

Исследование процессов синтеза слоев в системе ZnO–SnO₂

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

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, ул. Ярагского, 94, 367015 Махачкала, Россия

(Получено 02.08.2018; в отредактированной форме – 30.11.2018; опубликовано online 18.12.2018)

Исследованы процессы синтеза слоев на основе твердых растворов ZnO–SnO₂ при магнетронном распылении металлической мишени Zn–Sn, керамической мишени ZnO–SnO₂ и металлокерамической мишени (ZnO–SnO₂) + 10 вес.% (Sn–Zn). Показано, что магнетронное распыление мишеней Zn–Sn и (ZnO–SnO₂) + 10 вес.% (Sn–Zn) может сопровождаться формированием периодических структур в результате периодического изменения состава поверхностных слоев распыляемой мишени в зоне эрозии мишеней.

Ключевые слова: Оксид цинка, Оксид олова, Тонкая пленка, Магнетронное распыление, Стехиометрия.

DOI: 10.21272/jnep.10(6).06020

PACS numbers: 81.15.Cd, 68.55.ag

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки на основе системы ZnO–SnO₂ (Zinc - Tin Oxides, ZTO) благодаря ряду уникальных характеристик получили широкое распространение в качестве функциональных элементов многослойных терморегулирующих покрытий архитектурного и специального стекла [1, 2].

Возросший в последнее время интерес к исследованию слоев ZTO обусловлен, в первую очередь, перспективой создания на ее основе прозрачных электродов различных оптоэлектронных устройств [3, 4], а также функциональных слоев с высокой подвижностью носителей заряда для активноматричных дисплеев [5]. Основным промышленным методом формирования слоев ZTO является метод реактивного магнетронного распыления металлических мишеней Zn–Sn в кислородсодержащей атмосфере. При этом структура и свойства слоев существенным образом зависят от соотношения Zn/Sn в составе потока реагентов [3, 6], а также содержания кислорода состава рабочего газа [7], температуры синтеза и последующих отжига [8, 9]. Однако сложность поддержания стабильного состава потока реагентов в процессе реактивного распыления мишеней сложного состава с существенно – различающимися теплофизическими свойствами компонентов ограничивает использование магнетронных слоев ZTO в оптоэлектронике. Решение проблемы может быть найдено, как и в случае магнетронного синтеза прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка, в области распыления в инертной атмосфере керамических или композиционных мишеней с заданной степенью дефицита по кислороду [10-12].

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции (XRD) и электронной микроскопии (SEM) исследовано влияние соотношения металл/кислород в составе потока реагентов и температуры синтеза на структуру слоев ZTO, синтезированных методом DC-магнетронного распыления в атмосфере аргона керамической мишени состава 50 мол.% ZnO + 50 мол.% SnO₂ и композитной металлокерамической мишени с содержанием избыточной металлической

компоненты Zn–Sn 10 вес. %. Для сравнения исследована структура слоев ZTO, полученных при распылении металлической мишени Zn (50 мол.%) + Sn (50 мол. %) в среде рабочего газа, содержащего аргон и кислород с соотношением 2:1.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишени диаметром 51 мм и толщиной 4 мм (рис. 1) были получены методом искрового плазменного спекания в вакууме ($P = 0,2$ Па) порошковых смесей соответствующего состава. Давление прессования составляло 25 МПа, скорость выхода на режим – 100 °C/мин, длительность процесса спекания 5 минут. Металлическая мишень Zn–Sn (молярное соотношение 1:1) плотностью 6,70 г/см³ была получена при температуре 300 °C. Температура синтеза керамической мишени (50 мол.% ZnO + 50 мол.% SnO₂) была выбрана на уровне 900 °C, что обеспечило достижение приемлемой плотности 5,96 г/см³ (95 % от теоретической) при минимальной вероятности изменения исходного состава и стехиометрии. Ввиду относительно высокого давления паров цинка для снижения его потери за счет испарения температура спекания металлокерамической мишени (50 мол.% ZnO + 50 мол.% SnO₂ + 10 вес.% смеси Zn–Sn) была снижена до 850 °C. Плотность композитной металлокерамической мишени составила 5,95 г/см³ (93,5 % от теоретической).

Синтез слоев проводился в установке ALCATEL, рабочая камера которой перед началом распыления откачивалась до остаточного давления 2×10^{-3} Па. Ток разряда поддерживался на уровне 200 мА. Напряжение разряда изменялось в зависимости от состава используемой мишени и рабочего газа в камере.

Подложки из термически окисленного с поверхности кремния и боросиликатного стекла были установлены на подогреваемый подложкодержатель из нержавеющей стали с встроенными нагревателем и термопарой «хромель-алюмель». Подложкодержатель с подложками располагался напротив распыляемой мишени на расстоянии 60 мм. Перед началом осаждения слоев проводилось предварительное распы-

* cht-if-ran@mail.ru

ление мишеней на закрытую заслонку в рабочем режиме в течение 10 минут.

Распыление керамической и металлокерамической мишеней производилось в атмосфере аргона чистой 5N, а металлической мишени – в смеси $Ar-O_2$ с соотношением 2:1 при рабочем давлении 1 Па.

Микрофотографии синтезированных слоев получены с помощью растрового электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для рентгеноструктурных исследований использован дифрактометр Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды) с источником рентгеновского излучения $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что слои ZTO с содержанием олова выше 15 %, синтезированные при температурах ниже $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [6, 8] имеют сильно разупорядоченную близкую к аморфной структуре.

На рисунке 1 приведены дифрактограммы слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлокерамической, керамической и металлической мишеней при температурах подложек 50 и $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Приведенные данные показывают, осаждение слоев при температурах до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию аморфных или сильно разупорядоченных структур. На дифрактограммах слоев присутствует широкое гало при $25-37^\circ$. В случае распыления металлокерамической мишени при увеличении температуры подложки до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (спектр a1, рис. 1) на дифрактограмме появляются широкие рефлексы, расположенные при $34, 51$ и 59° , что может свидетельствовать об формировании в слоях ZTO нанокристаллической шпинельной фазы $ZnSn_2O_4$ со средним размером кристаллитов менее 5 нм .

Незначительный рост кристалличности в слоях, осажденных при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ путем распыления композитной металлокерамической мишени, может быть объяснен увеличением длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста при увеличении температуры подложек в условиях дефицита кислорода в составе потока реагентов. В [11, 12] было показано что, увеличение в составе потока реагентов парциального давления паров металла приводит к формированию на поверхности роста нестехиометричной фазы, увеличению длины миграции атомов и, как следствие, росту кристалличности слоев.

На рисунке 2 показаны SEM – микрофотографии поперечных сколов слоев ZTO, синтезированных при магнетронном распылении керамической, металлокерамической и металлической мишеней при температурах подложек 50 и $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Поверхность слоев ZTO, формируемых при комнатной температуре гладкая и однородная без видимых признаков структуризации, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. С ростом температуры синтеза до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхность слоев приобретает зернистую структуру с характерным размером элементов $30-50 \text{ нм}$. При этом поперечный скол слоев ZTO, синтезированных при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в условиях дефицита кислорода в составе потока реагентов (случай распыления с использованием металлокерамической

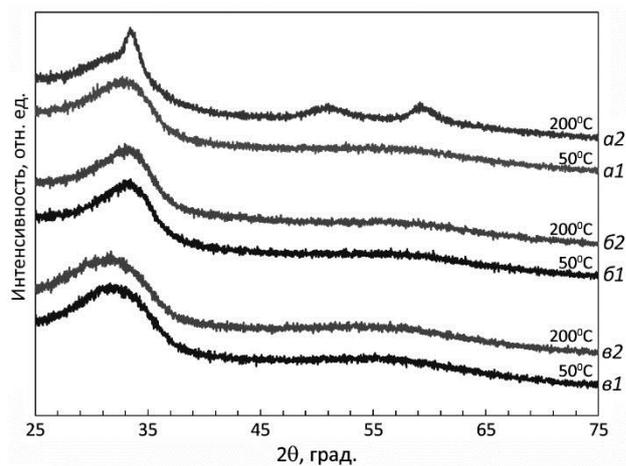


Рис. 1 – Дифрактограммы слоев ZTO, синтезированных при магнетронном распылении металлокерамической (a1, a2) и керамической (b1, b2) мишеней в среде аргона, а также металлической мишени (v1, v2) в среде $Ar-O_2$ при температурах подложек 50 (a1, b1, v1) и $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (a2, b2, v2)

(рис. 2 b1) и металлической мишеней (рис. 2 v1) в инертной и кислородсодержащей атмосферах, соответственно) демонстрирует периодический слоистый характер. Такой характер слоев может быть обусловлен как гистерезисными явлениями, связанными с самопроизвольным переключением мод магнетронного разряда с металлической на диэлектрическую и обратно в процессе распыления, так и более сложными процессами, связанными с изменением стехиометрии поверхностных слоев мишени сложного состава по мере выработки, обусловленным существенными различиями в давлении насыщенных паров и коэффициентов диффузии отдельных компонентов.

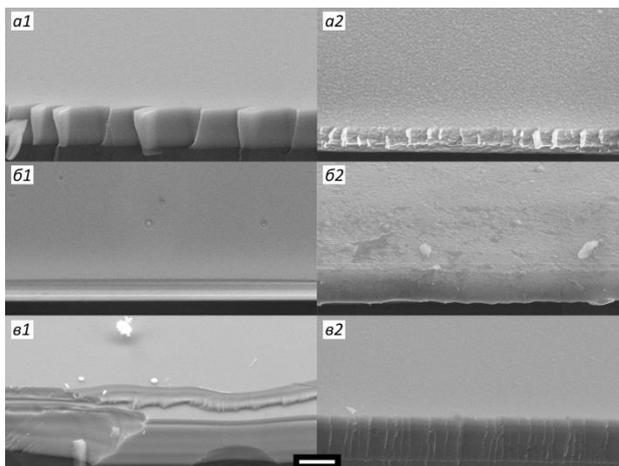


Рис. 2 – Микрофотографии слоев ZTO, синтезированных при магнетронном распылении керамической (a1, a2) и металлокерамической (b1, b2) мишеней в среде аргона, а также металлической мишени (v1, v2) в среде $Ar-O_2$ при температурах подложек 50 (a1, b1, v1) и $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (a2, b2, v2). Масштабная шкала: a1, a2, b1 и b2 – 1 мкм ; v1, v2 – 5 мкм

Увеличение температуры синтеза до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста и скорости их объемной диффузии, что способствует формированию и росту

зерен в слоях и подавлению формирования периодических структур с четкими межслоевыми границами.

На рисунке 3 приведены зависимости оптического пропускания слоев в спектральном диапазоне 300–1500 нм.

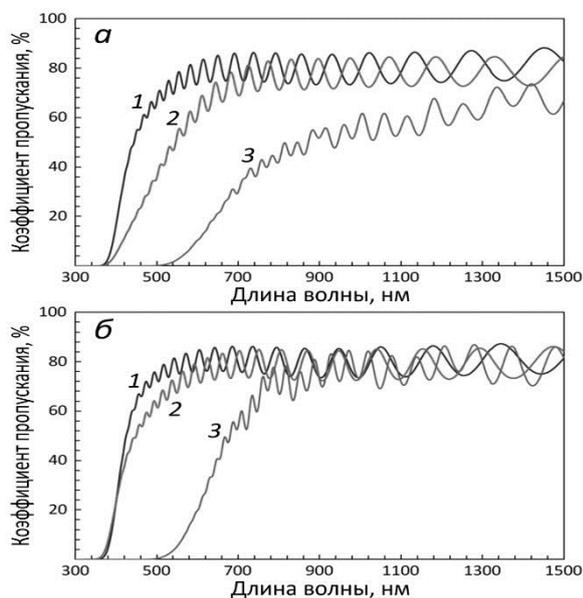


Рис. 3 – Спектры оптического пропускания слоев ZTO, синтезированных при распылении керамической (1) и металлокерамической (2) мишеней в среде аргона, а также металлической мишени (3) в среде Ag–O₂ при температурах подложек 50 (а) и 200 °С (б)

Из приведенных данных следует, что рост температуры синтеза слоев приводит к увеличению величины оптического пропускания. Максимальное пропускание в области края поглощения имеют слои, осажденные при минимальном содержании атомов металла в составе потока реагентов (при использовании керамической мишени). Внесение в состав мишеней 10 % металла (цинк и олово) приводит к уменьшению пропускания в области 400–550 нм.

«Красный» сдвиг края поглощения до величины 500 нм при реактивном распылении мишени Zn–Sn

(рисунок 3, спектры 3) может быть обусловлен наличием в составе слоев ZTO фазы (прослоек) с малой шириной запрещенной зоны. Согласно литературным данным это может быть фаза SnO или нестехиометричная смесь фаз Sn–SnO–SnO₂ (SnO_x) [13]. Наличие в данных слоях монооксида олова подтверждается и их характерным коричнево-черным цветом. Кроме того, спектры пропускания слоев демонстрируют нерегулярную форму интерференционных экстремумов, характерную для многослойной структуры, образованной слоями с различными показателями преломления [14].

4. ВЫВОДЫ

Выполненные исследования показали, что при температурах синтеза до 200 °С слои ZTO, формируемые при магнетронном распылении керамических мишеней в атмосфере аргона, имеют аморфную структуру. При обеспечении незначительного избыточного содержания паров металлов (до 10 %) в составе потока реагентов путем распыления металлокерамической мишени наблюдается некоторая кристаллизация слоев ZTO, обеспечиваемая увеличением длины миграции атомов на поверхности роста. При большем содержании паров металлов в составе потока реагентов формируемые слои вновь имеют аморфную структуру из-за встраивания в пленку значительного количества избыточного металла.

Полученные результаты указывают также на возможность формирования многослойных тонкопленочных структур с модуляцией состава путем распыления в заданной атмосфере многокомпонентных мишеней, образованных компонентами с существенно различающимися теплофизическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-07-00469, 16-07-00503.

Study of ZnO–SnO₂ Thin Film Growth Processes

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

Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of the RAS, 94, Yaragskiy Str., 367003 Makhachkala, Russia

The processes of magnetron synthesis of ZnO–SnO₂-based films by the magnetron sputtering of metal (Zn–Sn), ceramic (ZnO–SnO₂) and composite (ZnO–SnO₂ + 10wt.% Zn–Sn) targets were studied. It is shown that during magnetron sputtering of the metal and composite targets a multy-layered structure can be formed due to periodic changes in the composition of the sputtered target surface in the erosion zone.

Keywords: ZnO, SnO₂, Thin film, Magnetron sputtering, Stoichiometry.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **91**, 1529 (2007).
2. M. Saini, R. Singh, S.K. Srivastava, T. Som, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 275305 (2018).
3. J.H. Ko, I.H. Kim, D. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7398 (2007).
4. B.-J. Woo, J.-S. Hong, S.-T. Kim, H.-M. Kim, S.-H. Park, J.-J. Kim, J.-S. Ahn, *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 1579 (2006).
5. V. Sittinger, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, T. Melzig, B. Meyer, A. Kronenberger, *Surf. Coat. Technol.* **267**, 75 (2015).
6. Y. Nakanishi, K. Kato, M. Horikawa, M. Yonekura, *Thin Solid Films* **612**, 231 (2016).
7. D. Leng, L. Wu, H. Jiang, Y. Zhao, J. Zhang, W. Li, L. Feng, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 235971 (2012).
8. I.-J. Lee, N.-E. Sung, K.H. Chae, R. Conley, *Thin Solid Films* **548**, 385 (2013).
9. J. Wei, Zh. Yin, Sh.-C. Chen, Q. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interface.* **9**, 6186 (2017).
10. A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, *J. Phys.: Conference Series.* **291**, 012039 (2011).
11. A. Abduev, A. Akhmedov, A. Asvarov, *Tech. Phys. Lett.* **40**, 618 (2014).
12. Ch. Kim, S. Kim, S.E. Kim, *Thin Solid Films* **634**, 175 (2017).
13. S.H. Lee, D.P. Singh, J.H. Sung, M.-H. Jo, K.Ch. Kwon, S.Y. Kim, H.W. Jang, J.K. Kim, *Sci. Rep.* **6**, 19580 (2016).