

УДК 621.793.182; 548.5

**Образование кристаллических структур на поверхности  
«горячей» мишени ZnO при магнетронном распылении***А. М. Исмаилов, С. Л. Гамматаев, М. Р. Рабаданов, И. Ш. Алиев, Л. Л. Эмирасланова*

*В данной работе впервые представлены результаты магнетронного распыления неохлаждаемой керамической мишени ZnO в атмосфере кислорода. При высоких плотностях разрядного тока ( $j > 60 \text{ mA/cm}^2$ ) мишень разогревается до температуры более  $1000^\circ\text{C}$ . Приведены характерные изображения рельефа поверхности мишени, полученные с помощью растровой электронной микроскопии. В зоне эрозии мишени формируется характерная морфология, а в областях, примыкающих к ней (край и центр мишени) наблюдается формирование рельефа в виде специфических кристаллических структур, форма и размеры которых зависят от давления рабочего газа в системе и температуры мишени. Предполагается, что к процессам каскадного распыления, характерным для распыления охлаждаемых мишеней, при распылении «горячих» мишеней добавляются радиационно-ускоренные процессы диффузии и испарения.*

PACS: 81.15.Cd

*Ключевые слова:* магнетронное распыление, оксид цинка, неохлаждаемая («горячая») мишень, зона эрозии мишени, морфология поверхности, растровая электронная микроскопия.

**Введение**

Метод магнетронного распыления — наиболее распространенный метод получения тонких пленок различных веществ из газовой фазы. Процесс осаждения включает ряд стадий: образование ионов рабочего газа; бомбардировка мишени (процессы на поверхности мишени и в приповерхностном слое, сопровождающиеся различными видами эмиссии); массоперенос распыленных частиц через плазму; конденсация распыленных частиц на подложке, сопровождающаяся бомбардировкой ионами, нейтральными атомами, электронами и облучением светом (излучением) разряда. Из-за сложного характера такого процесса рассчитать его заранее невозможно. Например, в процессе распыления приповерхностный объем мишени при

определенных условиях подвергается существенной модификации. А это отражается на угловом, массовом, зарядовом, энергетическом распределении эмитируемых частиц, что, в свою очередь, влияет на механизм и кинетику формирования конденсата на подложке. Поэтому исследования, направленные на установление взаимосвязи между процессами на поверхности мишени и растущей пленки являются актуальными.

Распыление мишеней в магнетронных источниках происходит под действием интенсивной ионной бомбардировки, поэтому до 95 % поступающей мощности превращается в тепло [1]. При этом температура мишени, не охлаждаемой непосредственно или косвенно, повышается и существенно влияет на процессы распыления и формирования топографии ее поверхности.

В настоящее время разработки и исследования магнетронных распылительных систем (МРС) с неохлаждаемыми самонагревающимися металлическими мишенями проводятся в трех направлениях. Первое направление — жидкофазные МРС, в которых в качестве катода используется металл в тигле, теплоизолированный от системы охлаждения и нагреваемый до температуры плавления под воздействием ионов плазмы [2, 3]. Преимущества жидкофазных МРС: большая скорость осаждения пленок, малая величина удельных затрат энергии на удаление атома мишени, полная

---

Исмаилов Абубакар Магомедович, доцент.  
Гамматаев Саид Лиматулаевич, аспирант.  
Рабаданов Мургузали Рабаданович, старший преподаватель.  
Алиев Иса Шамсудинович, доцент.  
Эмирасланова Лейла Ливоудиновна, заведующая лабораторией.  
Дагестанский государственный университет.  
Россия, 367000, Р. Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, 43-а.  
Тел. 8 (722) 68-23-26. E-mail: egdada@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 мая 2016 г.

---

© Исмаилов А. М., Гамматаев С. Л., Рабаданов М. Р.,  
Алиев И. Ш., Эмирасланова Л. Л., 2016

выработка мишени, возможность производить напыление без рабочего газа («режим самораспыления»), улучшение качества наносимых покрытий. Второе направление связано с возможностью решения некоторых проблем реактивного распыления [4—6]. Поверхность мишени при высоких температурах очищается от диэлектрика (оксида или нитрида) в результате сублимации летучих компонентов, что, в свою очередь, значительно увеличивает скорость распыления материала мишени и скорость нанесения пленок, а также предотвращается образование дуг. Нагрев распыляемой мишени — одна из возможностей решения проблемы распыления относительно толстых магнитных мишеней (третье направление). Перед поджигом разряда мишень разогревается выше температуры Кюри, при этом ее ферромагнитные свойства исчезают, и возникает магнетронный разряд [7].

Практически в литературе отсутствуют работы, в которых намеренно отказались от охлаждения неметаллических (керамических) мишеней и исследовали влияние их высоких температур на процессы распыления и формирования пленки на подложке. Целью данной работы было экспериментальное исследование процессов формирования микрорельефа поверхности неохлаждаемой («горячей») мишени ZnO при высоких плотностях разрядного тока  $j > 60 \text{ mA/cm}^2$ .

## Эксперимент

В работе использовался классический вариант круглого планарного магнетрона. Сравнивался микрорельеф поверхности охлаждаемой и неохлаждаемой мишеней. В первом случае мишень припаивалась индием к водоохлаждаемому основанию магнетрона, а во втором случае мишень устанавливалась на магнетрон без прижима. Мишень представляла собой спеченный керамический диск ZnO (марки ОСЧ) диаметром 40 мм и толщиной 3 мм. Остаточное давление газов в системе  $\sim 10^{-6}$  мм рт.ст., давление рабочего газа (кислород)  $\sim (1—50) \times 10^{-3}$  мм рт.ст., плотность тока на мишень  $\sim 20—120 \text{ mA/cm}^2$ .

Исследования по микроморфологии поверхности мишеней проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEMLeo-1450 в режиме вторичных электронов. На вставке на рис. 1 приведена фотография мишени ZnO, причем снимки выполнялись в окрестности каждой из меток 1, 2, ..., 9. Расстояние от края до центра мишени разделено на три участка: А — край мишени, В — зона эрозии, С — центр мишени. Далее в тексте будут использованы обозначения типа А-3, В-5, С-8 и т. д. Температуру мишени измеряли в момент выключения разряда через смотровое окошко (кварц) вакуумной камеры инфракрасным термометром «Кельвин Арто» (ЗАО «ЕВРОМИКС», Россия).

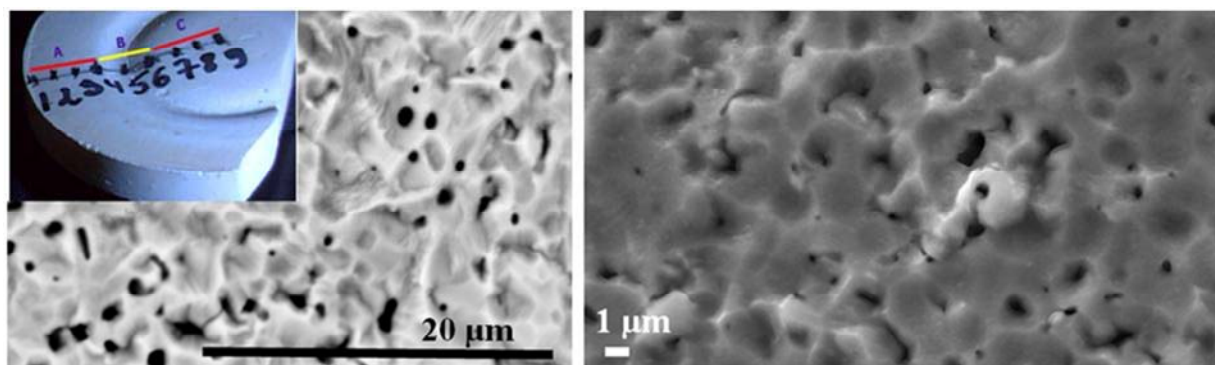


Рис. 1. Морфология поверхности охлаждаемой мишени (В-5, зона эрозии) после 5 часов распыления при плотности тока:  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  (слева),  $j = 80 \text{ mA/cm}^2$  (справа).

## Результаты и их обсуждение

На первом этапе были выполнены эксперименты по распылению охлаждаемых мишеней при различных значениях плотности разрядного тока. На рис. 1 (слева) показана морфология зоны эрозии (В-5) мишени ZnO после 5-часового распыления при плотности разрядного тока  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Предполагается, что в таком режиме распыления температура в приповерхностной области мишени

не поднимается выше  $150—200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из рисунка видно, что поверхность мишени относительно ровная и плотная, а на ней сформированы специфические образования в виде пор (углублений).

Существенным изменениям зона эрозии в процессе распыления при повышенных токах не подвергается (см. рис. 1, справа). Можно предположить, что характерная морфология мишени ZnO в обоих случаях является формой развития рельефа в результате каскадного распыления [8].

При токах распыления  $j = 80 \text{ мА/см}^2$  области А и С (т. е. вне зоны эрозии) не подвергаются каким-либо изменениям. Здесь морфологическая картина соответствует исходной поверхности спеченной керамической мишени ZnO. Однако на границе областей В и С обнаружены картины, отдаленно напоминающие характерные элементы так называемого дендритного роста (рис. 2). Элементы рельефа по своему происхождению следует

отнести к ростовым. Если принять во внимание, что подобные элементы рельефа не обнаружены на охлаждаемой мишени, распыляемой при низких значениях разрядного тока ( $j = 20 \text{ мА/см}^2$ ), то можно предположить, что материал для роста в эту зону приходит из зоны эрозии за счет более интенсивного распыления мишени при высоких значениях разрядного тока.

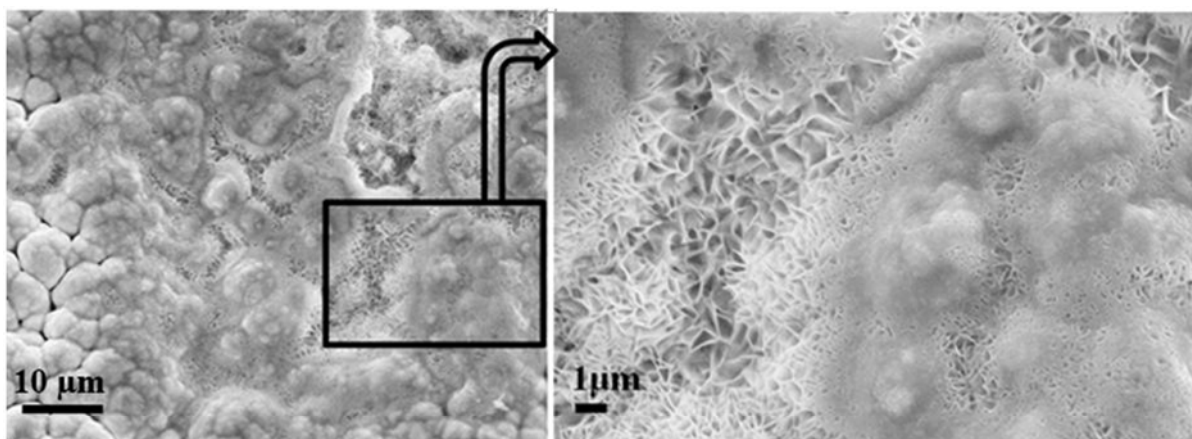


Рис. 2. Морфология поверхности охлаждаемой мишени на границе зоны эрозии и центра мишени после 5 часов распыления при плотности тока  $j = 80 \text{ мА/см}^2$ . Выделенный участок слева показан более подробно справа.

Существенной модификации поверхность неохлаждаемой мишени подвергается в процессе ее распыления при плотностях разрядного тока  $j > 60 \text{ мА/см}^2$ . При таких режимах из-за недостаточного теплоотвода от мишени ее температура существенно повышается. Это влияет не только на процессы формирования элементов рельефа поверхности мишени, но и на характеристики эмиссионного потока.

На рис. 3 приведены фотографии мишени, демонстрирующие тепловой режим распыляемой мишени. Температура мишени измерялась в момент выключения разряда через смотровое кварцевое окошко вакуумной камеры. При плотности тока  $j = 60 \text{ мА/см}^2$  температура мишени поднимается до  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при  $j = 120 \text{ мА/см}^2$  до  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

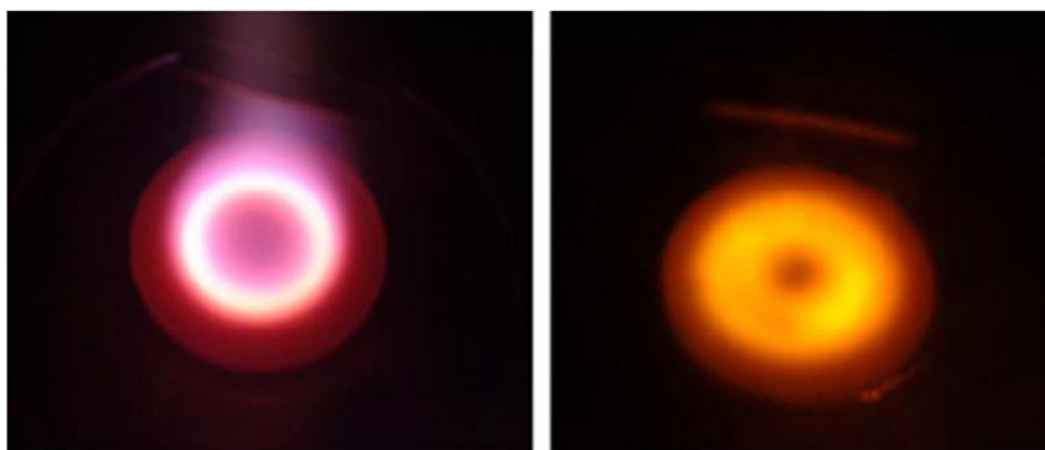


Рис. 3. Фотография мишени ZnO в процессе распыления ( $j = 120 \text{ мА/см}^2$ ) представлена слева, а в момент выключения разряда ( $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) — справа.

На рис. 4 приведена морфология поверхности неохлаждаемой мишени ZnO после полуторачасово-

го распыления при плотности тока  $j = 120 \text{ мА/см}^2$  и давлении  $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$  Для такого режима рас-

пыления характерно появление специфических кристаллических образований в областях А и С, т. е. вне зоны эрозии мишени. Сама зона эрозии В также подвергается значительным изменениям по сравнению с зоной эрозии охлаждаемой мишени. Вследствие интенсивного дефектообразования при ионной бомбардировке коэффициент диффузии частиц на поверхности мишени существенно выше, чем при обычной термической диффузии.

Ионная бомбардировка также стимулирует испарение вещества (ее можно назвать радиационно-ускоренной сублимацией). Таким образом, можно предположить, что характерная морфология поверхности мишени в области В является формой развития рельефа в результате каскадного распыления и радиационно-ускоренных процессов диффузии и испарения.

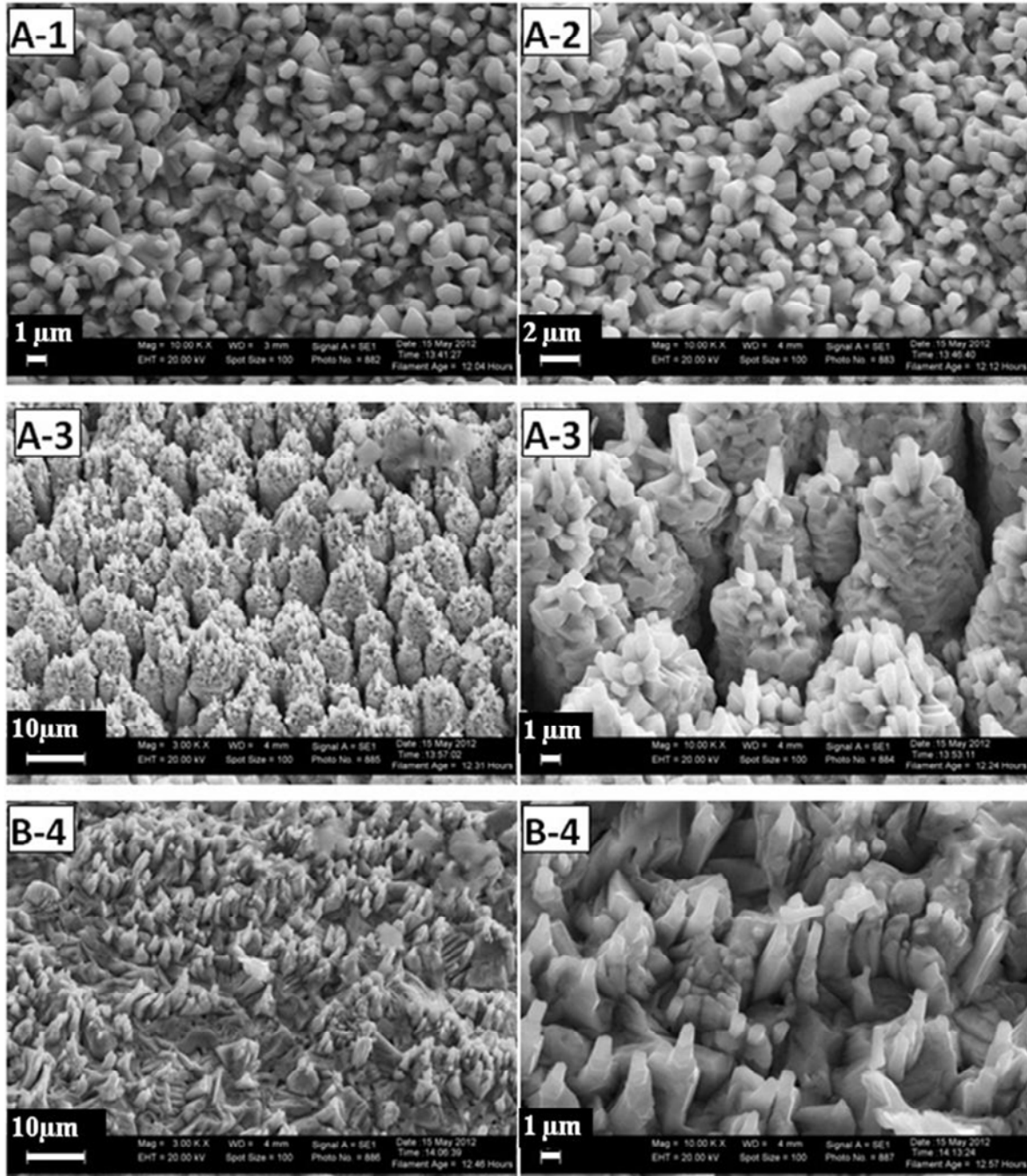


Рис. 4. Морфология поверхности «горячей» мишени ZnO после 1,5 часов распыления при плотности тока  $j = 120 \text{ мА/см}^2$  и давлении  $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$  Зоны А и В.

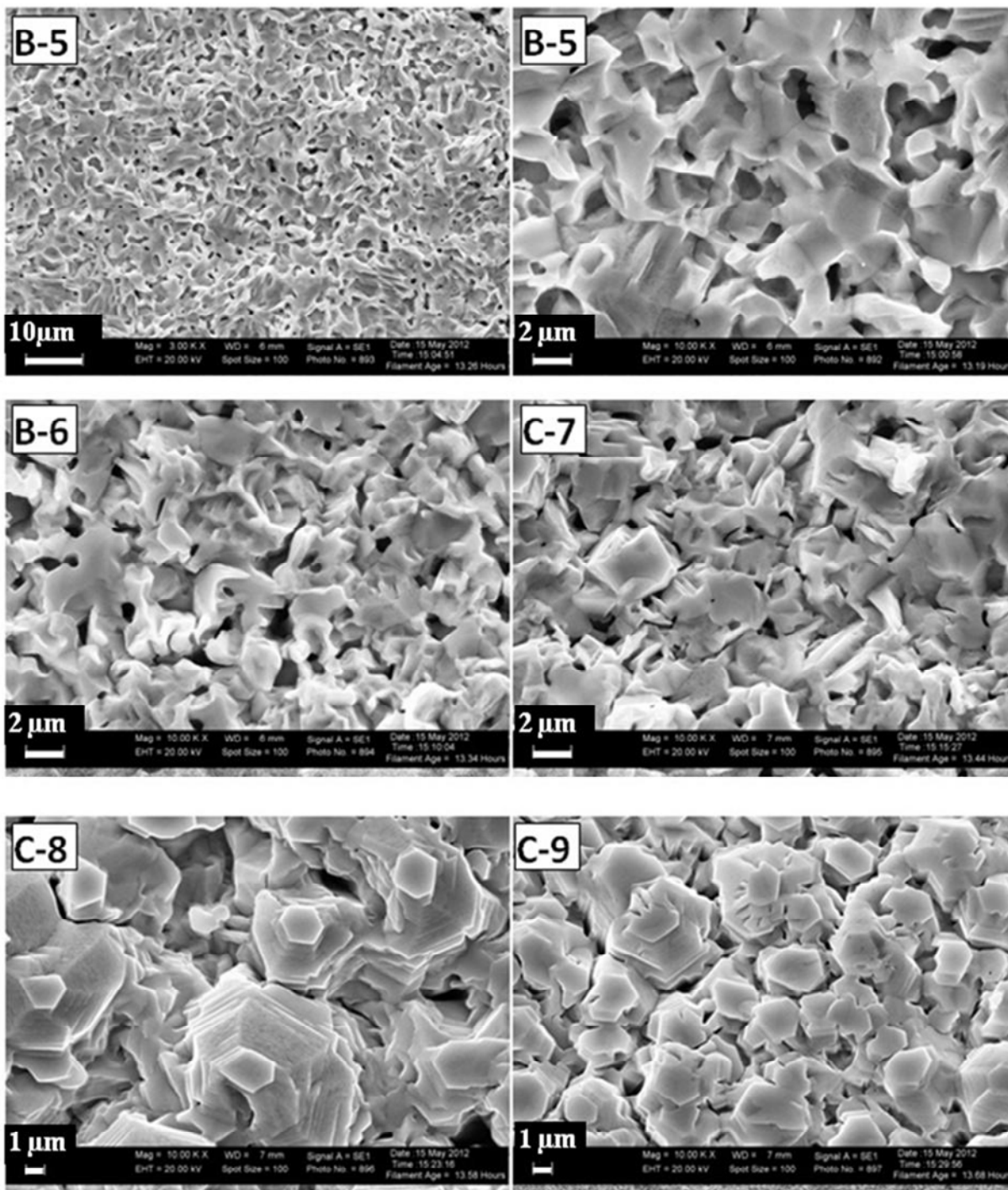


Рис. 4. Окончание.

В областях А и С происходит формирование рельефа в виде специфических кристаллических образований. Как видно из рис. 3 (справа), температура в зоне эрозии выше температуры в центре и на краю мишени. Предполагаем, что перепад температуры в указанных областях может составлять величину до  $\sim 150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ . Можно также полагать, что область эрозии В — это зона эмиссии (испарения) вещества, а области А и С — зоны осаждения.

Плотность потока вещества в зону роста и температура подложки являются параметрами,

которые определяют структурные особенности и свойства конденсата в процессах кристаллизации. По отношению к этим параметрам области А и С не являются эквивалентными (относительно окружения магнетронной плазмой), вследствие чего характерная форма кристаллических образований в этих областях сильно различается. Резкие границы между областями А и В, В и С отсутствуют. Снимки областей В-4, В-6 показывают, что в переходных областях А-В и В-С конкурируют два процесса: распыление и кристаллообразование.

В области А ближе к зоне эрозии рельеф сформирован вертикальными колоннами (А-3), состоящими из нитевидных монокристалликов (вискеров). Ближе к краю мишени (А-1, А-2) рельеф сформирован теми же монокристалликами, заполняющими эту область однородно. Можно предположить, что данная стадия является результатом разрастания и последующего слияния колонн, образованных на этом месте первоначально. В области С наблюдается иная картина кристаллических образований (рис. 4, С-7, С-8, С-9), имеющих все более отчетливую картину при приближении к центру мишени. Фигуры роста напоминают вид усеченных многогранных пирамид, сформированных в высоту последовательными слоями, имеющие преимущественно гексагональную форму (С-8), соответствующую кристаллической вюрцитной структуре ZnO.

Сравнение морфологических особенностей в областях мишени А и С при разных давлениях рабочего газа показало, что на характер кристаллообразования в них сильное влияние оказывает давление рабочего газа. При давлениях  $p \approx 10^{-3}$  мм рт.ст. материал вещества для кристаллизации в зону А и С поступает преимущественно за счет испарения 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. Дело в том, что повышение давления газа над распыляемой поверхностью выше  $(0,5—10) \times 10^{-2}$  мм рт.ст. приводит к возвращению обратно на мишень первично распыленных атомов по механизму обратной диффузии и обратного рассеяния [9]. При обратной диффузии распыленные атомы возвращаются обратно на мишень со средними энергиями, определяемыми температурой газа над распыляемой поверхностью. При этом они возвращаются из зон, удаленных от области распыления на большие расстояния, чем средняя длина свободного пути распыленных атомов. В процессе обратного рассеяния распыленные атомы возвращаются назад из-за рассеяния на атомах газа с меньших расстояний, чем длина свободного пути распыленных атомов. При этом они не успевают полностью растратить энергию, в результате чего имеют более высокие значения энергии, чем энергия теплового движения атомов газа. Это обстоятельство и приводит к существенной разнице процессов кристаллообразования в областях А и В при разных давлениях распыляющего газа.

Экспериментальным фактом, подтверждающим возвращение части распыленного вещества обратно на мишень, выступает распыленная масса, т. е. разница в массе мишени до и после распыления:  $\Delta m = 1,4571$  г — при давлении  $10^{-3}$  мм.рт.ст.,

$\Delta m = 1,2498$  г — при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст. Измерение масс мишеней проведено на аналитических весах.

### Заключение

В работе показано, что при больших плотностях разрядного тока ( $j > 60$  мА/см<sup>2</sup>) в процессе магнетронного распыления неохлаждаемая мишень оксида цинка нагревается до 1000 °С и ее поверхность подвергается существенной модификации. В зоне распыления (эрозии) происходят значительные изменения рельефа поверхности, а в областях (край и центр мишени), примыкающих к ней, наблюдается рост характерных кристаллических структур. Их структурное совершенство, стехиометрию, электрофизические и оптические свойства еще предстоит исследовать в деталях.

«Горячая» мишень, наряду с атомарным потоком, эмитирует микрометровые частицы, которые, попадая на ростовую поверхность, играют основную роль в процессах формирования эпитаксиальных пленок ZnO на аморфных и монокристаллических подложках. Также представляет интерес исследования процессов кристаллизации, происходящих на кусочках-подложках, помещенных в области роста на поверхности мишени (центр и край мишени). Работа в этом направлении уже проводится и будет отражена в следующих наших публикациях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00227.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. — Киев: Аверс, 2008.
2. Bleykher G. A., Krivobokov V. P., Yurjeva A. V., Sadykova I. // *Vacuum* **124**, 11 (2016).
3. Тумаркин А. В., Ходаченко Г. В., Казиев А. В., Щелканов И. А., Степанова Т. В. // *Успехи прикладной физики*. 2013. Т. 1. № 3. С. 276.
4. Chau R. Y., Ho W-S., Wolfe J. C., Licon D. L. // *Thin Solid Films*. **287**, 57 (1996).
5. Tesar J., Martan J., Rezek J. // *Surface & Coatings Technology* **206**, 1155 (2011).
6. Domaradzki J., Kaczmarek D., Prociow E. L., Borkowska A., Kudrawiec R., Misiewicz J., Schmeisser D., Beuckert G. // *Surface & Coatings Technology* **200**, 6283 (2006).
7. Юрков А. Н., Власова Т. В., Крикунов Г. А., Кононов М. А. // *Прикладная физика*. 2010. № 3. С. 103.
8. Берши Р., Виттмак К. Распыление под действием бомбардировки частицами. Вып. III. Характеристики распыленных частиц, применения в технике. — М.: Мир, 1998.
9. Барченко В. Т., Быстров Ю. А., Колгин Е. А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. — СПб.: Энергоатомиздат, 2000.

## Formation of crystal structures on a surface of the "hot" ZnO target at magnetron sputtering

A. M. Ismailov, S. L. Gammataev, M. R. Rabadanov, I. Sh. Aliev, and L. L. Emiraslanova

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

Received April 13, 2016

*For the first time, results of magnetron sputtering an uncooled ceramic ZnO target in an oxygen atmosphere are presented in this paper. The target is heated up to a temperature of 1000 °C at high discharge current densities ( $j > 60 \text{ mA/cm}^2$ ). Presented are typical target surface relief images obtained by scanning electron microscopy. A distinctive morphology is formed in the erosion area of a target. In the adjacent areas (the edge and the center of a target) there is observed the formation of a relief as a specific crystal structure, a shape and dimensions of which depend on the operating gas pressures in the system. It is assumed that to the processes of cascade spraying, typical for the spraying of cooled targets, for the spraying of "hot" targets there are added a radiation-accelerated diffusion and evaporation processes.*

PACS: 81.15.Cd

*Keywords:* magnetron sputtering, zinc oxide, uncooled ("hot") target, target erosion zone, surface morphology, Scanning Electron Microscope.

### REFERENCES

1. A. I. Kuzmichev, *Magnetron sputtering systems* (Kiev: Avers, 2008) [in Russian].
2. G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, A. V. Yurjeva, and I. Sadykova, *Vacuum* **124**, 11 (2016).
3. A. V. Tumarkin, G. V. Hodachenko, A. V. Kaziev, I. A. Schelkanov, and T. V. Stepanova, *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **1** (3), 276 (2013).
4. R. Y. Chau, W-S. Ho, J. C. Wolfe, and D. L. Licon, *Thin Solid Films*. **287**, 57 (1996).
5. J. Tesař, J. Martan, and J. Rezek, *Surface & Coatings Technology* **206**, 1155 (2011).
6. J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E. L. Prociow, A. Borkowska, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, D. Schmeisser, and G. Beuckert, *Surface & Coatings Technology* **200**, 6283 (2006).
7. A. N. Jurkov, T. V. Vlasova, G. A. Krikunov, and M. A. Kononov, *Prikladnaya Fizika*, No. 3 (2010).
8. R. Behrisch and K. Wittmaack, *Sputtering by particle bombardment III: characteristics of sputtered particles, technical applications*. (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
9. V. T. Barchenko, Yu. A. Bystrov, and E. A. Kolgin, *Ion-plasma technology in electronic manufacturing* (SPb.: Energoatomisdat, 2000) [in Russian].