

МИКРОСТРУКТУРА ПЛЁНОК ZnO:Er ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.Ф. ГРЕМЕНОК*

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

*e-mail: gremenok@physics.by

(Поступила в редакцию 22 августа 2022 г.)

Тонкие плёнки ZnO, легированные Er (эрбием) (ZnO:Er) были выращены на кварцевых и p-Si подложках при температуре 25°C методом радиочастотного магнетронного напыления. Влияние термообработки при 600°C и 900°C на свойства плёнок было проанализировано с помощью сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Выявлено однородное распределение элементов для всех исследованных пленок на различных подложках. Обнаружено, что пленки ZnO:Er являются однородными, без точечных проколов, с хорошей адгезией к подложке, а размер кристаллических зерен зависит от типа подложки и условий получения. Все пленки показали преимущественную ориентацию (002) вдоль оси C, перпендикулярной поверхности подложки. Результаты, полученные из спектров рентгеновской дифракции, показывают, что ионы Er^{3+} успешно замещают ионы Zn^{2+} в решетке ZnO.

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) представляет собой широкозонный полупроводниковый материал, который обладает уникальным сочетанием оптических, акустических и электрических свойств и широко используется в ряде оптоэлектронных устройств, таких как преобразователи поверхностных акустических волн (ПАВ), солнечные элементы, оптические волноводы, лазерные отражатели и жидкокристаллические дисплеи (ЖК-дисплеи) [1–3]. Этот растущий интерес к ZnO обусловлен возможностью его использования в оптоэлектронике, что стало возможным главным образом благодаря его прямой запрещенной зоне $E_g \approx 3.3\text{--}3.4$ эВ при 300 К [4]. Он кристаллизуется при относительно низких температурах и обладает настраиваемыми свойствами путем легирования для достижения высокого оптического пропускания и низкого сопротивления.

В последние годы интерес к получению тонких пленок ZnO, легированных лантаноидными элементами (Ln^{3+}), возрос из-за интересных свойств, которые могут быть получены при использовании элементов с валентными электронами на оболочке 4f [5–7]. Хорошо известно, что редкоземельные ионы (эрбий, тербий,

европий, тулий и т.д.) представляют собой особый вид фотоактивных центров с узкими эмиссионными линиями и длительным временем жизни излучения в различных полупроводниковых материалах. Среди них эрбий (Er^{3+}) является подходящим кандидатом для преобразования инфракрасного излучения в видимый свет благодаря структуре своих энергетических уровней [5,8,9]. Трехвалентный эрбий имеет неполную электронную оболочку 4f, которая защищена от внешней атомной среды закрытыми оболочками 5s и 5p. В результате из материалов, легированных эрбием, могут быть достигнуты довольно резкие оптические переходы внутри уровня 4f. Переход из первого возбужденного состояния в основное состояние в Er^{3+} происходит при энергии 0.8 эВ, соответствующей длине волны 1.54 мкм. Это важная длина волны для телекоммуникаций, поскольку стандартные оптические волокна на основе кремнезема имеют максимальную прозрачность на этой длине волны и широко используются в качестве безопасного для глаз ресурса в атмосфере, лазерных радарх, медицине и хирургии [5].

На характеристики выращиваемых тонких плёнок сильное влияние оказывают техника нанесения и параметры процесса. Существуют различные методы для нанесения тонких плёнок ZnO [1–3]. Одним из методов изготовления плёнок ZnO является радиочастотное (РЧ) магнетронное распыление. Это приводит к образованию столбчатой плёнки ZnO с предпочтительной ориентацией вдоль оси C, перпендикулярно поверхности подложки. Однако сравнение результатов, полученных для тонких плёнок, насколько известно, иногда бывает противоречивым. В то же время тип подложки может влиять на структуру, а также на включение Er в зерна ZnO. Другим важным фактором является температура роста и отжига для образования тонкой плёнки. Обработка тонких плёнок отжигом необходима для изменения локальной структуры Er, образуя кластеры либо в матрице ZnO, либо на границах зерен [7,10].

В этой работе плёнки ZnO, легированные Er, были выращены на подложках из плавленого кварца и p-Si методом радиочастотного магнетронного распыления; также исследовано влияние термического отжига при 600–900°C на их микроструктурные свойства.

2. Экспериментальная часть

Тонкие плёнки ZnO:Er были выращены на подложках из чистого Si и плавленого кварца методом радиочастотного магнетронного распыления мишеней Zn и ErCl_3 в атмосфере аргона с кислородом (20 % Ar и 80 % O_2) при давлении 5×10^{-3} Торр. Использовались мишени с составом эрбия 1 % и 2 % по массе. Плотность мощности, подаваемой на катод, составляла 2.0 Вт/см², а время осаждения составляло 60 мин. Оба типа подложек были помещены на один и тот же держатель образца для получения слоев, выращенных в одних и тех же условиях. Температуру подложки поддерживали на уровне 25°C. Толщина всех исследованных плёнок составляла около 600–700 нм. После нанесения пластины разрезали на кусочки размером 1×1 см². Отжиг после выращивания (60 мин.) проводили при 600 и 900°C в обычной печи в потоке азота.

Химический состав и профиль глубины элементов в пленках определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) и электронной ОЖЕ-спектроскопии (ЭОС) с использованием CAMECA SX-100 и Perkin Elmer Physics Electronic 590 соответственно. Морфологию анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием JEOL 6400. Эксперименты АСМ проводились с использованием атомно-силового микроскопа Solver Nano, NT-MDT. Топографические 2D АСМ изображения были записаны с разрешением 256×256 пикселей на площади сканирования 4×4 мкм² для оценки шероховатости. Рентгеновские измерения пленок ZnO проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku) в геометрии скользящего падения при 1.0° рентгеновских лучей с источником излучения CuK α в диапазоне 10–80°. Анализ рентгеновских спектров пленок проводилась с использованием карт данных JCPDS.

3. Обсуждение результатов

3.1. Элементный состав и морфология плёнок

Состав тонких пленок ZnO:Er до и после отжига оценивался по измерениям ЭРС и оставался неизменным после термической обработки. Химический состав определяли путем усреднения значений концентрации из 10 различных точек на поверхности пленки (табл. 1). Результаты ЭРС показывают, что коэффициент включения ионов Er⁺³ низок и составляет примерно 1.5%. Спектр ЭРС пленок, легированных Er, показывает сигналы Zn, O, Er, Si, C и Ca, где Si, C, Ca соответствуют подложке. Элементное картирование Zn, Er и O показывает однородное распределение всех компонентов без каких-либо концентрированных мест на поверхности (не показано в данной статье).

Аналогичный элементный состав (Zn, O, Er в атомных %) тонких пленок

Табл.1. Химический состав исходной и легированных плёнок, полученных на различных подложках

Образец	Подложка	Температура отжига, °C	Zn, ат. %	O, ат. %	Er, ат. %
i-ZnO	Si	25	49.9	50.1	—
1-ZnO:Er	Si	25	48.7	50.5	0.8
2-ZnO:Er	Si	600	49.1	50.1	0.8
3-ZnO:Er	Si	900	49.3	50.0	0.7
4-ZnO:Er	кварц	25	49.2	49.3	1.5
5-ZnO:Er	кварц	600	49.5	49.1	1.4
6-ZnO:Er	кварц	900	49.1	49.4	1.4

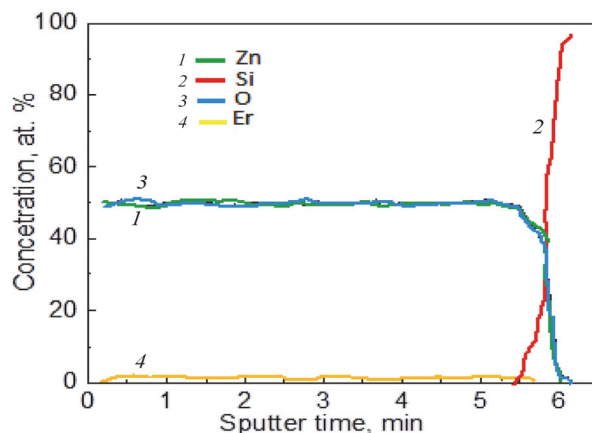


Рис.1. ЭОС спектр распределения элементов по толщине плёнок ZnO:Er на кремниевой подложке.

ZnO был подтвержден методом ОЭС. В качестве примера, на рис.1 показан профиль глубины элементов для выращенной не отожженной пленки 1-ZnO:Er. Однородное распределение элементов Zn, O и Er по глубине пленки видно из рис.1. Аналогичное однородное распределение элементов также выявлено для всех исследованных пленок на разных подложках. Этот факт подтвердил высокое качество нанесенных пленок с почти идеальной стехиометрией химических элементов Zn и O. Измерения показывают, что атомная концентрация Er в ZnO не превышает 1.5 ат. % при магнетронном распылении.

Морфология поверхности и изображения поперечного сечения тонких пленок были охарактеризованы методом СЭМ. Согласно механизмам роста кристаллов, растущие грани кристаллитов соответствуют форме кристалла в равновесии и определяются ориентацией кристалла. Конкуренция за рост может начаться между соседними кристаллами в зависимости от их ориентации. Более быстро-растущие кристаллы будут расти над медленно растущими. Как только конкуренция переходит к формированию однотипных граней кристаллов, они образуют свободную поверхность. Этот режим конкурентного роста представляет собой выбор ориентации, приводящий к структуре конкурентного роста. Для ZnO стабильно предпочтительной ориентацией является ориентация вдоль оси *C* [1]. Термодинамически стабильной фазой ZnO является симметрия вюрцита.

Судя по изображениям СЭМ в поперечном сечении (рис.2), пленки ZnO, легированные Er, обладают хорошей плоской поверхностью, размер кристаллических зерен зависит от подложки (кремний, кварц) и условий осаждения. Как видно, пленки состоят из зерен размером 0.10–0.15 мкм с хорошо ограненной структурой без каких-либо пор, а размер кристаллических зерен зависит от концентрации Er. Пленки ZnO:Er, изготовленные на кварцевых подложках, состоят из отдельных нанокристаллитов большего размера. Разница в морфологии выращенных и легированных Er пленок после отжига отражается на размере и форме зерен.

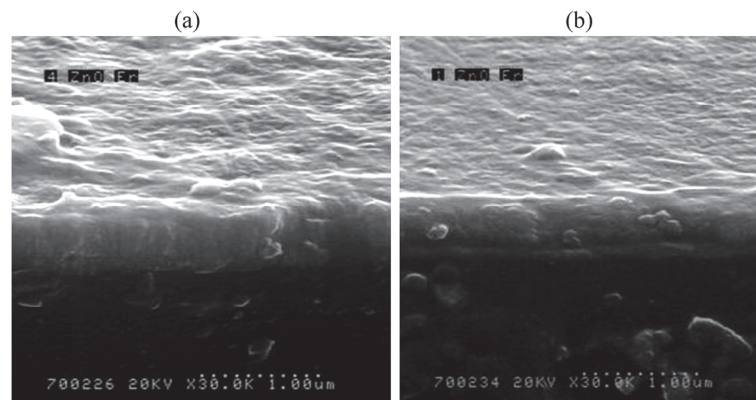


Рис.2. Типичные СЭМ-изображения поперечного сечения/скола для плёнок ZnO:Er, выращенных на кварцевой (a) и кремниевой (b) подложках.

Пленки не имеют большого количества границ зерен из-за отсутствия ионов Er на границах зерен. Термообработка, возможно, способствует росту большого размера зерен, поскольку высокотемпературный отжиг стимулирует миграцию зерен и вызывает слияние большого количества зерен. Хорошая кристалличность должна способствовать улучшению оптических и электрических свойств пленок.

АСМ изображения тонких пленок ZnO:Er показали, что покрытия являются сплошными, без видимых пор и сформированы из пирамидальных кристаллитов, выращенных в одном направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Отчетливо наблюдается увеличение размера зерен тонких пленок ZnO, полученных на различных подложках, с увеличением концентрации Er. Среднеквадратичная шероховатость составляет 7.42, 12.26 и 26.73 нм для пленок с концентрацией Er 0.0 %, 0.8 % и 1.5 % соответственно. Скорее всего, увеличение шероховатости может быть связано с увеличением поверхностных дефектов (таких как впадины и холмы) после нанесения слоя и термической обработки.

3.2. Рентгенофазовый анализ

Типичная рентгенограмма плёнок ZnO:Er показана на рисунке 3а. Сканирование плёнок на различных подложках показывает наличие 2 пиков при $2\theta \sim 34.5^\circ$ и 72.4° . Эти пики обусловлены отражениями от плоскостей (002) и (004) гексагональной фазы ZnO (карта JCPDS 36-1451). Наибольшая интенсивность пика (002) показывает, что плёнки растут преимущественно ориентированными вдоль оси *C*, перпендикулярно подложке (столбчатая структура).

Как показано в [1,3], зерна пленки после их слияния растут в основном в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. В случае гексагональной кристаллической структуры это направление будет единым. Большинство плотно упакованных структур имеют наименьшую свободную поверхностную энергию в плоскости (002), и кристаллизация благоприятно протекает в этом направлении. Экспериментальные данные указывают на то, что однофазные слои ZnO:Er без какой-либо второй кристаллической фазы, такой как свободный Er

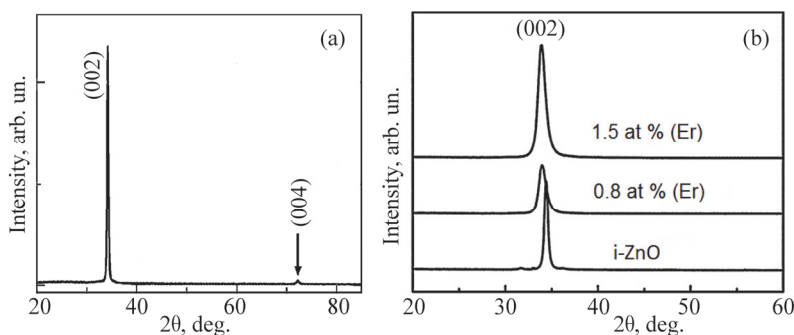


Рис.3. Рентгеновская дифракционная картина тонких пленок ZnO:Er на кварцевых подложках (a) и положение пика рентгеновского излучения в зависимости от концентрации Er (b).

или оксид эрбия, в частности, Er_2O_3 , могут быть изготовлены при используемых технологических условиях. В осажденных пленках ZnO не было обнаружено никаких признаков, связанных с фазой Er_2O_3 , что позволяет предположить, что атомы Er либо замещают Zn в решетке ZnO, либо сегрегируются в некристаллическую область на границах зерен. На рис.3b показано, что рентгеновские пики (002) с увеличением концентрации Er смещаются в сторону меньших углов по отношению к таковому для чистого ZnO ($2\theta = 34.42^\circ$).

Пленки имели значения параметра «с» немного выше, чем у порошкового материала ZnO ($c = 5.21 \text{ \AA}$), что указывает на то, что элементарные ячейки тонких пленок вытянуты вдоль оси C, и силы сжатия были преобладающими. Постоянная решетки «с» увеличивается с 5.21 \AA до 5.28 \AA с увеличением концентрации эрбия с 0.0 до 1.5 ат. %. Поскольку ионный радиус Er^{3+} (0.89 \AA) больше, чем у Zn^{2+} (0.74 \AA), увеличение этой постоянной решетки «с» указывает на то, что ионы Er^{3+} успешно замещают ионы Zn^{2+} в решетке ZnO [11]. Внутреннее напряжение сжатия в пленках связано с бомбардировкой энергичными частицами во время осаждения, а не с тепловым напряжением, возникающим из-за разницы между коэффициентом теплового расширения пленки и подложки [1,4].

С другой стороны, когда образцы подвергались отжигу, микроструктура пленок не изменялась в результате возможно окисления Er и формирования фазы Er_2O_3 . Присутствие фазы Er_2O_3 в образце не наблюдалось, что связано либо с относительно небольшим количеством атомов Er, включенных в пленку (низкий уровень легирования), либо из-за отсутствия этих фаз для используемых условий осаждения. После отжига пики были сдвинуты на более высокие углы дифракции, и пленки показали параметры решетки (a и c) несколько меньшие, чем значения для нелегированных пленок ZnO. Это наводило на мысль о том, что напряжение менялось от сжимающего к растягивающему. Возможно, что температура отжига вызвала растягивающее напряжение из-за несоответствия между коэффициентами тепловой энергии при охлаждении пленок [12]. Также было замечено, что отжиг пленок приводит к изменению интенсивности основного дифракционного пика (002) и показал увеличение его интенсивности, что

однозначно указывает на улучшение кристаллической структуры пленки. Средний размер кристаллитов был увеличен после процесса отжига. Таким образом, высокое качество кристаллической структуры полученных тонких пленок ZnO:Er делает их кандидатом для применения в приборах оптоэлектроники.

4. Заключение

Влияние различного атомного содержания ионов Er^{+3} на микроструктурные свойства пленок ZnO, выращенных на подложках из плавленого кварца и p-Si, было изучено различными экспериментальными методами. По мере повышения температуры отжига наблюдались некоторые изменения в физических свойствах. Элементное катрирование Zn, Er и O показывает однородное распределение всех компонентов без каких-либо концентрированных мест на поверхности. Результаты показывают, что коэффициент включения ионов Er^{+3} является низким и достигает примерно 1.5%. Пленки ZnO, легированные Er, обладают хорошей поверхностью, а размер кристаллических зерен зависит от подложки (кремний или кварц) и условий осаждения. Пленки состоят из зерен размером около 0.10 – 0.15 мкм с хорошо ограненной структурой без какой-либо пористости, а размер кристаллических зерен зависит от концентрации Er. Разница в морфологии выращенных и легированных Er пленок ZnO после отжига отражается на размере и форме зерен. Методом рентгенографии было обнаружено, что все исследованные пленки имеют поликристаллическую структуру типа вюрцита и демонстрируют преимущественную ориентацию (002) с осью C, перпендикулярной поверхности подложки. В пленках ZnO:Er примесных фаз обнаружено не было. Изменение параметров решетки указывает на то, что ионы легирующей примеси, замещающие ионы Zn, были включены в решетку ZnO. Высокое качество микроструктуры тонких пленок ZnO:Er делает их кандидатом на роль функционального материала для применения в приборах оптоэлектроники.

Часть работ была выполнена в рамках белорусско-армянского проекта БРФФИ № T21APM-003. Автор этой работы благодарен ГЦ «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» за исследования поверхности и химического состава тонких пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Coleman, A. Victoria, C. Jagadish. Basic Properties and Applications of ZnO, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2006.
2. Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, et. al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 14303 (2015).
3. X. Wang, X. Kong, G. Shan, et. al. J. Phys. Chem. B., **108**, 18408 (2004).
4. N.H. Nickel, E. Terukov. Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications, Netherlands: Springer, 2005.
5. H. Akazawa, H. Shinojima. Mater. Sci. Eng. B, **189**, 38 (2014).
6. R. Das, N. Khichar, S. Chawla. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **26**, 7174 (2015).
7. V. Kumar, O.M. Ntwaeaborwa, T. Soga, et. al. ACS Photonics, **4**, 2613 (2017).

8. **M. Kohls, M. Bonanni, L. Spanhel, et. al.** Appl. Phys. Lett., **81**, 3858 (2002).
9. **X. Meng, C. Liu, F. Wu.** J. Colloid Interface Sci., **358**, 334 (2011).
10. **A.J. Kenyon.** Prog. Quantum Electron., **26**, 225 (2002).
11. **A. Polman.** Journal of Applied Physics, **82**, 1 (1997).
12. **G. Hodes.** Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York: Marcel Dekker Inc, 2005.

MICROSTRUCTURE OF ZnO:Er FILMS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING

V.F. GREMENOK

Er-doped ZnO (ZnO:Er) thin films were grown on quartz and p-Si substrates at 25°C by radio-frequency magnetron sputtering method. The effect of the heat treatment at 600°C and 900°C on the properties of the films was analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy and X-ray diffraction analysis. A homogeneous elements distribution is revealed for all investigated films on different substrates. ZnO:Er films were found to be uniform, pinhole-free, well adherent to the substrate and the crystal grain size is dependent on the type of substrate and the preparation conditions. All the films showed a (002) preferential orientation with the c-axis perpendicular to the substrate surface. The results obtained from X-ray diffraction spectra reveal that Er^{3+} ions successfully substitute for Zn^{2+} ions in the ZnO lattice.