

Зайцев С.В., инж.
Ващилин В.С., канд. биол. наук,
Прохоренков Д.С., инж.
Нарцев В.М., канд. техн. наук,
Евтушенко Е.И., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ДУАЛЬНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ*

sergey-za@mail.ru

Приведены экспериментальные результаты синтеза тонких пленок (толщиной до 1 мкм) диоксида олова (SnO_2), формируемые методом дуального магнетронного распыления металлических мишеней в контролируемой атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$. Пленки, нанесенные на подложки из стекла и сапфира, исследовались методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что покрытия имеют столбчатую кристаллическую структуру с решеткой типа рутила. Проведен анализ изменения давления в вакуумной камере на скорости осаждения и структуру тонких пленок диоксида олова.

Ключевые слова: диоксид олова, магнетронное распыление, рентгеновская дифрактометрия, морфология поверхности.

Введение и цель. Тонкие пленки диоксида олова (SnO_2) вызывают повышенный интерес в связи с возможностью их применения в оптике, оптоэлектронике, электронной промышленности [1, 2]. Кроме того, способность слоев диоксида олова изменять электропроводность при адсорбции газов стало основой их применения в полупроводниковых сорбционных сенсорах. Это свойство стало основой широкого применения тонких пленок SnO_2 в качестве чувствительных слоев сенсоров токсичных и взрывоопасных газов [3, 4].

Развитие вакуум-плазменных технологий открывает новые возможности при формировании эффективных наноструктурированных покрытий. Наиболее перспективными в этом отношении являются реактивное магнетронное распыление, позволяющие наносить пленки, состоящие из химических соединений материала мишени и реактивного газа. Кроме того, данный метод позволяет получать тонкие пленки при низких температурах и проводить послойный синтез новых структур (структурный дизайн), наращивая их буквально из атомных монослоев. При этом вид, концентрация атомов и плотность для каждого монослоя могут направленно изменяться в очень широких пределах за счет регулирования интенсивности бомбардировки частицами плазмы растущей структуры [5...7].

Целью работы является исследование влияния давления в вакуумной камере на скорость осаждения, состав и микроструктуру тонких пленок диоксида олова, осажденных методом магнетронного реактивного распыления.

Материалы и методы. Осаждение SnO_2 производили в вакуумной установке QUADRA 500TM методом дуального магнетронного рас-

пыления. При работе магнетронов в дуальном режиме обеспечивается нанесение покрытий с повышенной степенью ионизации плазмы. Это приводит к получению более совершенной структуры реактивного покрытия и создает необходимые условия для получения нанокompозитных покрытий.

Вакуум с базовым давлением не более 5×10^{-3} Па в камере получали с помощью турбомолекулярного и сухого форвакуумного насосов. Скорость откачки составляла 1028 л/мин. Перед нанесением покрытия производили ионную очистку поверхности образцов в среде аргона (Ar о.ч. 99,999 %) при напряжении 2000 В, давлении $6,5 \times 10^{-2}$ Па, время очистки составляло 10 мин. Покрытия наносили распылением двух вертикально установленных мишеней олова (Sn 99,9 %) прямоугольного сечения ($372 \times 74 \times 6$ мм) в контролируемой газовой среде аргона и кислорода (O_2 о.ч. 99,999 %) при давлении 0,22; 0,4; 0,6 Па, скорость вращения образцов составляла 18 об/мин и ток – 0,5 А. Газы Ar и O_2 в камеру поступали отдельно и регулировались контроллерами массового расхода, объемная доля реактивного газа O_2 составляла 35 %. Расстояние от подложек до магнетрона и ионного источника было одинаковое и составляло 100 мм.

Тонкие пленки SnO_2 толщиной до 1 мкм формировали на подложках из предметного стекла размером $76,2 \times 25,4 \times 1,1$ мм и сапфира.

Кристаллическую структуру тонких пленок SnO_2 исследовали с помощью рентгеновской дифракции (ARL X'TRA, ThermoTechno) в режиме асимметричной компланарной съемки со скользким углом падения 3° (θ -scan) для исключения пиков от подложки. Для идентификации фаз использовалась картотека JCPDF.

С помощью сканирующего электронного микроскопа (TESCAN MIRA 3 LMU) исследовали морфологию поверхности, фрактограммы и толщину пленки.

Основная часть. В ходе эксперимента было установлено, что давление в вакуумной камере, в первую очередь, влияет на поток материала от мишени к подложке. Увеличение давления, с одной стороны, увеличивает плотность бомбардировки мишени ионами аргона и приводит к увеличению потока распыляемого материала, с другой стороны, затрудняет доставку материала от мишени до подложки.

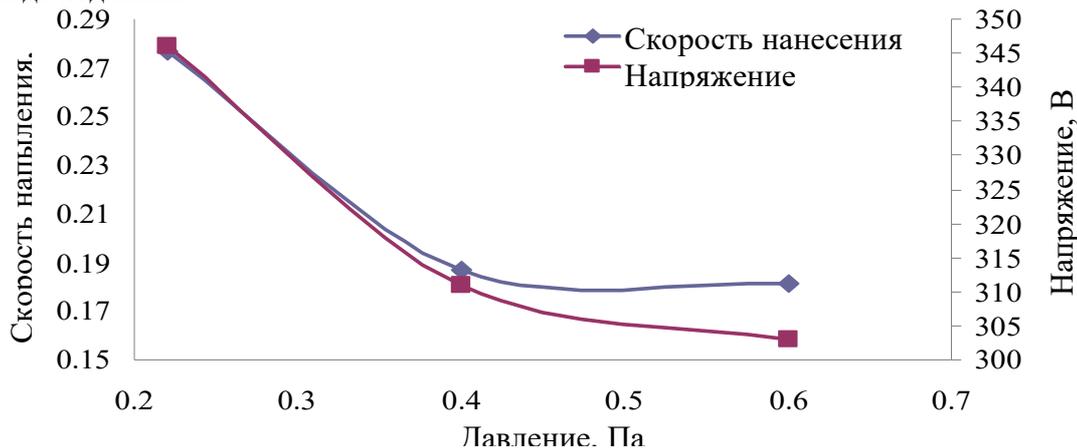


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения пленки от давления в вакуумной камере

На рис. 2. представлена дифрактограмма покрытия SnO_2 . Исследование структуры методом рентгеновской дифракции показало, что пленки имеют поликристаллическую структуру. Анализ картины дифракции свидетельствует о том, что пленки имеют только пики тетрагональной фазы диоксида олова с решеткой типа рутила. Эта структура характеризуется тем, что атомы олова расположены в вершинах и центре элементарной ячейки. Каждый из них находится в окружении шести атомов кислорода, образующих несколько искаженный правильный октаэдр.

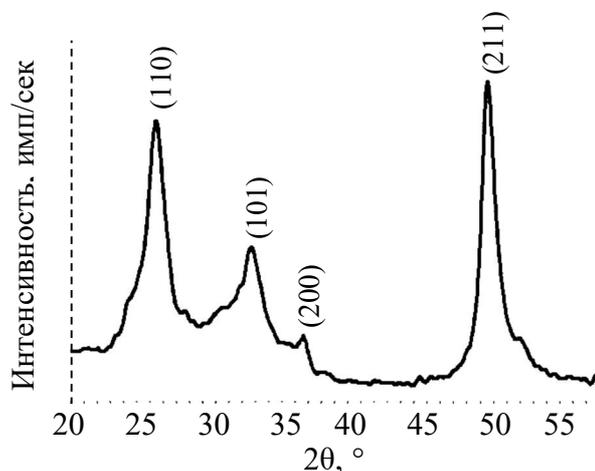


Рис. 2. Дифрактограммы образцов (режим θ -scan)

На рис. 1 показана зависимость скорости осаждения тонких пленок диоксида олова от изменения давления в вакуумной камере. Скорость осаждения уменьшается от 0,27 до 0,18 нм/с с увеличением рабочего давления от 0,22 до 0,6 Па. Рост давления приводит к уменьшению энергии (термолизации) как ионов аргона, бомбардирующих мишень, так и распыленных атомов, что снижает поток вещества на подложку. Падение напряжения объясняется увеличением выхода вторичных электронов из-за образования оксидной пленки на мишени.

На рис. 3 приведена морфология поверхности и фрактограммы тонких пленок SnO_2 на подложке из сапфира. Из полученных изображений поверхности покрытия (рис. 3 а, в, д) видно, что кристаллиты равномерно и плотно распределены по поверхности подложки, а также, видно, что при повышении давления в камере при той же концентрации кислорода размер зерен заметно уменьшается. На фрактограммах излома (рис. 3 б, г, е) видно, что покрытие состоит из столбчатых зерен вертикально ориентированных перпендикулярно подложке. Размер зерен и толщина покрытий представлены в табл. 1.

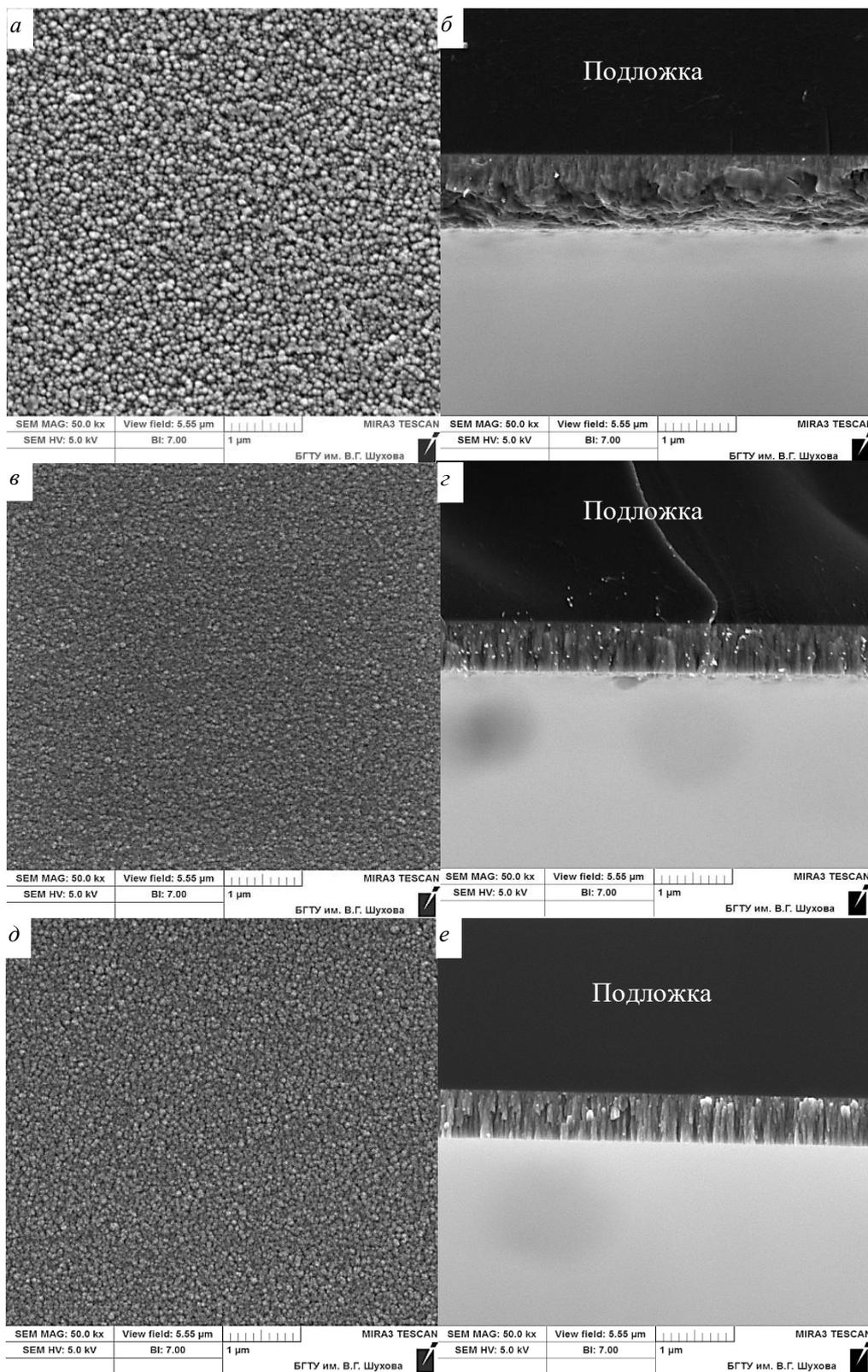


Рис. 3. Морфология поверхности и фрактограммы пленок SnO₂ с различным давлением в вакуумной камере, Па: а, б – 0,22; в, г – 0,4; д, е – 0,6

Можно предположить следующий механизм формирования зерен. На первом этапе происходит формирование зародышей. Характерный размер зародыша составляет порядка 30 нм. Далее происходит постепенное увеличение диаметра зерна и при толщине покрытия порядка 170 нм размер зерна

составляет порядка 100 нм. Дальнейший рост происходит без увеличения диаметра зерен. Это, по-видимому, обусловлено ухудшением условий подвода материала к поверхности роста боковых граней в условиях близкого расположения соседних кристаллитов. Базируясь на таком механизме роста, можно предположить, что

размер зерна определяется плотностью формирования зародышей на первом этапе роста зерен. Так как размер зародышей при всех рабочих давлениях одинаков, то при низком рабочем давлении формируется небольшое количество зародышей, которые имеют возможность разрастись до крупных зерен.

Таблица 1

Характеристики покрытий

Общее давление в камере, Па	Толщина покрытия, нм	Средний размер зерна, нм

Поскольку элементарные процессы, протекающие на поверхности при образовании покрытий, в значительной степени зависят от условий и режимов формирования тонкопленочной системы, но на плотность зародышеобразования можно влиять, варьируя параметры технологического процесса.

Вывод. Показано, что методом дуального реактивного магнетронного распыления металлической мишени в контролируемой атмосфере $Ar+O_2$ можно формировать тонкие плёнки SnO_2 со столбчатой кристаллической тетрагональной структурой с решеткой типа рутила. Установлено, что с увеличением давления в вакуумной камере скорость осаждения пленок уменьшается при неизменной концентрации кислорода. Размер зародышей при различном давлении в вакуумной камере одинаков, то при низком давлении формируется небольшое количество зародышей, которые имеют возможность разрастись до крупных зерен

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-41-08064 р_офи _м, в рамках государственного задания Минобрнауки РФ и программы стратегического развития БГТУ им В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Добросмыслов С.С., Кирко В.И., Нагибин Г.Е., Резинкина О.А., Попов З.И. Особенности физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств керамических полупроводниковых материалов на основе SnO_2 с добавками MnO_2 и CuO // Вестник СибГАУ. 2012. №1. С. 118-122.
2. Transparent oxide electronics: from materials to devices. / Pedro Barquinha, Rodrigo Martins, Luis Pereira, Elvira Fortunato. GB: Publisher John Wiley & Sons, 2012. 312 с.
3. Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Борсякова О.И. Физические свойства пленок SnO_2 , обработанных некогерентным импульсным излучением // Физика и техника полупроводников. 2006. Т.4. №1. С. 57-60.
4. Khrypunov G.S., Pirohov O.V., Novikov V.A., Zaitsev R.V., Zaitseva L.V., Khrypunova A.L. Development of conductive coatings for gas-sensitive tin dioxide film layers // Journal of nano and electronic physics. 2014. Vol. 6. №2. 02016(5pp).
5. Evtushenko E.I., Doroganov V.A., Nartsev V.M., Moreva I.Yu., Zaitsev S.V., Kolomytseva S.Yu. Modification of refractory ceramic composites with coatings based on compounds of titanium and zirconium // Refractories and Industrial Ceramics. 2011. V. 52. IS. 4. P. 272-277.
6. Нарцев В.М., Агеева М.С., Прохоренков Д.С., Зайцев С.В., Карацупа С.В., Ващилин В.С. Влияния условий осаждения высококачественных AlN и SiC на характеристики покрытий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №6. С. 168-172.
7. Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Нарцев В.М., Евтушенко Е.И. Синтез пленок AlN с использованием вакуум-плазменных технологий // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. №7-8. С.15-18.

Zaitsev S.V., Vashchilin V.S., Prokhorenkov D.S., Narziev V.M., Evtushenko E.I.
THE STRUCTURE OF THIN FILMS OF TIN DIOXIDE, FORMERLY BY THE METHOD OF DUAL MAGNETRON SPUTTERING

Experimental results of synthesis of thin films (thickness up to 1 μm) tin dioxide (SnO_2) formed by the method of dual magnetron sputtering of metal targets in a controlled atmosphere $Ar+O_2$. Film deposited on a substrate of glass and sapphire were investigated by x-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was established that the coatings have a columnar crystal structure with a lattice type rutile. An analysis is conducted changes in pressure in the vacuum chamber at a deposition rate of thin films of tin dioxide.

Key words: tin dioxide, magnetron sputtering, X-ray diffraction, surface morphology.