

УДК 539.231:535.016

PACS: 81.15.Cd

## Ориентационные изменения в кристаллических пленках ZnO на темплейтах AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате термического воздействия

А. Э. Муслимов, А. В. Буташин, И. С. Смирнов, Е. Г. Новоселова,  
А. М. Исмаилов, В. А. Бабаев, Е. А. Вовк, В. М. Каневский

*В данной работе предложена методика формирования бинарных пленок AlN и ZnO неполярных и полуполярных ориентаций на сапфире термохимическим и термическим методами, а также выполнена их характеристика дифракционными и микроскопическими методами. Показано, что отжиг подложек сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности в восстановительной газовой среде при высокой температуре 1650 °C позволяет получать сплошные неполярные монокристаллическая пленка AlN с гексагональной структурой типа вюрцита. Приведены результаты постростового отжига (1200 °C) поликристаллической пленки ZnO толщиной около 1 мкм, нанесенной на поверхность темплейта (11 $\bar{2}$ 0) AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Анализ полюсных фигур рентгеновской дифракции демонстрирует формирование в результате постростового отжига текстурированной полуполярной пленки (10 $\bar{1}$ 1) ZnO. Такая методика формирования неполярных и полуполярных пленок AlN и ZnO может найти широкое применение в пьезоэлектронике и оптоэлектронике.*

*Ключевые слова:* сапфир, сканирующая электронная микроскопия, слои, оксидные пленки.

### Введение

Технические устройства на основе таких полифункциональных кристаллов, как нитрид алюминия AlN и оксид цинка ZnO, относящихся к структурному типу вюрцита, находят сегодня широкое применение в самых различных областях [1, 2]. Наиболее перспективным является их применение в пьезоэлектронике, в устройствах на по-

верхностных акустических волнах (ПАВ) и в оптоэлектронике. К примеру, использование комбинации эпитаксиальных пленок ZnO и AlN на подложках из сапфира может стать перспективной заменой таким распространенным материалам пьезоэлектроники, как кварц и ниобат лития, которые имеют ограниченные частотные диапазоны. Подложка из центросимметричного кристалла сапфира при этом используется в качестве звукопровода, а также матрицы для формирования структуры усилительных каскадов.

Важнейшим аспектом применения является ориентация пленок ZnO и AlN. Если для возбуждения объемных и поверхностных акустических волн в некоторых устройствах пьезотехники используются «полярные» пленки (вектор дипольного момента, которых параллелен 6-й оси в структуре вюрцита, нормален плоскости пленки), то для формирования сдвиговых объемных акустических волн необходимо использовать «неполярные» пленки, вектор дипольного момента в которых параллелен поверхности подложки.

Не менее важной является ориентация пленок со структурой вюрцита при их использовании в оптоэлектронике. Внутренние электрические поля как спонтанное, так и наведенное за счет пьезоэлектричества в механически-напряженных пленках нитридов при гетероэпитаксиальном наращивании на сапфирные подложки, препятству-

Муслимов Арсен Эмирбегович<sup>1</sup>, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Буташин Андрей Викторович<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

Смирнов Игорь Сергеевич<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

Новоселова Елена Григорьевна<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

Исмаилов Абубакар Магомедович<sup>2</sup>, доцент, к.ф.-м.н.

Бабаев Вагиф Алипулатович<sup>2</sup>, аспирант.

Вовк Елена Александровна<sup>3</sup>, к.ф.-м.н.

Каневский Владимир Михайлович<sup>1</sup>, заведующий лабораторией, д.ф.-м.н.

<sup>1</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59.

Тел. +7 (499) 135-53-91. E-mail: amuslimov@mail.ru

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет.

Россия, 367000, г. Махачкала, ул. Гаджиева, 43а.

<sup>3</sup> Институт монокристаллов НАН Украины.

Украина, 61001, г. Харьков, просп. Ленина, 60.

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2016 г.

© Муслимов А. Э., Буташин А. В., Смирнов И. С., Новоселова Е. Г., Исмаилов А. М., Бабаев В. А., Вовк Е. А., Каневский В. М., 2017

ет рекомбинации зарядов и образованию фотонов [3]. В этом случае решением проблемы является рост пленок в неполярном или полуполярном кристаллографических направлениях [4]. При этом поляризация в направлении, перпендикулярном поверхности слоя, уменьшается в случае полуполярных слоев и равна нулю, в случае неполярного слоя. Известно по работам [5, 6], что пленки ZnO и AlN со структурой вюрцита с выраженной текстурой в направлении оси  $\langle 0001 \rangle$  можно вырастить на неориентирующих подложках (стекло, ситал) благодаря наибольшей ретикулярной плотности и наименьшей свободной поверхностной энергии базисной плоскости (0001) [7]. Для выращивания

пленок со структурой вюрцита «неполярных» или «полуполярных» ориентаций используются ориентирующие подложки [8, 9] и эпитаксиальные технологии нанесения.

В данной работе предложена методика формирования бинарных пленок AlN и ZnO различных ориентаций на сапфире термохимическим и термическим методами, а также выполнена их характеристика дифракционными и микроскопическими методами.

### Эксперимент

Структурные данные всех трех изучаемых кристаллов приведены в таблице.

Таблица

Структурные данные кристаллов

Состав	Структурный тип	Пространственная группа	Параметр решетки $a$ , нм	Параметр решетки $c$ , нм	Z	Литература
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	корунд	$R\bar{3}c$	0,47540 (5)	1,29820 (6)	6	[7]
AlN	вюрцит	$P6_3mc$	0,3112	0,4982	2	[8]
ZnO	вюрцит	$P6_3mc$	0,3249 (6)	0,52042 (20)	2	[9]

Для исследований использовались сапфировые подложки R-ориентации  $(10\bar{1}2)$  со сверхгладкой поверхностью, которые затем отжигали в атмосферных условиях по методике [10] для формирования на их поверхности атомно-гладкой террасно-ступенчатой наноструктуры.

Пленки AlN на  $(10\bar{1}2)$ -поверхности сапфира получали термохимической нитридизацией при температуре 1650 °С по методике, подробно описанной в [2]. Такая температура нитридизации обеспечивает формирование на границе раздела фазы  $\gamma$ -оксинитрида алюминия [11], что благоприятно для предотвращения растрескивания пленки AlN из-за термических напряжений.

Пленки ZnO осаждали в камере магнетронного распыления на нитридизованные сапфировые подложки, нагретые до 600–800 °С, причем в атмосфере кислорода при давлении 1,33 Па и со скоростью роста пленки  $\sim 2$  нм с<sup>-1</sup>. Используемая методика магнетронного распыления подробно описана в [12]. Дополнительный отжиг пленок ZnO проводили на воздухе в диапазоне температур 1000–1200 °С в течение 1–3 ч.

Морфологию и шероховатость поверхности сапфировых подложек и пленок AlN, ZnO исследовали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47H PRO (производство NT-MDT) с кантилевером CSGO1. Все АСМ-изображения получены на воздухе в полуконтактной моде.

Для определения фазового состава и ориентации пленок использовали метод дифракции бы-

стрых электронов в геометрии на отражение при ускоряющем напряжении 75 кВ (электроннограф ЭМР-102), а также применяли рентгеновские методы (схема Лауэ, однокристалльная дифрактометрия) с использованием дифрактометра ДРОН-3М. Более детально микроструктуру и химический состав слоев на поверхности сапфировых подложек после нитридизации изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) на электронном микроскопе Helios (FEI, США) по стандартной методике.

### Результаты и их обсуждение

Данные зондовой и электронной микроскопии, а также дифракции быстрых электронов (рис. 1) и рентгеновской дифракции указывают, что на R-подложке сапфира после термохимической нитридизации формировалась сплошная монокристаллическая пленка AlN с гексагональной структурой типа вюрцита. Индексирование дифракционных данных показывает, что пленка AlN ориентирована неполярной  $(11\bar{2}0)$ -гранью параллельно плоскости  $(10\bar{1}2)$  сапфировой подложки. Дополнительные рефлексы, возникающих при наличии доменов и двойников, здесь не наблюдается.

Электронная микроскопия выявляет четкую границу раздела между пленкой AlN толщиной порядка 300 нм и подложкой (рис. 2), при этом

пленка мозаичная: наблюдаются отдельные монокристаллические блоки AlN с латеральными размерами 100–200 нм. О мозаичности пленки свидетельствует также некоторое уширение дифракционных рефлексов на электронограмме (рис. 1). Обращает на себя внимание совпадение границ блоков со ступенями на поверхности сапфира (на рис. 2 ступени отмечены стрелками), а монокристаллические блоки AlN в пленке ассоциированы с отдельными атомно-гладкими террасами на поверхности сапфира.

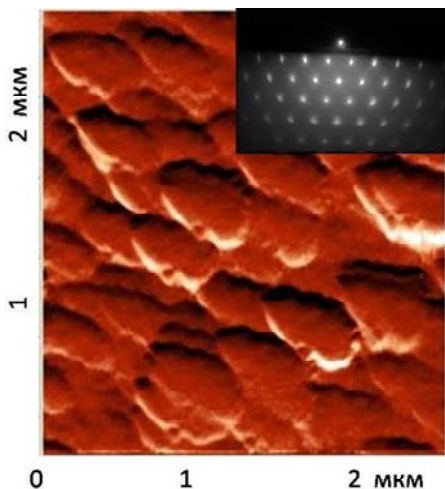


Рис. 1. Двумерное АСМ-изображения пленки  $(11\bar{2}0)$  AlN  $\parallel (10\bar{1}2)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На врезке: картина дифракции быстрых электронов этой пленки.

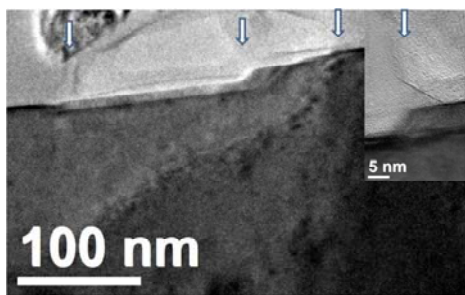


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение границы раздела пленки  $(11\bar{2}0)$  AlN  $\parallel (10\bar{1}2)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Стрелками указаны границы блоков. На врезке: граница раздела пленки  $(11\bar{2}0)$  AlN  $\parallel (10\bar{1}2)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в увеличенном масштабе.

Важно отметить, что наблюдаемая террасно-ступенчатая структура на поверхности сапфировой подложки (см. рис. 2) образовалась в процессе ее термохимической нитридации как результат травления в восстановительной газовой среде при высокой температуре 1650 °C [11]. Рост же ориентированной пленки AlN на сапфире происходил путем твердофазной эпитаксии из слоя AlN (аморфного или поликристаллического), образо-

вавшегося из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе термохимической нитридации. Что касается эпитаксиального соотношения в данном случае  $(11\bar{2}0) <10\bar{1}0>$  AlN  $\parallel (10\bar{1}2) <11\bar{2}0>$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1), то оно, вероятно, обусловлено сходством в расположении узлов обеих решеток на соответствующих плоскостях: это прямоугольники (почти квадраты) со сторонами приблизительно 5 ангстрем на плоскостях  $(11\bar{2}0)$  AlN и  $(10\bar{1}2)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Отметим, что нитридный слой на темплейте AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – неполярный.

На поверхность темплейтов  $(11\bar{2}0)$  AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наносили слой ZnO толщиной около 1 мкм при различных температурах подложки 600 °C, 700 °C, 800 °C. Рентгеновская дифрактометрия показала, что при всех температурах подложки растет поликристаллическая пленка ZnO.

После дополнительного отжига на воздухе при 1200 °C в пленке ZnO на темплейте  $(11\bar{2}0)$  AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> произошла перекристаллизация и пленка стала сильно текстурированной в плоскости  $(10\bar{1}1)$  (см. рис. 3), причем с небольшим содержанием кристаллитов текстурированных в плоскости  $(10\bar{1}0)$ , а также изменилась морфология ее поверхности (рис. 4). Анализ полюсных фигур рентгеновской дифракции позволяет рассматривать для полученной пленки ZnO ориентационное соотношение:  $(10\bar{1}1) <11\bar{2}0>$  ZnO  $\parallel (11\bar{2}0) <10\bar{1}0>$  AlN. Полученная эпитаксиальная пленка ZnO – полуполярная, однако ее ориентация представляется неожиданной с учетом изоструктурности обоих соединений ZnO и AlN, а также близкой метрики их кристаллических решеток (см. таблицу). Вероятно, при реализованных условиях синтеза пленки ZnO происходил латеральный рост кристаллитов, а одна из наиболее развитых и медленно растущих граней пирамиды  $\{10\bar{1}1\}$  оставалась параллельной подложке. Поскольку ZnO и AlN являются полярными соединениями, то на границе интерфейса возможно локальное диполь-дипольное взаимодействие, которое также может привести к ориентационному развороту оси текстуры пленки относительно оси текстуры подложки. Однако основным фактором является то, что огранка ZnO характеризуется небольшим числом простых форм: моноэдры  $\{000\bar{1}\}$  и  $\{0001\}$ , гексагональная призма  $\{10\bar{1}0\}$  и гексагональная пирамида  $\{10\bar{1}1\}$ . Возможно, изоморфной эпитаксии пленки ZnO на темплейте  $(11\bar{2}0)$  AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удалось бы добиться повышением температуры отжига, однако здесь препятствием будет заметная сублимация ZnO.

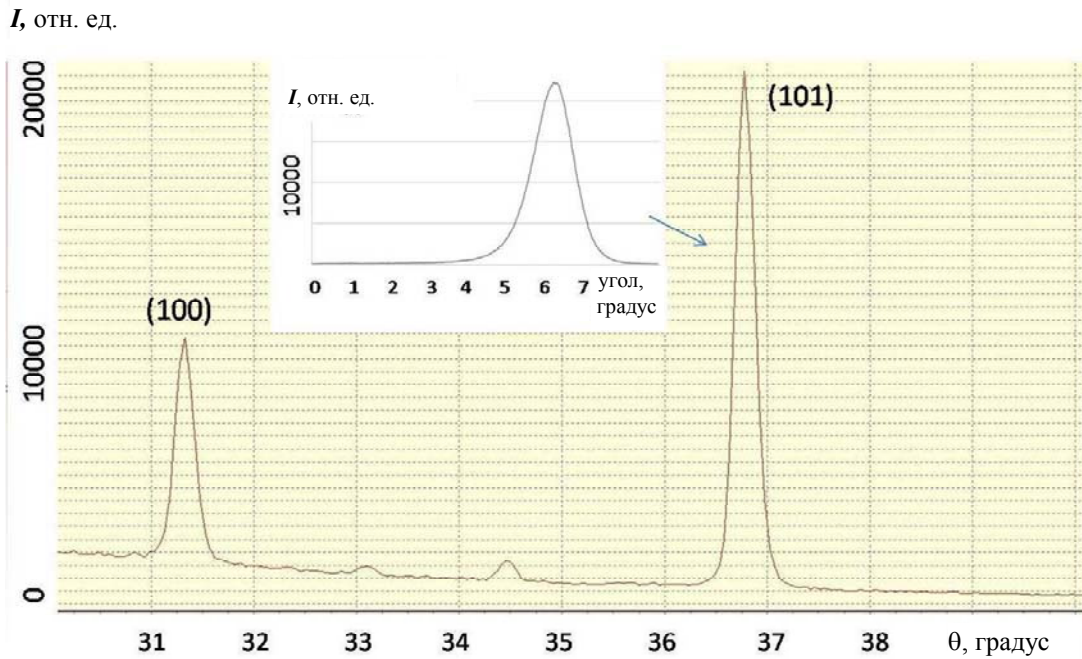


Рис. 3. Кривая интенсивности  $I$  дифракционного рентгеновского отражения пленки  $ZnO$  на темплейте  $(11\bar{2}0) AlN \parallel (10\bar{1}2) Al_2O_3$  после отжига при  $1200^\circ C$  на воздухе (постростовой). На врезке: кривая сечения полюсной фигуры  $(10\bar{1}1) ZnO$ .

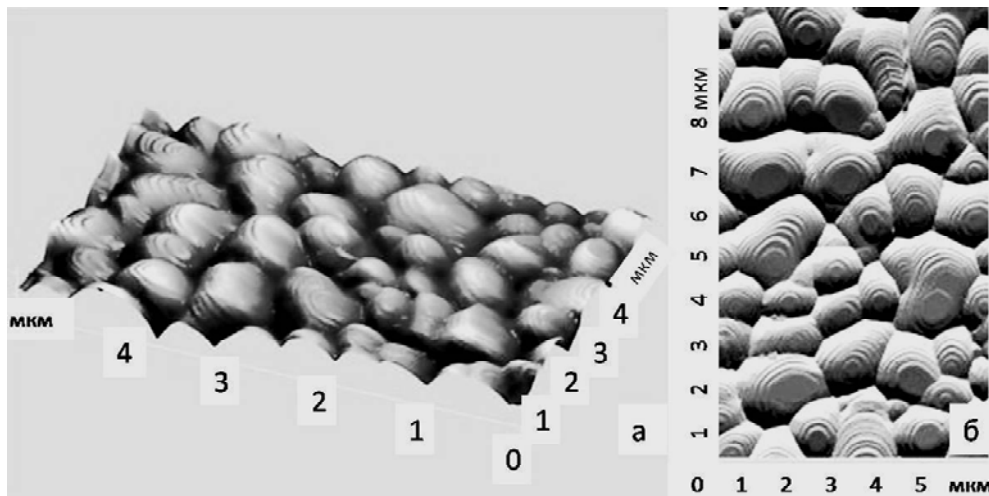


Рис. 4. Трехмерное (а) и двумерное (б) АСМ-изображения пленки  $ZnO$  на темплейте  $(11\bar{2}0) AlN \parallel (10\bar{1}2) Al_2O_3$  после отжига при  $1200^\circ C$  на воздухе (постростовой).

### Заключение

Предложенная методика термохимической нитридации [11] подложек сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности в восстановительной газовой среде при высокой температуре  $1650^\circ C$  позволяет получать сплошные неполярные монокристаллическая пленка  $AlN$  с гексагональной структурой типа вюрцита. Эпитаксиальное соотношение получаемое при этом  $(11\bar{2}0) \langle 10\bar{1}0 \rangle AlN \parallel (10\bar{1}2) \langle 11\bar{2}0 \rangle Al_2O_3$ , ве-

роятно, обусловлено сходством в расположении узлов обеих решеток на соответствующих плоскостях. При нанесении на поверхность темплейтов  $(11\bar{2}0) AlN/\alpha-Al_2O_3$  слоя  $ZnO$  толщиной около  $1 \mu m$  при различных температурах подложки  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$  растет поликристаллическая пленка  $ZnO$ , преимущественно текстурированная плоскостью  $(0001)$  параллельно плоскости подложки. Однако постростовой отжиг на воздухе при  $1200^\circ C$  приводит к перекристаллизации пленки, в результате чего она становится сильно текстури-

рованной в плоскости  $(10\bar{1}1)$ . Анализ полюсных фигур рентгеновской дифракции позволяет рассматривать для полученной полуполярной пленки ZnO ориентационное соотношение:  $(10\bar{1}1) \langle 11\bar{2}0 \rangle$  ZnO  $\parallel$   $(11\bar{2}0) \langle 10\bar{1}0 \rangle$  AlN. Такая методика формирования неполярных и полуполярных пленок AlN и ZnO может найти широкое применение в пьезоэлектронике и оптоэлектронике.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» «Структурная диагностика материалов» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-02-01197 а, № 16-02-00227а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cui J., Sun A., Reshchikov M., et al. // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. Vol. 5. P. 7.
2. Hsua Y. P., Changa S. J., Sua Y. K., et al. // J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 261. P. 466.
3. Bernardini F., Fiorentini V. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 9427.
4. Den Baars S., Nakamura Sh., Speck J. // Compound Semiconductor. 2007. Vol. 13. No. 6. P. 37.
5. Akiyama M. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 350. No. 1. P. 85.
6. Зима В. Н., Козлов А. Г., Танская Т. Н., Блинов В. И., Лобов И. А. // Вестник ОмГУ. 2013. № 2. С. 68.
7. Meyer B., Dominik M. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 035403.
8. Liu T., Xujun S., Jicai Zhang, et al. // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 26040.
9. Tian J. S., Peng C. Y., Wang W. L. et al. // Phys Status Solidi. 2013. Vol. 7. P. 293.
10. Muslimov A. E., Asadchikov V. E., Butashin A. V. et al. // Crystallogr. Rep. 2016. No. 61. P. 730.
11. Danko A. Ya., Rom M. A., Sidelnikova N. S., Kaltayev Kh. Sh., Nizhankovsky S. V., Fedorov A. I. // Functional Mater. 2007. Vol. 14. P. 460.
12. Butashin A. V., Kanevskii V. M., Muslimov A. E., Rakova E. V., Mikhailov V. I., Babaev V. A., Ismailov A. M., Rabadanov M. Kh. // Crystallography Reports. 2014. Vol. 59. No. 3. P. 418.

PACS: 81.15.Cd

## Orientation changes in the crystal films of ZnO on AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> templates as a result of the thermal influence

A. E. Muslimov<sup>1</sup>, A. V. Butashin<sup>1</sup>, I. S. Smirnov<sup>1</sup>, E. G. Novoselova<sup>1</sup>, A. M. Ismailov<sup>2</sup>, V. A. Babaev<sup>2</sup>, E. A. Vovk<sup>3</sup>, and V. M. Kanevsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup> FSRC «Crystallography and Photonics» RAS  
59 Leninskii pr., Moscow, 117333, Russia  
E-mail: amuslimov@mail.ru

<sup>2</sup> Dagestan State University  
43-a Gadzhiev str., Makhachkala, 367000, Russia

<sup>3</sup> Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine  
60 Lenina av., Kharkiv, 61001, Ukraine

Received December 21, 2016

*Consideration is given to a method of forming binary AlN and ZnO films with non-polar and semi-polar orientations on sapphire by thermochemical and thermal method. Their characterization is performed by diffraction and microscopic methods. It is shown that the annealing of sapphire substrates with terrace-step nanostructure surface in a reducing atmosphere at a high temperature of 1.650 °C allows to receive a continuous non-polar AlN single crystal film with a hexagonal wurtzite type structure. Also presented are the results of after-growth annealing (1200 °C) of a polycrystalline ZnO film thickness of about 1 micron deposited onto the surface of the template  $(11\bar{2}0)$  AlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The analysis of the X-ray diffraction pole figures shows the formation of the semi-polar textured  $(10\bar{1}1)$  ZnO films as a*

***result of after-growth annealing. This method of forming the non-polar and semi-polar AlN and ZnO films can be widely used in piezoelectronics and optoelectronics.***

*Keywords:* sapphire, zinc oxide films, layers, atomic force microscopy.

## REFERENCES

1. J. Cui, A. Sun, M. Reshchikov, et. al., MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **5**, 7 (2000).
2. Y. P. Hsua, S. J. Changa, Y. K. Sua, et al. J. Cryst. Growth., **261**, 466 (2004).
3. F. Bernardini and V. Fiorentini, Phys. Rev. B. **57**, 9427 (1998).
4. S. Den Baars, Sh. Nakamura, and J. Speck, Compound Semiconductor. **13** (6), 37 (2007).
5. M. Akiyama, Thin Solid Films. **350** (1), 85 (1999).
6. V. N. Zima, A. G. Kozlov, T. N. Tanskaya, V. I. Blinov, and I. A. Lobov, Vestnik Omsk Gos. Univ. No. 2, 68 (2013).
7. B. Meyer and M. Dominik, Phys. Rev. B. **67**, 035403 (2003).
8. T. Liu, S. Xujun, Jicai Zhang, et al., Sci. Rep. **6**, 26040 (2016).
9. J. S. Tian, C. Y. Peng, W. L. Wang, et al., Phys Status Solidi. **7**, 293 (2013).
10. A. E. Muslimov, V. E. Asadchikov, A. V. Butashin, et al., Crystallogr. Rep. No. 61, 730 (2016).
11. A. Ya. Danko, M. A. Rom, N. S. Sidelnikova, Kh. Sh. Kaltaev, S. V. Nizhankovsky, A. I. Fedorov, Functional Mater. **14**, 460 (2007).
12. A. V. Butashin, V. M. Kanevskii, A. E. Muslimov, E. V. Rakova, V. I. Mikhailov, V. A. Babaev, A. M. Ismailov, and M. Kh. Rabadanov, Crystallography Reports. **59** (3), 418 (2014).