

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73

СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ZnO, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ Al₂O₃ ОРИЕНТАЦИИ (0001) В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Ю. А. Волковский^{1,*}, В. А. Жернова¹, М. С. Фоломешкин¹, П. А. Просеков¹,
А. Э. Муслимов¹, А. В. Буташи¹, А. М. Исмаилов³, Ю. В. Григорьев¹,
Ю. В. Писаревский¹, В. М. Каневский^{1,2}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан, Россия

* E-mail: irlandez08@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Представлены результаты исследований особенностей роста пленок оксида цинка, полученных на подложках сапфира методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле. Анализ пленок проведен с применением методов высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, построения полюсных фигур и электронной микроскопии. Выявлена последовательность изменения латеральной структуры по мере увеличения толщины пленки, также зависящая от локального потенциала. Так, области с более высоким потенциалом поверхности соответствуют эпитаксиальному соотношению $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle(0001)\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle(0001)$ с наименьшим несоответствием параметров решеток.

DOI: 10.31857/S0023476123020212, EDN: BTJWEV

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка привлекает особое внимание исследователей благодаря применению эпитаксиальных структур на его основе во многих научных и промышленных областях. Пленки ZnO обладают отличительными характеристиками — относительно высокой оптической прозрачностью во всей видимой области спектра в совокупности с наблюдаемыми пьезооптическими и пьезоэлектрическими свойствами [1–3]. Благодаря сочетанию этих характеристик планарные структуры оксида цинка широко используются в различных технологических устройствах: солнечных элементах, датчиках газа, прозрачных проводящих материалах, устройствах с поверхностными акустическими волнами и пьезоэлектрических преобразователях [4–6].

Если для формирования ансамблей наноструктур ZnO на поверхности подложки приходится в первую очередь учитывать особенности ее микро- и нанорельефа, то при получении эпитаксиальных пленок важным оказывается соответствие кристаллической структуры (строения) пленки и подложки [7].

Для формирования пьезоактивных пленок ZnO (0001) традиционно используются подложки сапфира базисной ориентации (0001) [8]. Однако структуры гексагонального ZnO и ромбоэдрического сапфира не тождественны, и при росте пленок ZnO на сапфире наблюдается их срастание по базисным плоскостям обеих структур $\text{ZnO}(0001)\parallel\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Вместе с тем встречаются различные кристаллиты, развернутые относительно оси $\langle 0001\rangle$ сапфира на 30° , т.е. ориентаций $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ и $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$, для которых несоответствие параметров составляет 18.4 и 31.8% соответственно [9]. Также имеются сообщения об обнаружении развернутых на 21.8° кристаллитов в пленках ZnO на сапфировых подложках ориентации (0001) [10]. Подавление ростовых доменов (разворота кристаллитов) в эпитаксиальных пленках ZnO ориентации [0001] на сапфире достигается введением избыточной концентрации цинка в зону роста с использованием технологии молекулярно-лучевой эпитаксии [9]. В этом случае реализуется эпитаксиальное соотношение $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\parallel\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$, но при этом в пленке возникают значительные механи-

ческие напряжения из-за сравнительно большой величины рассогласования параметров решетки пленки и подложки (18.4%).

Другой возможностью повышения концентрации цинка в ростовой зоне для подавления нежелательных ростовых доменов [9] является использование “плавающего” потенциала подложки [11]. В магнетронной распылительной системе в зависимости от местоположения относительно магнетрона изменяется потенциал, до которого отрицательно заряжается диэлектрическая подложка в плазме магнетронного разряда. Заряженные центры на поверхности подложки могут являться областями стока положительно заряженных ионов цинка Zn^{2+} из окружающей плазмы. Однако при росте методом магнетронного распыления влияние неоднородности электрического поля на кинетику процессов зародышеобразования ZnO исследовано лишь на примере получения текстурованных пленок на аморфных подложках [11].

В настоящей работе приведены результаты исследования образцов пленок (0001) ZnO, полученных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле при разных значениях локального потенциала поверхности сапфировых подложек. Анализ структуры пленок был проведен с применением ряда рентгенодифракционных методов исследования: высокоразрешающей двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, метода построения полюсных фигур, а также метода просвечивающей электронной микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образцов. Эпитаксиальные пленки ZnO осаждали методом магнетронного распыления с использованием методик и оборудования, подробно описанных в [11]. Монокристаллические подложки сапфира ориентации (0001) для роста эпитаксиальных пленок ZnO изготавливали по методике, описанной в [7]. После финишной химико-механической полировки и отмычки величина шероховатости поверхности подложек не превышала 0.2 нм. Подложки дополнительно отжигали на воздухе при температуре 1100°C для формирования атомно-гладкой поверхности.

Для оценки плавающего потенциала использовали зонд, изготовленный из нихромовой проволоки диаметром 0.3 мм, вставленный в керамический капилляр [11]. Плавающий потенциал измеряли электростатическим вольтметром C503 (класс точности 0.5). Опорным электродом служил заземленный анод магнетронной системы. Пленку ZnO наносили при температуре 810°C в атмосфере кислорода при давлении 1.33 Па и силе тока разряда 100 мА. Скорость роста пленок составляла ~2 нм/с. Подложки сапфира размещали

в двух положениях (L , H) на расстоянии 5 мм друг от друга. С помощью зондов получены следующие величины плавающего потенциала (отрицательного по знаку): в точке $L \sim 16\text{--}18$ В, в точке $H \sim 9\text{--}12$ В. Сформированные таким образом пленки ZnO обозначены как $L\text{-ZnO}$, $H\text{-ZnO}$.

Рентгенодифракционные исследования. Метод высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии – широко применяемый и весьма эффективный метод исследования слоистых кристаллических структур, позволяющий получить информацию как о составе, однородности слоев и их толщинах, так и об их кристаллическом совершенстве, деформациях и релаксации кристаллической решетки [12, 13].

Рентгенодифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре с источником с вращающимся анодом, излучение $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056$ Å). Дифракционные зависимости пленки регистрировали в двухкристальной рентгенооптической схеме [14] с использованием двукратного монохроматора Ge [220] $\times 2$ при горизонтальном расположении образца в геометрии “на отражение”. Перед детектором были установлены щели, определяющие угловое (по 2θ) разрешение дифракционной схемы. Интенсивность дифрагированного пучка регистрировалась сцинтилляционным детектором.

Для определения параметров кристаллической ячейки регистрировали интенсивность симметричных (относительно поверхности образца) брэгговских отражений в режиме $\theta/2\theta$ -сканирования. Такое сканирование также позволяет получить информацию о преимущественной кристаллографической ориентации исследуемой пленки [15–17]. Угловое разрешение схемы выбирали таким образом, чтобы обеспечить статистически значимую величину соотношения интенсивности сигнал/шум.

Для учета влияния аппаратной функции рентгеновского дифрактометра на уширение кривых дифракционного отражения (**КДО**) образцов пленок в работе применяли коммерчески доступный “стандарт” [18] – образец монодисперсного порошка корунда. Сканирование “стандарта” и исследуемого образца проводили с одинаковой угловой апертурой.

В экспериментах также регистрировали интенсивность кривой качания образца с помощью ω -сканирования – изменения угла наклона образца относительно падающего пучка при фиксированном угле 2θ между направлением падающего пучка и направлением, в котором устанавливается детектор с системой приемных щелей. Такой тип сканирования позволяет получить информацию как о разориентации кристаллитов в пленке, так и о степени ее мозаичности [15, 17].

Метод построения полюсных фигур (ПФ) широко применяется в исследованиях слоистых кристаллических структур и позволяет выявить преимущественную ориентацию зерен пленки или распределение их ориентаций (текстура), а также получить информацию о кристаллографической симметрии в образце [19, 20]. Полюсная фигура представляет собой гномостереографическую проекцию совокупности кристаллографических плоскостей (стереографических проекций нормалей к этим плоскостям) на выбранную внешнюю плоскость для всех кристаллитов исследуемого образца. Построение ПФ осуществляли путем регистрации распределения зависимостей интенсивностей по углам χ и φ , где χ – орбитальный угол, изменяющийся от 0° до 90° в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции; φ – азимутальный угол, изменяющийся от 0° до 360° [21].

В настоящей работе определяли разориентацию выбранных кристаллических плоскостей пленки относительно решетки подложки в латеральной плоскости (плоскости границы раздела пленка/подложка). С этой целью осуществляли сканирование по угловой оси гониометра φ вокруг нормали к поверхности подложки для выбранных асимметричных отражений пленки $11\bar{2}2$ и подложки $11\bar{2}9$.

Расчет кристаллографических параметров структуры. Напряжения в структуре при эпитаксии возникают главным образом при несоответствии параметров решетки слоя и подложки. Наличие напряжений в структуре приводит к изменению углов дифракционных отражений.

Напряжения ε оценивали как отношение изменения экспериментального межплоскостного расстояния ($d_{\text{эксп}}$) относительно теоретического ($d_{\text{теор}}$):

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{теор}} - d_{\text{эксп}}}{d_{\text{теор}}}. \quad (1)$$

Подставляя $d_{\text{теор}}$ из уравнения Вульфа–Брэгга ($2d_{\text{теор}} \sin \theta = \lambda$), можно получить выражение для напряжений, зная углы дифракции θ :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\sin(\theta_{\text{теор}})}{\sin(\theta_{\text{эксп}})}. \quad (2)$$

Оценку среднего размера D областей когерентного рассеяния (ОКР) в нормальном направлении пленки ZnO определяли по уравнению Шеррера:

$$D = \frac{\lambda}{\text{FWHM}(2\theta) \cos(\theta)}, \quad (3)$$

где FWHM – ширина пика на полувысоте по оси $\theta/2\theta$, λ – длина волны используемого излучения [22].

Отметим, что с помощью уравнения Шеррера можно получить только приблизительные значения D , так как уравнение не учитывает уширения дифракционных пиков за счет наличия микронапряжений в структуре.

Чтобы учесть аппаратное уширение, было проведено $\theta/2\theta$ -сканирование эталонного порошка корунда. Дифракционные пики стандарта достаточно точно описывались функцией Гаусса, а экспериментальные пики исследуемых образцов – функцией Лоренца. В результате КДО образца были аппроксимированы функцией псевдо-Войта с фиксированным значением полуширины функции G , соответствующим ширине пиков стандарта для того же угла:

$$PV = \eta G + (1 - \eta)L, \quad (4)$$

где G – функция Гаусса, L – функция Лоренца, η – коэффициент определяющий вес функций G и L в функции псевдо-Войта и соответствует распределению $0 < \eta < 1$.

Исследования методами электронной микроскопии. Предварительную подготовку образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с использованием метода сфокусированного ионного пучка на двулучевом высокоразрешающем растровом электронном микроскопе FEI Scios (30 кВ). Ламели толщиной 50–70 нм были вырезаны перпендикулярно поверхности подложки. Затем методом ПЭМ на микроскопе FEI Osiris (200 кВ) были получены сведения о структуре и составе полученных пленок ZnO на основании данных ПЭМ, сканирующе-просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), электронной дифракции и элементного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционные исследования. На рис. 1а представлена дифрактограмма образца H-ZnO в широком угловом диапазоне, отмечены дифракционные индексы отражений от кристаллографических плоскостей пленки ZnO и подложки Al_2O_3 . На КДО показаны порядки отражений для семейства плоскостей (0001) пленки и подложки. Дифрактограмма образца L-ZnO имела аналогичный вид. Рентгенодифракционные исследования (рис. 1) позволили выявить в образцах пленок ZnO как совершенство их кристаллической структуры, так и ряд ее особенностей.

На рис. 1б, 1в отдельно показаны КДО отражений 0004 ZnO исследуемых образцов H-ZnO, L-ZnO соответственно. Максимум интенсивности отражения образца L-ZnO соответствует углу Брэгга $\theta_B = 36.273^\circ$ ($\theta/2\theta = 72.547^\circ$), что согласуется с данными [23]. Для образца H-ZnO значение угла существенно отличается от данных [23], а

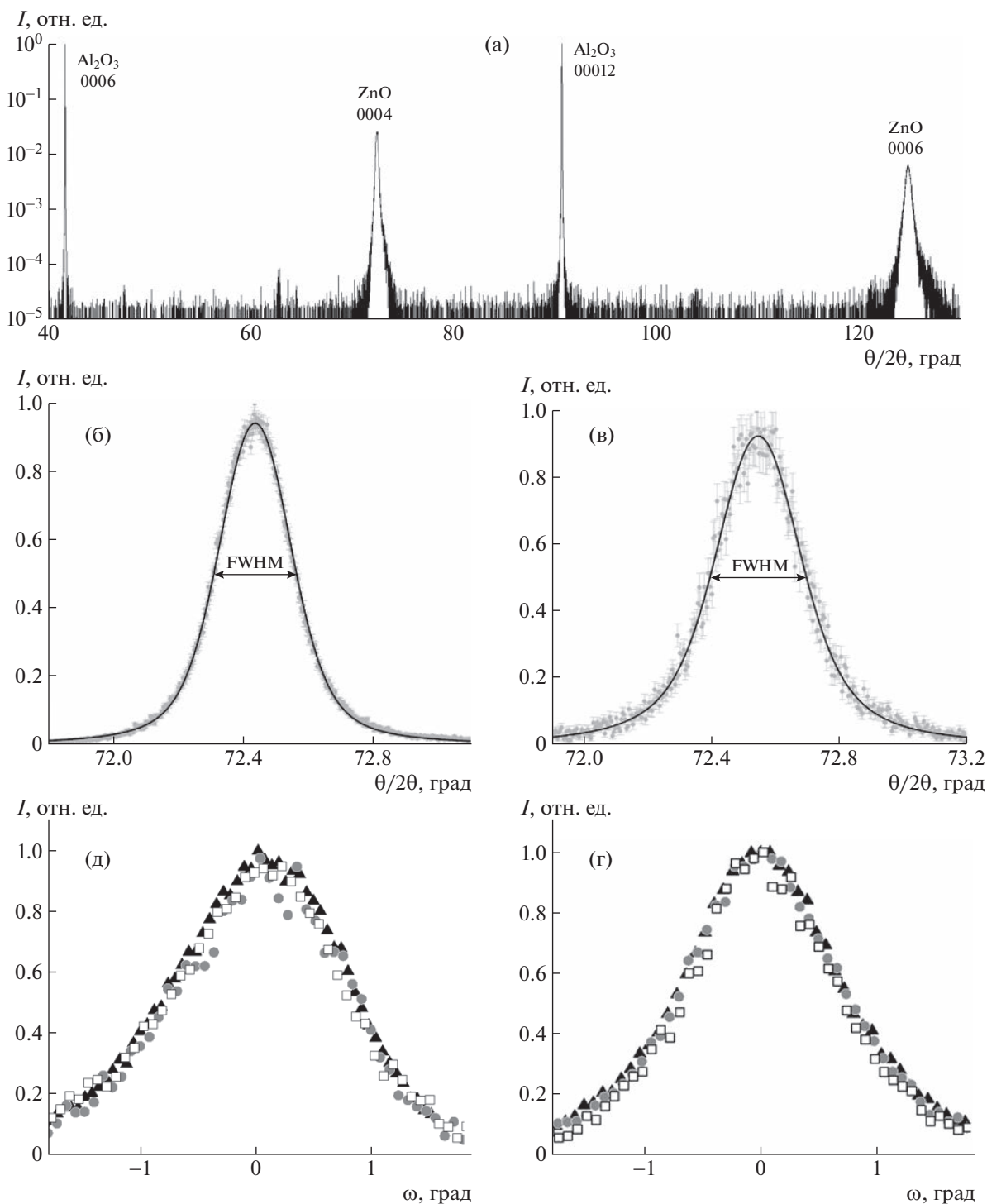


Рис. 1. Экспериментальные зависимости интенсивности дифракционного отражения образцов пленки ZnO на подложке Al_2O_3 : а – КДО образца Н-ZnO в широком угловом диапазоне; б, в – КДО отражения 0004 образцов Н-ZnO и L-ZnO соответственно; FWHM – полуширина кривой отражения (точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация функцией псевдо-Войта); г, д – зависимости интенсивности, полученные в режиме ω -сканирования отражений от образцов Н-ZnO и L-ZnO соответственно: 0002 (треугольник), 0004 (квадрат) и 0006 (круг).

максимум интенсивности соответствует углу $\theta_{\text{в}} = 36.219^\circ$ ($\theta/2\theta = 72.437^\circ$).

С использованием полученных величин полуширины КДО на полувысоте (FWHM) и углов $\theta_{\text{в}}$

были определены средние размеры ОКР по формуле (3): $D = 34 \pm 3$ нм для образца Н-ZnO, $D = 31 \pm 5$ нм для образца L-ZnO (табл. 1).

На рис. 1г, 1д представлены зависимости интенсивности отражений 0002, 0004, 0006 исследу-

емых образцов пленок ZnO, полученные в режиме ω -сканирования. Видно, что для каждого из образцов полуширины КДО указанных рефлексов практически совпадают. По порядку величины уширение указанных кривых свидетельствует о наличии мозаичной структуры и значительном разбросе по углам наклона кристаллитов в пленках ZnO (табл. 1). Поскольку ширина пиков (рис. 1г, 1д) не изменяется в зависимости от порядка отражения, не представляется возможным оценить латеральный размер ОКР.

Также по экспериментальным рентгенодифракционным данным были определены величины напряжений $\varepsilon_{\text{эксп}}$ в соответствии с (2) и разброса по углам δ наклона кристаллитов в структуре исследуемых пленок ZnO (табл. 1). Величина δ соответствует полуширине КДО, полученной в режиме ω -сканирования (рис. 1г, 1д).

Экспериментально была определена латеральная разориентация кристаллической решетки пленки ZnO относительно решетки подложки Al_2O_3 . На рис. 2а, 2б схематично показана взаимная ориентация ячеек решетки пленки и подложки. В направлении $[11\bar{2}0]$ ячейки пленки ZnO образцов L-ZnO и H-ZnO разориентированы относительно подложки Al_2O_3 на 30° (рис. 2г, 2е). В структуре пленки образца H-ZnO также присутствуют кристаллиты с ориентацией, совпадающей с ориентацией подложки (рис. 2г).

Для наглядного представления о пространственном расположении кристаллографических ориентаций (кристаллитов) в кристалле удобно построение ПФ. На рис. 2в представлен сектор экспериментальной ПФ образца H-ZnO, дифракционные отражения обозначены стрелками. Уширение отражения $(11\bar{2}2)$ ZnO вдоль азимутального угла сканирования подтверждает вывод о наличии мозаичности структуры слоя. На ПФ образца L-ZnO (рис. 2д) отражения $(11\bar{2}2)$ являются “точечными”, из чего можно сделать вывод о малой латеральной разориентации кристаллитов в плоскости слоя (относительно направления $[11\bar{2}0]$).

Исследования методом электронной микроскопии. Данные, полученные методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и ПЭМ показали, что толщина пленки L-ZnO изменяется в пределах 65–80 нм. Зерна ZnO ориентированы в различных кристаллографических направлениях. На рис. 3а, 3в показана граница кристалла Al_2O_3 в выделенном направлении $(11\bar{2}0)$, приблизительно совпадающим с направлением $(10\bar{1}0)$ зерна ZnO. Подложка Al_2O_3 имеет практически атомно-гладкую поверхность. Однако при исследовании пленки H-ZnO (рис. 3б, 3г) толщиной ~ 3.3 – 3.6 мкм выявлено, что у поверхности

Таблица 1. Структурные параметры исследуемых пленок ZnO, определенные по экспериментальным данным

	Образец H-ZnO	Образец L-ZnO
$\varepsilon_{\text{эксп}}, \%$	0.148 ± 0.009	0.017 ± 0.007
D , нм	34 ± 3	31 ± 5
δ , град	0.81 ± 0.02	0.740 ± 0.006

Примечание. ε — значения полных напряжений, D — нормальный размер ОКР, δ — разброс по углам наклона кристаллитов.

кристалла Al_2O_3 имеются “столбчатые” зерна длиной 200–500 нм, вытянутые перпендикулярно поверхности подложки. Дифракционная картина (вставка на рис. 3в, 3г) демонстрирует существенную разориентацию зерен у поверхности подложки (картина получена с области подложки и области ближайших к ней кристаллов). На рис. 3г показана граница подложки и ближайшего к ней кристалла ZnO. Муар в средней части микрофотографии появляется ввиду значительного наклона образца в держателе ПЭМ и наложения решеток Al_2O_3 и ZnO. Направление $(10\bar{1}0)$ зерна ZnO повернуто на 32° относительно $(10\bar{1}4)$ кристалла Al_2O_3 . Дальше от поверхности подложки видны продолговатые кристаллы ZnO размером 2.9–3.2 мкм, разориентированные относительно ближайших к подложке кристаллитов ZnO (рис. 3б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поворот кристаллитов в пленке на 30° в латеральной плоскости (рис. 2б) относительно подложки связан с ростом пленки ZnO на оксидной подрешетке Al_2O_3 , причем несоответствие параметров решеток пленки и подложки в этом случае составляет $\sim 18\%$. В другом случае, когда ориентация кристаллитов пленки совпадает с ориентацией подложки, несоответствие параметров решетки составляет $\sim 32\%$ [9]. Из экспериментальных данных (рис. 3) видно, что сравнительно тонкая пленка L-ZnO образована преимущественно кристаллитами, соответствующими первому случаю, т.е. латерально повернутыми на 30° относительно решетки подложки. При этом наличие сравнительно узких (полуширина $1.53^\circ \pm 0.04^\circ$) и ярких пиков отражений на ПФ свидетельствует о незначительном разбросе значений разориентации разных кристаллитов данного типа (рис. 2). С другой стороны, в структуре более толстой пленки H-ZnO появляется дополнительный тип кристаллитов, соответствующих второму случаю роста, когда их латеральная ориентация соответствует ориентации подложки. Для первого типа кристаллитов на ПФ также наблюдаются сравнительно узкие (круглой формы) пики отражений, в

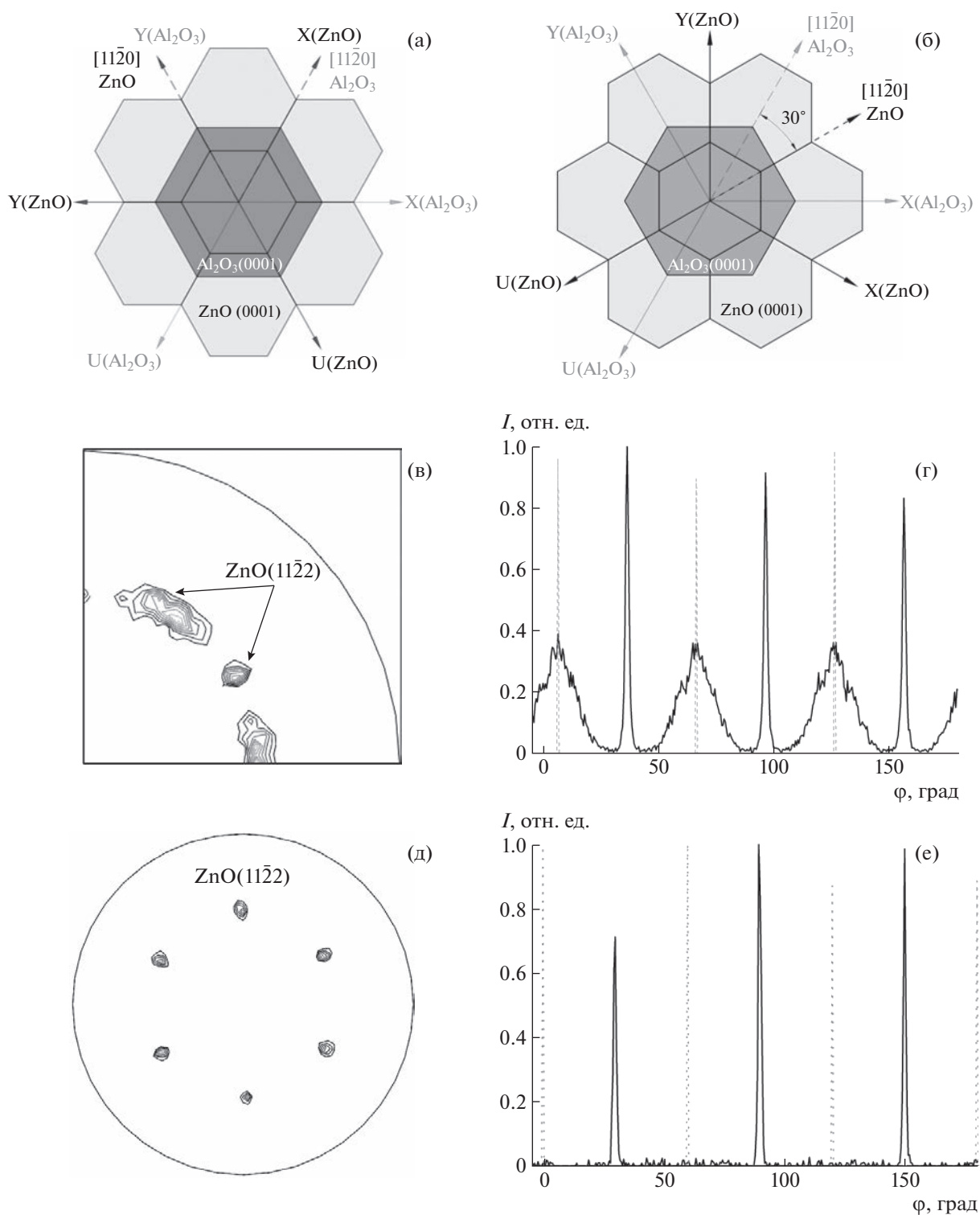


Рис. 2. Схематическое изображение взаимной ориентации ячеек кристаллических решеток пленки и подложки в исследуемых образцах, где темный шестиугольник в центре — гексагональная ячейка пленки ZnO в плоскости (0001), светлые шестиугольники — гексагональные ячейки подложки Al_2O_3 в плоскости (0001) для образцов H-ZnO (а, б) и L-ZnO (б); в, д — полюсные фигуры образцов H-ZnO и L-ZnO соответственно; ND — направление нормали к поверхности пленки, TD — направление прошедшего пучка; г, е — экспериментальные зависимости дифракционного отражения образцов H-ZnO и L-ZnO в широком угловом диапазоне, где пунктирная линия — отражение от подложки Al_2O_3 , сплошная линия — от пленки ZnO .

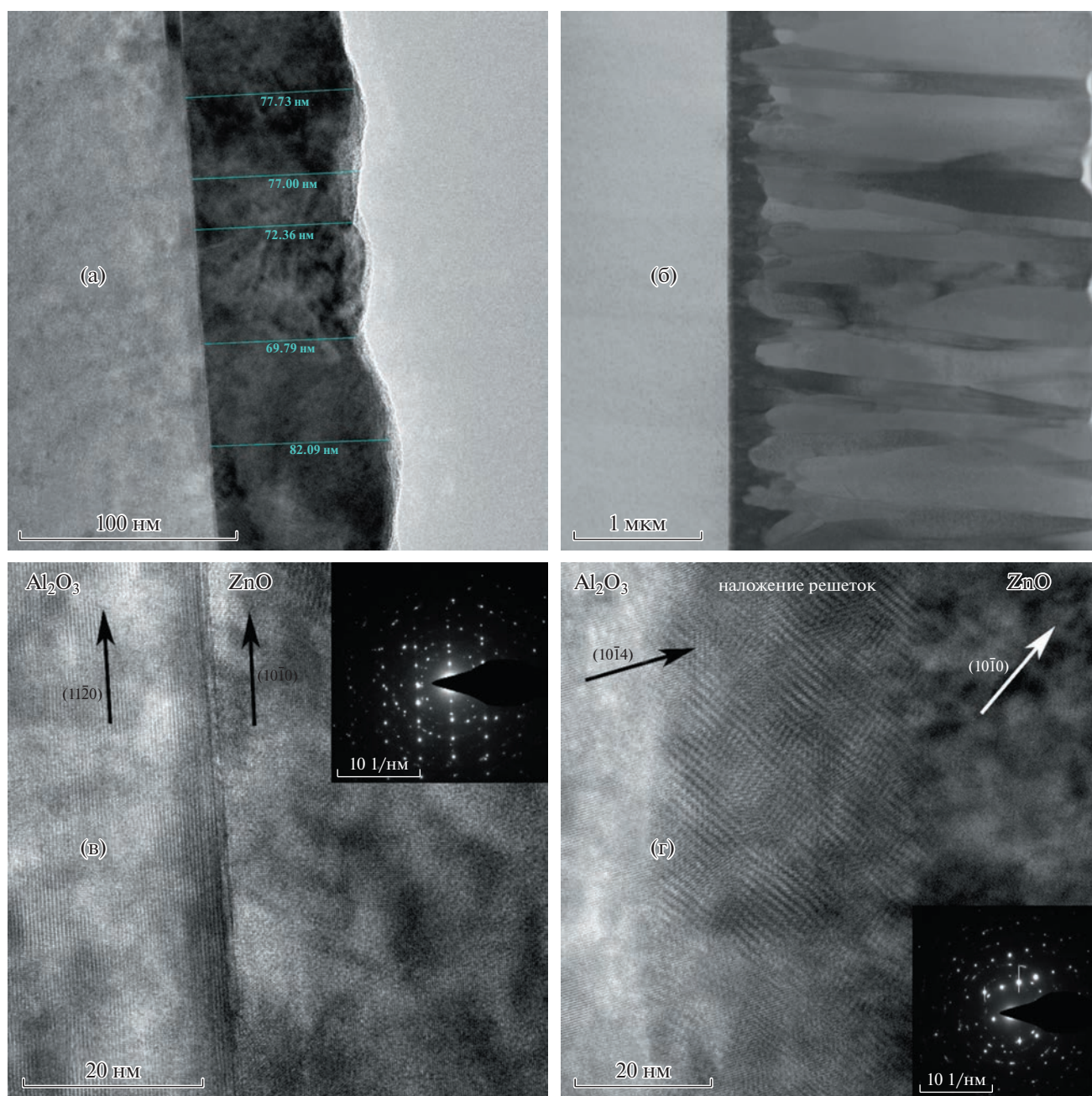


Рис. 3. Результаты исследований пленок L-ZnO и H-ZnO на сапфире методами электронной микроскопии и дифракции: а – ПЭМ-изображение пленки L-ZnO; б – СПЭМ-изображение пленки H-ZnO, видно два слоя кристаллов ZnO; в – ВРЭМ-изображение границы раздела образца L-ZnO подложки Al_2O_3 и ZnO, на вставке – дифракционная картина от подложки и пленки; г – ВРЭМ-изображение границы раздела образца H-ZnO подложки Al_2O_3 и ZnO, на вставке – дифракционная картина от подложки и пленки.

то время как для второго типа пики значительно уширены ($14.8^\circ \pm 0.5^\circ$) и менее интенсивны, что говорит о достаточно сильной разориентации и несовершенстве кристаллической структуры. Сравнение интегральных интенсивностей пиков на ПФ, соответствующих двум типам кристаллитов, показывает, что объемная доля кристаллитов первого типа ниже по сравнению с

кристаллитами второго типа. Сопоставляя эти данные с данными для образца L-ZnO (рис 3а, 3в), можно предположить, что в случае более толстой пленки H-ZnO на начальных стадиях происходит рост кристаллитов ZnO первого типа. После достижения критической толщины пленки ZnO ~ 100 нм в структуре формируется второй тип кристаллитов с латеральной ориен-

тацией $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$. Таким образом, структура H-ZnO пленки состоит из двух областей: тонкий эпитаксиальный слой ZnO на подложке и основной, более дефектный слой пленки, образованный преимущественно столбчатыми кристаллами (зернами) и кристаллитами второго типа.

Плавающий потенциал непосредственно в области зонда (подложки) определяется соотношением потоков ионов и электронов на зонд. Поскольку плазма считается квазинейтральной, а подвижность электронов значительно превышает подвижность ионов, плавающий потенциал в основном зависит от энергии электронов [24]. В [25] подтверждена корреляция между распределением плавающего потенциала и температурой электронов: высокой температурой электронов характеризуются области с высоким плавающим потенциалом.

Таким образом, влияние электрического поля подложки на процессы зародышеобразования и разрастания кристаллитов ZnO можно связать в основном с увеличением концентрации ионов Zn^{2+} (соотношения $\text{Zn}^{2+}/\text{O}^{2-}$) и высокоэнергетичных электронов в приповерхностной области подложки. Согласно [9] увеличение концентрации Zn^{2+} , как и повышение диффузионной активности адатомов в целом за счет электронного разогрева системы, способствует эпитаксиальному росту (0001)-пленок ZnO с латеральной ориентацией $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ с наименьшим рассогласованием решеток. Эта ситуация реализуется для пленок L-ZnO (рис. 2е). Иная ситуация наблюдается для пленок H-ZnO (рис. 2г), когда пленка на начальном этапе роста формируется двуслойной (бидоменной) с латеральной ориентацией $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ и $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ кристаллитов ZnO относительно подложки. Такая ориентация не оптимальна с позиции структурно-геометрического подобия решеток. В этом случае эпитаксиальное соотношение $\text{ZnO}\langle 0001\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 0001\rangle$ также выполняется, однако ПФ от толстой пленки H-ZnO определенно указывают на значительную азимутальную разориентацию кристаллитов ZnO во всем объеме пленки с нарушением эпитаксиального соотношения $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ (рис. 2в, 2д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены рентгенодифракционные и электронно-микроскопические исследования эпитаксиальных пленок ZnO, полученных методом магнетронного осаждения в неоднородном электрическом поле на монокристаллических под-

ложках сапфира (с использованием “плавающего” потенциала подложки).

С помощью рентгенодифракционных методов были получены данные как о микроструктуре (строении) образцов пленок ZnO, так и совершенстве их кристаллической структуры. Определены напряжения в кристаллической структуре и разброс по углам наклона кристаллитов, средний размер ОКР в исследуемых пленках ZnO составил ~30 нм в преимущественной ориентации [0001], что значительно меньше их толщины. Выводы о микроструктуре пленок также согласуются с результатами, полученными методами электронной микроскопии.

Показано, что пленка H-ZnO имеет слоистую (двуслойную) структуру. Первый слой, сравнительно тонкий (~100–300 нм), имеет структуру, аналогичную L-ZnO. Второй, толщиной ~3.5 мкм, преимущественно состоит из продолговатых кристаллов шириной ~200–500 нм и длиной по всей толщине слоя.

В результате сравнения данных, полученных методами построения ПФ и электронной микроскопии, определена латеральная ориентация $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ кристаллитов пленки образца L-ZnO относительно подложки, что соответствует повороту оси $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle$ на 30° (рис. 2б). В случае более толстой пленки H-ZnO на начальных стадиях также происходит рост кристаллитов с преимущественной ориентацией $\text{ZnO}\langle 10\bar{1}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$, но после достижения некоторой критической толщины пленки (~100 нм) формируется второй слой с латеральной ориентацией кристаллитов $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0\rangle\|\text{Al}_2\text{O}_3\langle 11\bar{2}0\rangle$ (рис. 2а, 2в).

Авторы выражают благодарность О.А. Кондратьеву (НИЦ “Курчатовский институт”) за помощь в реализации рентгенодифракционных экспериментов.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Министерством науки и высшего образования РФ от 12 октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 в части роста пленок ZnO и развития рентгеновских методик их исследования, а также Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части кристаллохимического анализа, электронной микроскопии и рентгеновского анализа структуры пленок ZnO с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izaki M., Omi T.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. № 17. P. 2439.
<https://doi.org/10.1063/1.116160>

2. *Kuznetsova S., Mongush E., Lisitsa K.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1145. № 1. P. 012020.
3. *Laurenti M., Cauda V.* // Coatings. 2018. V. 8. № 2. P. 67.
<https://doi.org/10.3390/coatings8020067>
4. *Exarhos G.J., Sharma S.K.* // Thin Solid Films. 1995. V. 270. № 1–2. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06855-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06855-4)
5. *Bachari E.M., Baud G., Amor S.B. et al.* // Thin Solid Films. 1999. V. 348. № 1–2. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00060-7)
6. *Triboulet R., Perriere J.* // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2003. V. 47. № 2–3. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgr.2005.01.003>
7. *Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Бутахин А.В. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 703.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116050143>
8. *Itagaki N., Kuwahara K., Matsushima K. et al.* // Opt. Eng. 2014. V. 53. № 8. P. 087109.
<https://doi.org/10.1117/1.oe.53.8.087109>
9. *Trautnitz T., Sorgenfrei R., Fiederle M.* // J. Crystal Growth. 2010. V. 312. № 4. P. 624.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.12.011>
10. *Du X.L., Murakami M., Iwaki H. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2002. V. 192. № 1. P. 183.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200207\)192:1<183::AID-SSA183>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200207)192:1<183::AID-SSA183>3.0.CO;2-K)
11. *Исмаилов А.М., Эмирасланова Л.Л., Рабаданов М.Х. и др.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 12. С. 52.
12. *Фоломешкин М.С., Волковский Ю.А., Просеков П.А. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 317.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122030079>
13. *Благов А.Е., Галиев Г.Б., Имамов Р.М. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 355.
<https://doi.org/10.7868/S002347611703002X>
14. *Bowen D.K., Tanner B.K.* // CRC press, 1998.
15. *Krost A., Bauer G., Woitok J.* // Optical characterization of epitaxial semiconductor layers. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. P. 287.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-79678-4_6
16. *Holy V., Pietsch U., Baumbach T.* High-resolution X-ray Scattering from thin films and multilayers. 1999. V. 149.
<https://doi.org/10.1007/BFb0109385>
17. *Серегин А.Ю., Просеков П.А., Чуховский Ф.Н. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 64. № 4. С. 521.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119040180>
18. https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=676A
19. *Birkholz M.* // Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. John Wiley Sons, 2006. P. 183.
20. *Благов А.Е., Васильев А.Л., Дмитриев В.П. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 5. С. 716.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117050034>
21. *Nagao K., Kagami E.* // Rigaku J. 2011. V. 27. № 2. P. 6.
22. *Larbah Y., Adhane M., Sahraoui T.* // Mater. Sci. Poland. 2015. V. 33. № 3. P. 491.
23. *Kisi E.H., Elcombe M.M.* // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. № 12. P. 1867.
<https://doi.org/10.1107/S0108270189004269>
24. *Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В. и др.* // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 5. С. 443.
25. *Field D.J., Dew S.K., Burrell R.E.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. № 6. P. 2032.
<https://doi.org/10.1116/1.1515800>