранних стадиях роста.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-21-00068 Росатом).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Morkoç H. // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 98. № 4. P. 041301.
2. Szabó Z., Volk J., Fülöp E., Deák A., Bársony I. // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. 2013. Vol. 11. № 1. P. 1.
3. Gruzintsev A. N., Red'kin A. N., Yakimov E. E., Barthou C. // Inorganic Materials. 2008. Vol. 44. № 9. P. 960.
4. Ismailov A. M., Muslimov A. E., Kanevsky V. M. // Applied Physics. 2021. № 2. P. 22 [in Russian].
5. Xie R., Sekiguchi T., Ishigaki T., Ohashi N., Li D., Yang D., Liu B., Bando Y. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 8. № 13. P. 1.
6. Tuomisto F., Saarinen K., Look D. C., Farlow G. C. // Physical Review B. 2005. Vol. 72. № 8. P. 085206.
7. Gür E., Asl H., Nar K., Cokun C., Tüzemen S., Meral K., Onganer Y., Erifoğlu K. // J. Vac. Sci. Technol. B: Microelect. Nanometer Struct. 2009. Vol. 27. № 5. P. 2232.
8. Klochko N. P., Klepikova K. S., Petrushenko S. I., Dukarov S. V., Kopach V. R., Khrypunova I. V., Zhadan D. O., Lyubov V. M., Khrypunova A. L. // Radiat. Phys. Chem. 2019. Vol. 164. P. 108380.
9. Tachibana T., Yamashita T., Nagira M., Yabuki H., Nagashima Y. // Scientific Reports. 2018. Vol. 8. № 1. P. 7197.
10. Buck T. M., Poate J. M., Pickar K. A., Hsieh C.-M. // Surface Science. 1973. Vol. 35. P. 362.
11. Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements. Vol. 7. Issue 1. June 2007. P. VII–X.
12. Lee S. B., Park J., van Aken P. A. // Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11. № 1. P. 339.
13. Goto H., Makino H., Setiawan A., Suzuki T., Harada C., Minegishi T., Yao T. // Current Applied Physics. 2004. Vol. 4. № 6. P. 637.
14. Gossink R., Van Doveren H., Verhoeven J. A. T. // Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 37. P. 111.
15. Look D. C., Hemsley J. W., Szelovec J. R. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 2552.
16. Knotek M. L., Feibelman P. J. // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 40. P. 964.

PACS: 81.15.Cd

## Etching of ZnO films by a focused flow electrons with medium energies (up to 70 keV)

*A. M. Ismailov<sup>1</sup> and A. E. Muslimov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Dagestan State University  
43 a Gadjeva st., Makhachkala, 367000, Russia  
E-mail: egdada@mail.ru

<sup>2</sup> FSRC «Crystallography and Photonics», RAS  
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia  
E-mail: amuslimov@mail.ru

Received August 19, 2021

*Consideration is given to the results of the study of etching processes (~200 nm/min) of a ZnO film by a focused electron beam with medium energy (70 keV) under vacuum conditions of  $9 \times 10^{-5}$  Pa. It was shown that the construction of a model of the ZnO film etching during electron bombardment, taking into account the likely thermal desorption and electron-stimulated*

***desorption, is not confirmed by calculations. A possible etching mechanism based on the radiolysis caused by Auger decay in near-surface layers of ZnO films is proposed.***

*Keywords:* zinc oxide, etching, electron flow.

**DOI:** 10.51368/1996-0948-2021-5-75-80

## REFERENCES

1. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* **98** (4), 041301 (2005).
2. Z. Szabó, J. Volk, E. Fülöp, and A. I. Deák Bársony, *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications* **11** (1), 1 (2013).
3. A. N. Gruzintsev, A. N. Red'kin, E. E. Yakimov, and C. Barthou, *Inorganic Materials* **44** (9), 960 (2008).
4. A. M. Ismailov, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevsky, *Applied Physics*, No. 2, 22 (2021) [in Russian].
5. R. Xie, T. Sekiguchi, T. Ishigaki, N. Ohashi, D. Li, D. Yang, B. Liu, and Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.* **88** (13), 1 (2006).
6. F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, and G. C. Farlow, *Physical Review B* **72** (8), 085206 (2005).
7. E. Gür, H. Asl, K. Nar, C. Cokun, S. Tüzemen, K. Meral, Y. Onganer, and K. J. Erifoğlu, *Vac. Sci. Technol. B: Microelect. Nanometer Struct.* **27** (5), 2232 (2009).
8. N. P. Klochko, K. S. Klepikova, S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. R. Kopach, I. V. Khrypunova, D. O. Zhadan, V. M. Lyubov, and A. L. Khrypunova, *Radiat. Phys. Chem.* **164**, 108380 (2019).
9. T. Tachibana, T. Yamashita, M. Nagira, H. Yabuki, and Y. Nagashima, *Scientific Reports* **8** (1), 7197 (2018).
10. T. M. Buck, J. M. Poate, K. A. Pickar, and C. M. Hsieh, *Surface Science* **35**, 362 (1973).
11. *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements* **7** (1), VII-X (2007).
12. S. B. Lee, J. Park, and P. A. Van Aken, *Nanoscale Research Letters* **11** (1), 339 (2016).
13. H. Goto, H. Makino, A. Setiawan, T. Suzuki, C. Harada, T. Minegishi, and T. Yao, *Current Applied Physics* **4** (6), 637 (2004).
14. R. Gossink, H. Van Doveren, and J. A. T. Verhoeven, *Non-Cryst. Solids.* **37**, 111 (1980).
15. D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2552 (1999).
16. M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).