

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-07-00469, 16-07-00503 и 16-57-00089 Бел_а с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук.

Литература

1. D. Hafemeister, A.H. Rosenfeld, Energy-Efficient Buildings, Scientific American, 6 34-43 (1988).
2. Тарасов А. Б. Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетрахлорида титана в аэрозольных системах: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 , Черноголовка, 2016
3. J. Cizek, I. Dlouhy, F. Siska, K. A. Khor. Modification of Plasma-sprayed TiO₂ Coatings Characteristics via Controlling the In-flight Temperature and Velocity of the Powder Particles. Journal of Thermal Spray Technology. Journal of Thermal Spray Technology, 23(8) 1339-1349 (2014).
4. G. He, L.Xie, G.-F.Yin, Y.-W.Zou, X.-M.Liao, Zh.-B.Huang, Y.-D.Yao, X.-Ch. Chen, F.-H. Wang, Comparison of Ca²⁺ Adsorption on (101) and (110) Planes of Rutile Films: A Combined Theoretical and Experimental Investigation, Int. J. Electrochem. Sci., 10 7465-7477 (2015).
5. Y. Ishikawa, N. Koshizaki, A. Pyatenko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, Y. Shimizu, Nano- and Submicrometer-Sized Spherical Particle Fabrication Using a Submicroscopic Droplet Formed Using Selective Laser Heating, J. Phys. Chem. C, 120(4) 2439-2446 (2016).

Условия структурного упорядочения слоев Zn и ZnO при магнетронном осаждении

*А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, В.В. *Беляев, **Ф.И. Высикайло
Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала,
ул. Ярагского, 94; e-mail: cht-if-ran@mail.ru*

** Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио, 10а
** Московский радиотехнический институт РАН, Москва, Варшавское шоссе, 132*

Исследовано влияние давления рабочего газа на состав потока реагентов к подложке и структуру слоев, формируемых при магнетронном распылении металлических мишеней Zn и керамических мишеней ZnO при низких температурах подложек. Показана немонотонная зависимость процесса структурного упорядочения слоев Zn от давления рабочего газа и тока разряда. Обнаружено относительное увеличение размеров зерен и диаметра столбов слоев ZnO при осаждении на подслоях Zn. Рассмотрены механизмы наблюдаемых процессов.

Terms for structural ordering of Zn and ZnO layers during their deposition by magnetron sputtering. A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, V.V. Belyaev, P. I. Vysikaylo. The influence of the working gas pressure on the composition of reagent flow and the structure of Zn and ZnO films formed on cooled substrates by magnetron sputtering of metal and ceramic targets has been investigated. The non-monotonic dependence of the Zn films structural ordering process on the Ar gas pressure and the discharge current is revealed. It is shown that the presence of excess zinc vapor in the gas phase increases the migration length for ZnO molecules on the growing surface. It is also shown that the grain size and columns diameters of ZnO films might be increased by deposition of ZnO film on the preliminary formed Zn sublayers. Possible mechanisms of the observed processes are considered.

Введение

Важным условием формирования структурно совершенных слоев является увеличение длины миграции осаждаемых атомов (молекул) на поверхности роста. Это положение хорошо иллюстрируют данные моделирования методом Монте Карло процессов роста слоев (см, напр.,

[1]). Очевидно, что длина миграции в значительной степени определяется температурой поверхности роста и степенью удаленности условий роста от равновесных. В случае синтеза оксидных слоев методом магнетронного распыления можно наблюдать немонотонные зависимости структурного совершенства слоев от параметров синтеза. Это связано со следующими факторами:

1. Синтез слоев при больших давлениях рабочего газа может приводить к окислению и кластеризации паров металла в газовой фазе [2].
2. Наличие в составе потока реагентов паров металла может приводить к увеличению длины миграции молекул оксида [3].
3. Существование на поверхности роста атомов металла и молекул оксида может влиять на длину миграции атомов оксида.

Для изучения влияния процессов агрегатизации атомов цинка и молекул ZnO в газовой фазе ZnO на структуру синтезируемых слоев в настоящей работе были исследованы процессы формирования слоев Zn и ZnO при магнетронном распылении металлической мишени цинка и керамической мишени ZnO, соответственно.

Условия эксперимента

Синтез слоев осуществлялся методом dc магнетронного распыления в среде аргона мишеней Zn и ZnO диаметром 51 мм, толщиной 4 мм и чистотой 99,95%. Расстояние «мишень-подложка» составляло 60 мм. Ток разряда варьировался от 100 мА до 300 мА. Подложки из стекла и термоокисленного с поверхности кремния устанавливались на медный держатель, охлаждаемый парами жидкого азота до -50°C . Давление аргона в различных экспериментах изменялось от 0,5 Па до 5 Па. Для исследования морфологии полученных слоев был задействован растровый электронный микроскоп (Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Рентгеноструктурные исследования проводились с помощью дифрактометра Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды) с источником $\text{CuK}\alpha$ (Япония).

Процессы газофазной кластеризации паров цинка

Были исследованы процессы, происходящие в газовой фазе и структура осадков полученных при магнетронном распылении мишени цинка в следующих режимах:

- распыление при малых давлениях Ar с целью минимизации взаимодействия распыленных атомов в газовой фазе;
- распыление при предельно допустимых высоких давлениях Ar в камере с целью изучения процессов агрегатизации продуктов распыления в газовой фазе.

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности и поперечного скола слоев, синтезированных при токе разряда 100 мА и давлениях аргона 0.5 Па (а, а') и 5.0 Па (b, b'). При малом давлении рабочего газа ($P_{\text{Ar}} = 0.5$ Па) на подложках формируются плотные зеркальные слои. Слои синтезированные при $P_{\text{Ar}} = 1$ Па имеют серую матовую поверхность, а при высоком давлении ($P_{\text{Ar}} = 5$ Па) формируются осадки радикально черного цвета с высокой удельной поверхностью [4]. Скол слоев цинка, синтезированных при $P_{\text{Ar}} = 0.5$ Па, демонстрирует ярко выраженную плотную столбчатую структуру, в то время как слои, выращенные при 5 Па имеют рыхлую губчатую структуру. С ростом давления аргона в камере скорость роста слоев также монотонно снижается с 172 нм/мин для $P_{\text{Ar}} = 0.5$ Па до 90 нм/мин для $P_{\text{Ar}} = 5.0$ Па.

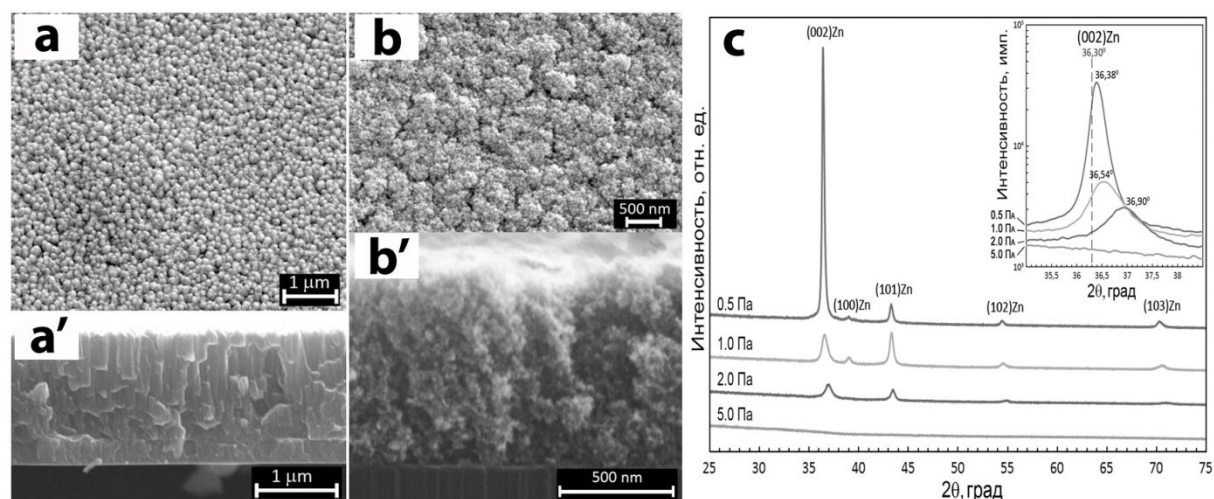


Рис. 1. Микрофотографии поверхности (a, b) и поперечного скола (a', b') слоев цинка, полученных при токе разряда 100 мА и давлении аргона 0,5 Па (a, a') и 5,0 Па (b, b'); c) дифрактограммы слоев Zn, осажденных на стеклянные подложки, при давлениях аргона в камере 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 Па (на вставке показано смещение положения и изменение профиля рефлекса (002)Zn с ростом давления аргона в камере).

Спектры рентгеновской дифракции слоев, синтезированных при различных давлениях рабочего газа и фиксированном токе разряда 100 мА, приведены на рисунке 1с. Можно видеть, что при минимальных давлениях формируется текстурированная поликристаллическая пленка Zn гексагональной структуры с преимущественной базисной ориентацией.

На вставке, приведенной на рисунке 1с, показана трансформация рефлекса (002)Zn с ростом давления в камере. В отличие от наблюдаемого сдвига рефлекса (002)Zn в область больших углов 2θ с ростом давления P_{Ar} , сдвиг остальных рефлексов отсутствовал либо был незначителен.

Мы полагаем, что рыхлая структура слоев, синтезированных при высоком давлении аргона ($P_{Ar} = 5.0$ Па) обусловлена наличием в составе потока реагентов фрактальных кластеров, формирующихся в результате взаимодействия атомов цинка в газовой фазе. Микрофотография поперечного скола на рис.2 демонстрирует рыхлую коралловидную структуру, характерную для слоев, формирующихся из кластерных потоков и близкой к нулю миграции кластеров на растущей поверхности.

Для выяснения температурной стабильности агрегатов, формируемых в газовой фазе при $P_{Ar} = 5.0$ Па, было исследовано влияние тока разряда на процессы формирования и структуру осаждаемых слоев. Рост тока разряда с 100 мА до 300 мА сопровождался увеличением скорости роста слоев от 90 до 135 нм/мин.

Микрофотографии поверхности и поперечного скола слоя, синтезированного при $P_{Ar} = 5.0$ Па и токе разряда $I_{раз} = 300$ мА, представлены на рис. 2 (a, a'). На микрофотографии поперечного скола присутствуют как отдельные зерна, так и столбчатые образования неправильной формы.

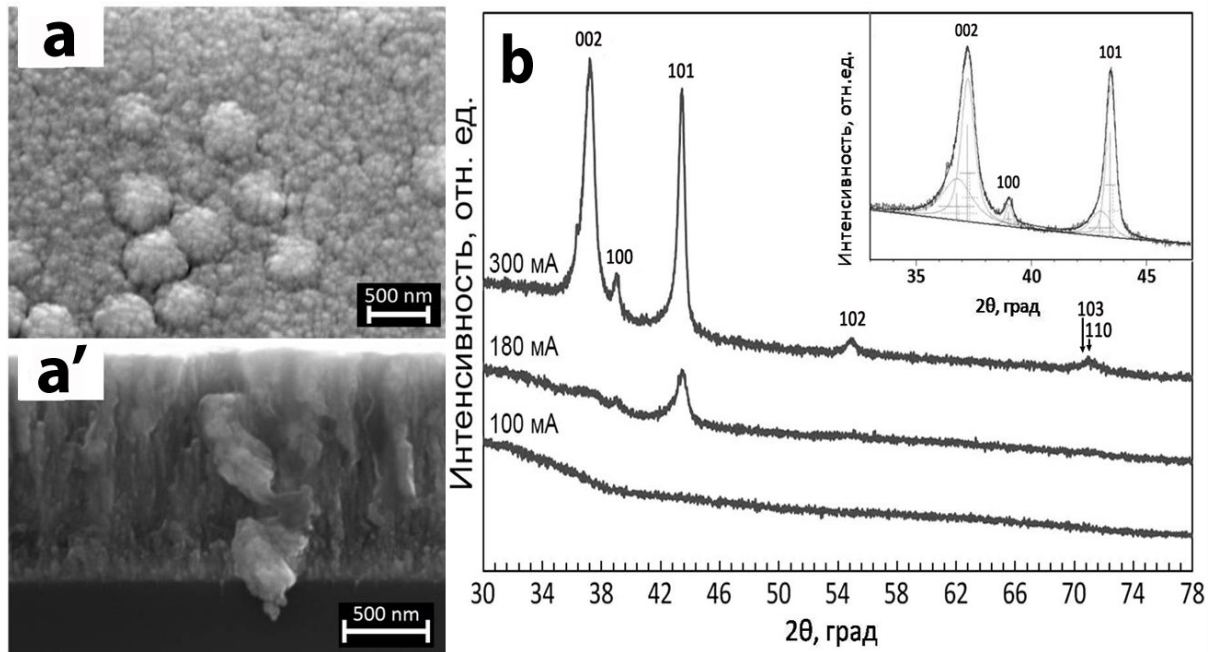


Рис. 2. Микрофотографии поверхности (a) и скола слоев (a') цинка, полученных при давлении аргона 5 Па и токе разряда 300 мА; дифрактограммы слоев, синтезированных при разрядных токах $I_{раз}$ 100, 180 и 300 мА (b). На вставке приведен участок дифрактограммы слоя Zn, синтезированного при $I_{раз} = 300$ мА, с результатом разложения рефлексов (002) и (100) на две составляющие.

На рис. 2b приведены XRD спектры слоев Zn, полученных при давлении $P_{Ar} = 5.0$ Па и различных токах разряда $I_{раз}$. При увеличении тока разряда наблюдается обратный переход от рентгеноаморфной структуры к поликристаллической. Можно видеть, что слои, синтезированные при 100 мА являются рентгеноаморфными. При увеличении тока разряда до $I_{раз} = 180$ мА на рентгенограмме появляется рефлекс (101)Zn, а при дальнейшем увеличении тока разряда в рентгенограмме появляются рефлексы и от остальных ориентаций кристаллитов Zn. При этом в поликристаллическом образце, осажденном при максимальном токе разряда наблюдается асимметрия формы рефлексов (002)Zn и (101)Zn.

Мы полагаем, что увеличение тока разряда приводит к термическому испарению кластеров цинка в газовой фазе. Согласно оценкам, приведенным в [5], температура кластеров при магнетронном распылении может значительно превышать температуру рабочего газа и достигать нескольких сотен градусов. Это, в свою очередь, приводит к испарению атомов цинка с поверхности кластера.

Испарение кластеров Zn приводит к росту содержания в составе потока реагентов атомов цинка, подвижность которых на поверхности роста существенно выше подвижности кластеров, что способствует росту кристалличности слоев.

Синтез слоев ZnO при распылении керамических мишеней ZnO

В настоящей работе также было исследовано влияние давления рабочего газа и тока разряда на структуру слоев ZnO, формируемых при распылении керамической мишени. Приведенные на рис. 3 спектры XRD слоев показывают, что давление аргона и значение разрядного тока существенно влияют на кристалличность слоев.

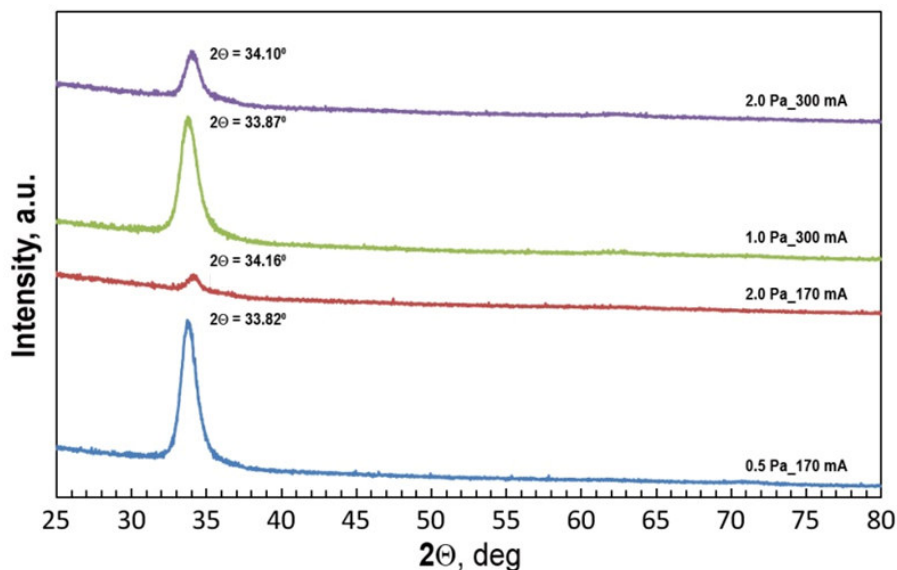


Рис. 3. Дифрактограммы слоев ZnO, осажденных на стеклянные подложки, при давлениях аргона в камере 0.5; 1.0; 2.0 и токах магнетронного разряда 170 и 300 мА.

Синтез слоев ZnO на подслоях Zn

Для сравнительной оценки роли подслоя цинка на структуру слоев ZnO были синтезированы трехслойные структуры ZnO/Zn/ZnO/SiO₂, при идентичных условиях осаждения нижнего и верхнего слоев ZnO (давление аргона 1 Па, температура подложки 50°C, ток разряда 100 мА). На рис. 4 можно видеть, что нижний слой ZnO образован столбами с большим отношением высоты к диаметру. Напротив, столбы верхнего слоя имеют существенно больший диаметр и, как показали рентгеноструктурные исследования, характеризуются большим размером зерен.

Наблюдаемые изменения структуры слоев, синтезируемых на подслоях цинка, можно интерпретировать как влиянием рельефа поверхности цинкового подслоя, так и миграцией атомов подслоя цинка при формировании зародышей верхнего слоя ZnO. Как показано выше, слои цинка, синтезированные даже при -50°C могут иметь плотную поликристаллическую структуру, характерную для слоев, синтезированных в условиях ненулевой длины миграции атомов на поверхности роста (рис.1а). Это позволяет предположить, что при осаждении слоев ZnO на подслои Zn атомы металла могут мигрировать и влиять на условия зарождения слоев ZnO.

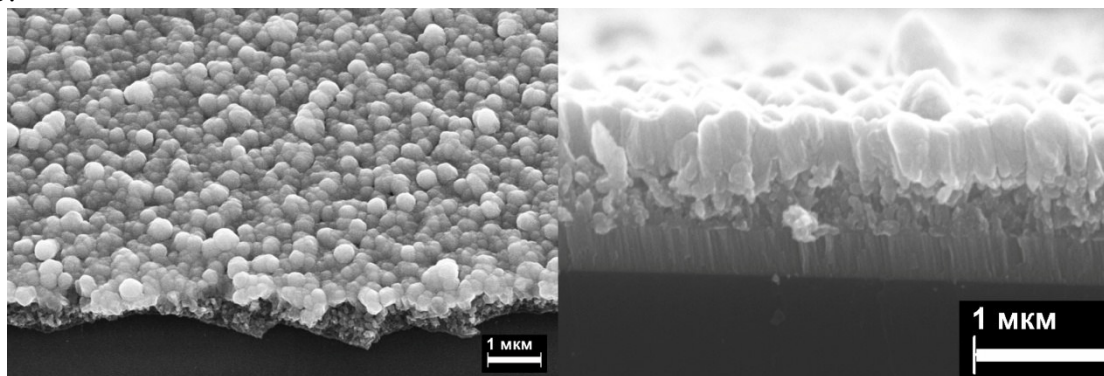


Рис. 4. Микрофотографии поверхности и поперечного скола трехслойной структуры ZnO/Zn/ZnO/SiO₂.

Заключение

Синтез слоев Zn и ZnO при температуре – 50°C и давлении рабочего газа в камере не более 0,5 Па обеспечивает формирование плотных поликристаллических слоев со столбчатой структурой из потока атомов (молекул).

Увеличение давления рабочего газа приводит к кластеризации потока реагентов и формированию аморфных слоев с ультраразвитой поверхностью.

Наличие на поверхности роста подслоя легкоплавкого металла (цинка) увеличивает длину миграции осаждаемых атомов и изменяет условия формирования зародышей оксидной пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-07-00469, 16-07-00503 и 16-57-00089 Бел_а с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук.

Литература

1. J. Dalla Torre, G.H. Gilmer, D.L. Windt, F.H. Baumann, H. Huang, T. Diaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani, Monte Carlo modeling of thin film deposition: influence of grain boundaries on the porosity of barrier layer films, in: Technical Proceedings of the 1999 International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems, 467–470.
2. P.V. Kashtanov, B.M. Smirnov, R. Hippler, Magnetron plasma and nanotechnology, Phys. Usp. 50 455-488 (2007).
3. A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Achmedov, I.K. Kamilov, S.N. Suljanov. ZnO layers growth mechanism, in: NATO science series, II, Math. Phys. Chem, 194 15-24 (2005).
4. H. Levinstein, The Growth and Structure of Thin Metallic Films, Journal of Applied Physics, 20 306-315 (1949).
5. Sh. Ye, A.R. Rathmell, Z. Chen, I.E. Stewart, B.J. Wiley, Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors, Advanced Materials, 26 6670-6687 (2014).

Электронно-пучковое модифицирование поверхности материалов

*С.В. Федоров, Мин Хтет Со
ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН»
Москва 127055 Вадковский пер. 1, av288291@akado.ru*

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности получения на поверхности широкого круга материалов слоев, модифицированных микролегированием при помощи электронно-пучковой технологии. Такие слои получались, благодаря инициированию экзотермических химических реакций между основой и нанесенной на нее тонкой пленкой. При этом в продуктах реакции было обнаружено образование новых фазовых составляющих.

Electron-beam modification of materials surface. S.V.Fedorov, Min Htet Soe. The experiments show that it is possible to obtain a wide range of the layers materials on the surface by alloying with electron beam technology. Such layers were obtained due to the initiation of exothermic chemical reactions between substrate and a thin film deposited on it. Some new phase components were found in the products of reaction.

Введение

В настоящее время известно достаточно много способов модифицирования поверхности широкого круга материалов за счет поверхностного легирования. Здесь наибольшее распространение получили методы химико-термической обработки (ХТО), к которым относятся технологии, связанные с диффузионным насыщением поверхностного слоя. Обычно