

Короткое сообщение

Тонкопленочные структуры на основе систем ZnO/SiC и ZnO/C

А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров*, С.Ш. Махмудов

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, пр. Ярагского, 94, 367015 Махачкала, Россия

(Получено 12.01.2018; в отредактированной форме – 25.04.2018; опубликовано online 29.04.2018)

Исследованы процессы магнетронного формирования тонкопленочных трехслойных структур ZnO/X/ZnO, где в качестве промежуточного слоя X использованы аморфные слои углерода и карбида кремния. Исследованы процессы, происходящие на интерфейсах ZnO/углерод и ZnO/SiC при отжиге тонкопленочных структур в инертной атмосфере. Показано, что различия в морфологии и структуре слоев ZnO после отжига обусловлены различием химических реакций, протекающих на интерфейсах, и механизмов диффузии компонентов по межзеренным границам.

Ключевые слова: Тонкая пленка, Магнетронное распыление, Оксид цинка, Углерод, Карбид кремния.

DOI: 10.21272/jnep.10(2).02041

PACS numbers: 68.65.Ac, 81.15.Cd,
81.40.Gh, 78.66.Hf

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов формирования и свойств многослойных тонкопленочных структур на основе оксида цинка открывает новые возможности для совершенствования систем отображения информации, солнечных преобразователей, светоизлучающих устройств [1]. Архитектура подобных структур и область их применения весьма разнообразны [2-5]. Особый интерес для разработки новых оптоэлектронных и сенсорных устройств представляют тонкопленочные структуры на основе ZnO, где в качестве промежуточных слоев используются слои различных аллотропных форм углерода или его соединений [6-9]. Возможность практического использования таких структур делает актуальным изучение условий зарождения и роста слоев, составляющих эти структуры, а также процессов, происходящих в слоях и на межслоевых интерфейсах при высокотемпературном воздействии в бескислородной атмосфере.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей формирования трехслойных тонкопленочных структур ZnO/C/ZnO и ZnO/SiC/ZnO на кремниевых подложках. Исследованы также процессы трансформации данных структур при отжиге в токе аргона.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез слоев проводился в установке ALCATEL методом DC-магнетронного распыления в атмосфере Ar. В качестве подложек использовались пластины термически окисленного с поверхности кремния КЭФ (40 Ом × см) размером 25 × 10 × 0.4 мм. Исползованные для синтеза слоев ZnO и SiC мишени диаметром 50 мм и толщиной 4 мм были получены методом искрового плазменного спекания соответствующих порошков чистотой 99.95 %. Мишень для синтеза углеродных слоев была изготовлена из изостатического графита чистотой 99.9 %. Температура синтеза трехслойных структур была 250 °С.

Последующие отжики синтезированных структур

велись в трубчатой печи при температуре 800 °С в токе аргона 10 см³/мин в течение 30 минут.

Морфология тонкопленочных структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для проведения фазового и структурного анализа был задействован дифрактометр Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды) с источником рентгеновского излучения $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$.

2. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Трехслойная структура на основе ZnO и SiC

На дифрактограмме исходной структуры ZnO_{300 нм}/SiC_{100 нм}/ZnO_{300 нм}/Si_{подл} (рис. 1а) на фоне подложечных рефлексов присутствуют пики, соответствующие нанокристаллической фазе ZnO со структурой вюрцита (ICSD № 98-006-5120). Стоит отметить отсутствие преимущественной ориентации, характерное для пленок ZnO, синтезированных методом магнетронного распыления [10,11]. Рефлексы, которые могут быть отнесены к кристаллической фазе карбида кремния отсутствуют, что свидетельствует об аморфном состоянии 100 нанометровой прослойки SiC. В результате отжига трехслойной структуры в токе аргона при температуре 800 °С в течение 30 мин наблюдается рост интенсивности рефлексов ZnO и их сужение, что обусловлено улучшением кристаллического совершенства и ростом среднего размера кристаллитов в слоях ZnO (рис. 1б). Максимальная относительная интенсивность пика 002 ZnO свидетельствует о формировании в ZnO преимущественной ориентации кристаллитов по нормали к поверхности. Кристаллизации фазы SiC и образование новых фаз в результате термообработки не наблюдалось.

На рис. 2 приведены микрофотографии поперечных сколов исходной структуры ZnO/SiC/ZnO, синтезированной при температуре 250 °С, и структуры ZnO/SiC/ZnO, подвергнутых отжигу в токе аргона.

* cht-if-ran@mail.ru

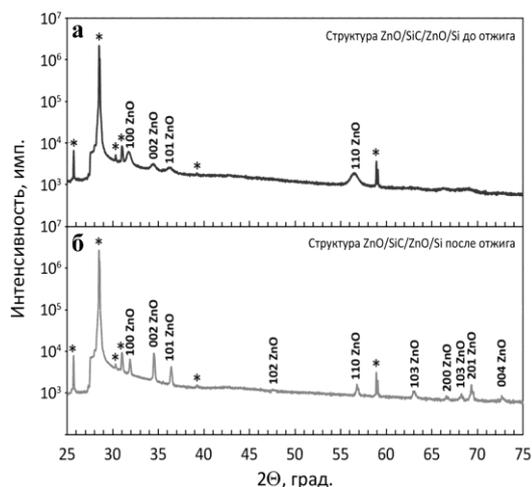


Рис. 1 – Дифрактограммы исходной структуры ZnO/SiC/ZnO (а) и структуры, подвергнутой отжигу в токе аргона при 800 °С (б). Звездочкой отмечены пики, соответствующие кремниевой подложке

На поперечных сколах исходной структуры (рис. 2а) можно видеть, что верхний и нижний слои ZnO имеют сходную столбчатую морфологию. Это позволяет предполагать, что наличие аморфного подслоя SiC практически не влияет на условия зарождения и роста слоев ZnO. Отжиг синтезированных структур при температуре 800 °С в атмосфере аргона приводит к существенной трансформации слоев ZnO (рис. 2б). В результате отжига в нижнем слое ZnO наблюдается уширение блоков с сохранением четкой границы интерфейса, в то время как в верхнем слое ZnO помимо уширения блоков происходит изменение рельефа поверхности и формирование полостей на границе SiC–ZnO.

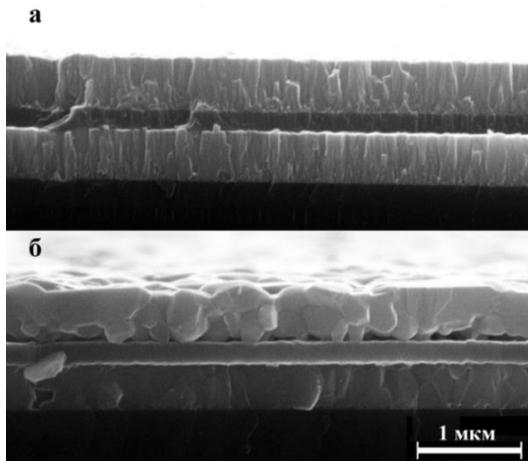


Рис. 2 – SEM-микрофотографии поперечных сколов исходной структуры ZnO/SiC/ZnO (а) и структуры, подвергнутой отжигу (б)

Мы полагаем, что при нагреве трехслойных структур ZnO/SiC/ZnO до 800 °С в инертной атмосфере на интерфейсах ZnO–SiC и SiC–ZnO в результате химического взаимодействия ($4ZnO + SiC \rightarrow 4Zn + SiO_2 + CO_2$) происходит формирование тонкого аморфного слоя SiO₂, пассивирующего поверхность SiC. При этом дальнейшее взаимодействие карбида

кремния с оксидом цинка минимизируется и сводится исключительно к незначительному легированию кремнием интерфейсной области оксида цинка. В пользу такого сценария говорит тот факт, что толщина промежуточного слоя SiC после отжига остается практически неизменной (рис. 2б).

Различия в морфологии верхнего и нижнего слоев ZnO обусловлены тем, что рекристаллизация верхнего слоя происходит с участием газофазных процессов испарения и осаждения оксида цинка. При этом испарению подвергается в первую очередь нижняя дефектная переходная область слоя оксида цинка, на интерфейсе «SiC/верхний слой ZnO», характерная для магнетронных слоев ZnO, синтезированных при относительно низких температурах [12], а осаждение происходит преимущественно на гранях 002 на относительно холодной верхней поверхности трехслойной структуры, что подтверждается ростом интенсивности соответствующего рефлекса (рис. 1). Эти процессы приводят к формированию микропор в области верхнего интерфейса и росту рельефа поверхности верхнего слоя оксида цинка.

Напротив, наличие плотной оболочки карбида кремния и отсутствие активного нанокристаллического рыхлого слоя на интерфейсе нижний слой ZnO–SiC препятствуют разложению и испарению нижнего слоя оксида цинка и способствуют сохранению его плотной безпористой структуры. Дальнейший рост температуры отжига приводит к расслоению трехслойной структуры по линии интерфейса, обусловленному ростом давления продуктов реакции.

Таким образом можно констатировать, что тонкие сплошные аморфные слои карбида кремния могут быть использованы для защиты функциональных слоев на основе оксида цинка, эксплуатируемых при высоких температурах, вплоть до 800 °С.

2.2 Трехслойная структура на основе ZnO и углерода

Трехслойная структура ZnO_{250 нм}/C_{200 нм}/ZnO_{250 нм} была синтезирована при температуре 250 °С путем последовательного dc магнетронного распыления мишеней ZnO и графита. На рис. 3 приведены микрофотографии поперечных сколов исходной трехслойной структуры ZnO/C/ZnO, а также структуры после отжига в токе аргона в течение 30 минут при 800 °С. Скол исходной тонкопленочной структуры демонстрирует идентичность морфологии верхнего и нижнего слоев оксида цинка, что свидетельствует об отсутствии, при данной температуре, как и в случае использования в качестве промежуточного слоя SiC, ориентирующего действия подложки на осаждаемые слои оксида цинка. Как видно из рис. 3б, отжиг слоев приводит к трансформации прилегающих слоев ZnO. На обоих интерфейсах происходит экзотермическая реакция восстановления оксида цинка углеродом. Наличие градиентов концентраций приводит к транспорту CO₂ и паров цинка к относительно холодной внешней поверхности тонкопленочной структуры, на которой происходит обратная реакция окисления цинка в присутствии CO₂ с образованием ZnO и его осаждением на внешней поверхности структуры. Представленные результаты демонстри-

руют возможность протекания реакций по методу химического транспорта [13] в наномасштабе:

- на интерфейсах слоев – $2\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Zn} + \text{CO}_2$;
- и обратной реакции на более холодной поверхности верхнего слоя $\text{ZnO} - \text{Zn} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$.

В пользу протекания таких реакций свидетельствует наблюдаемое на рис. 3б существенное снижение толщины углеродного слоя с одновременным ростом пористости слоев оксида цинка в области интерфейсов и увеличением толщины внешнего слоя оксида цинка.

а



б

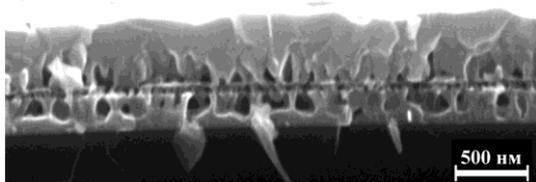


Рис. 3 – SEM-микрофотографии поперечных сколов исходной структуры ZnO/SiC/ZnO (а) и структуры, подвергнутой отжигу (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что состав и морфология промежуточных слоев существенным образом влияют на процессы формирования и мор-

фологию трехслойных тонкопленочных структур ZnO/X/ZnO , а также на процессы, происходящие при их отжиге в инертной атмосфере:

1. Слои оксида цинка в трехслойной структуре ZnO/SiC/ZnO имеют изначально идентичную морфологию, что свидетельствует об идентичных механизмах зарождения. При отжиге структуры в инертной атмосфере на обоих интерфейсах в результате химической реакции между SiC и ZnO происходит формирование тонких слоев SiO_2 , пассивирующих поверхность SiC. Различия в характере трансформации морфологии верхнего и нижнего слоев оксида цинка в процессе отжига связаны с различиями в механизмах их рекристаллизации, обусловленными различием структуры слоев ZnO в области интерфейсов.
2. Слои оксида цинка в трехслойной структуре ZnO/C/ZnO , как и в структуре ZnO/SiC/ZnO , имеют идентичную морфологию. Отжиг структур при 800°C приводит к взаимодействию углерода с прилегающими слоями ZnO. Формирующиеся при этом CO_2 и пары цинка диффундируют к относительно холодной внешней поверхности тонкопленочной структуры, на которой происходит обратная реакция окисления цинка. При этом, в отличие от структуры ZnO/SiC/ZnO , на интерфейсах структуры ZnO/C/ZnO не происходит формирование новых фаз, препятствующих взаимодействию слоев.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН в рамках выполнения Госзадания № АААА-А17-117021310364-1.

Thin Film Systems Based on ZnO/SiC and ZnO/C

A.Kh. Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, S.Sh. Makhmudov

Institute of Physics, Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences, 94, Yaragskogoy Str., 367015 Makhachkala, Russia

The processes of formation of ZnO/X/ZnO three-layer structures (where X – intermediate layer of C or SiC) by magnetron sputtering are studied. The processes taking place at the ZnO/C and ZnO/SiC interfaces of the multilayered films upon annealing in an inert gas are investigated. It is shown that the differences in the morphology and structure of the ZnO sublayers after annealing are due to the difference in chemical reactions occurring at the interfaces and the diffusion mechanisms of the components along the grain boundaries.

Keywords: Thin film, Magnetron sputtering, ZnO, Carbon, SiC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.B. Djurišić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, *Prog. Quant. Electron.* **34**, 191 (2010).
2. J.H. Kim, J.H. Lee, S.-W. Kim, *Ceram. Int.* **41**, 7146 (2015).
3. M.I. Khan, K.A. Bhatti, R. Qindeel, *Results Phys.* **7**, 651 (2017).
4. Zh. Wang, F. Xu, H. Wang, *Materials (Basel)* **10** No 1, 37 (2017).
5. Y. Morita, N. Ohtani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 02CB03 (2018).
6. A. Ghosh, T. Bhowmick, S.B. Majumdera, *J. Appl. Phys.* **123**, 084501 (2018).
7. F.W. Fernandes, V.F. Gigante de Paivaa, G.P. Thim, *Mater. Res.* **19** No 3, 497 (2016).
8. Z.D. Sha, Y. Yan, W.X. Qin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3240 (2006).
9. C. Caliendo, M. Hamidullah, F. Laidoudi, *Proceedings* **1**, 21 (2017).
10. A.Sh. Asvarov, S.Sh. Makhmudov, A.Kh. Abduev, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 4, 04053 (2016)
11. A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, *Tech. Phys. Lett.* **43** No 11, 1016 (2017).
12. I. Sieber, N. Wanderka, J. Haen, *Thin Solid Films* **330**, 108 (1998).
13. A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, A. Omaev, *J. Phys. Conf. Ser.* **345**, 012046 (2012).