

увеличивать скорость нагрева детали. Благодаря минимизации энергии дуги уменьшаются размеры микрократеров на обрабатываемой поверхности, а в импульсном режиме предотвращает их образование.

Литература

1. Лахтин Ю.М., Крымский Ю.Н. Физические процессы при ионном азотировании // Защитные покрытия на металлах. Вып. 2. – Киев, 1968. – С. 225–229.
2. Бутенко О.И., Головчинер Я.М., Скотников С.А. Формирование диффузионного слоя при ионном азотировании // Прогрессивные методы термической и химико-термической обработки. – М.: Машиностроение, 1972. – С. 122–128.
3. Szilagyine Biro A. (2013), Trends of Nitriding Processes, Production Processes and Systems, Vol. 6, 57-66.
4. Pye D. (2003), Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, Materials Park.
5. Gallo S.C., Dong H. (2009), Study of active screen plasma processing conditions for carburising and nitriding austenitic stainless steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 203, 3669-3675.
6. Sharma M.K., Saikia B.K., Phukan A., Ganguli B. (2006), Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N₂ and N₂-H₂ dc pulsed discharge, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2407-2413.

Реактивное магнетронное распыление цинковой мишени в парах воды

А.Х. Абдуев, *А.К. Ахмедов, *А.Ш. Асваров, ***Р. М. Эмиров*

**Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, ул. Ярагского, 94;
e-mail: cht-if-ran@mail.ru*

*** Дагестанский научный центр РАН, Аналитический центр коллективного
пользования, Махачкала, ул. Гаджиева, 45*

**** Дагестанский государственный университет, Махачкала, ул. Гаджиева, 43а*

Исследованы процессы осаждения и состав слоев при dc магнетронном распылении металлической цинковой мишени в среде Ar-H₂O. Показано, что максимальный размер зерен и максимальная скорость роста фазы ZnO достигается при наличии на поверхности роста атомов воды в состоянии, близком к равновесному. Рассмотрены вероятные механизмы взаимодействия паров цинка и воды на поверхности роста.

Reactive magnetron sputtering deposition of thin films in water vapor. A.Kh. Abduev, A.Sh.Asvarov, A.K.Akhmedov, R.M.Emirov. The deposition processes and the phase composition of layers deposited at dc magnetron sputtering of a metal zinc target in an Ar-H₂O atmosphere are investigated. It is shown that the maximum grain size and maximum growth rate of the ZnO phase is achieved when there are water atoms on the surface in a state close to the equilibrium. The probable mechanisms of interaction of zinc vapors and water on the growth surface are considered.

Введение

Развитие индустрии прозрачной (оксидной) электроники формирует новые требования к технологиям формирования функциональных покрытий. Одной из наиболее актуальных и сложных задач является создание технологий низкотемпературного синтеза функциональных слоев на полимерных носителях, обладающих характеристиками, не уступающими традиционным слоям на неорганических подложках.

Наибольшее распространение в формировании функциональных оксидных слоев на неорганических подложках в системах отображения информации, устройствах фотовольтаики,

низкоэмиссионных покрытиях получили магнетронные (dc, rf, mf) и газофазные (CVD, MOCVD) методы синтеза. Эти методы основаны на различных механизмах роста слоев.

При магнетронном осаждении слоев ZnO в среде Ar, Ar-O₂ в зоне эрозии мишени и на подложке протекают реакции окисления-восстановления цинка. Процессы газотранспортного осаждения (CVD), основаны на протекании в зонах испарения и осаждения обратимых реакций, напр., $ZnO + H_2 \rightleftharpoons Zn + H_2O$. Металлоорганический метод (MOCVD) формирования слоев ZnO предполагает использованием органических прекурсоров: $Zn(CH_2CH_3)_2 + H_2O \rightarrow ZnO + \text{By-products}$ [1]. Метод MOCVD получил дополнительный импульс в результате повышенного внимания исследователей к ALD (методам атомно-слоевого осаждения) [2-4].

Целенаправленное внесение паров воды в камеру в качестве прекурсора при магнетронном синтезе слоев ZnO сдерживалось нарушением условий эксплуатации вакуумных средств откачки, а также конденсацией паров воды на элементах вакуумной системы. Магнетронное осаждение слоев ZnO осуществляется, как правило, путем распыления оксидных мишеней в среде Ar или реактивным распылением металлической мишени в среде Ar-O₂. Влияние же наличия остаточных паров воды в камере при магнетронном распылении исследовалось ранее в [5]. Было показано, что ухудшение электрических характеристик слоев ZnO;Ga (GZO) при наличии в камере паров воды может быть предотвращено выполнением синтеза в среде Ar-H₂.

Однако современные средства откачки позволяют осуществлять синтез слоев в атмосфере, содержащей пары воды, в условиях среднего вакуума. В настоящей работе изучены процессы синтеза слоев ZnO при реактивном магнетронном распылении мишени цинка в среде Ar-H₂O. Целью этих работ является поиск низкотемпературных технологий формирования тонкопленочных компонентов прозрачной (оксидной) электроники.

Условия эксперимента

Слои, исследованные в настоящей работе, были получены в установке ALCATEL методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ar:H₂O=9:1. Перед началом распыления рабочая камера откачивалась до остаточного давления 2×10^{-3} Па. В качестве мишени был использован диск из металлического цинка чистотой 4N диаметром 40 мм и толщиной 4,5 мм. На держатель подложек устанавливалась одна пластина из стекла размерами 20×25×1,1 мм для оптических и рентгеноструктурных исследований и 1 пластина кремния размерами 10×25×0,4 мм для сканирующей электронной микроскопии.

Перед осаждением каждого слоя проводилась «тренировка» мишени, т.е. предварительное распыление в рабочем режиме на закрытую заслонку в течение 10 минут. Осаждение проводилось в режиме стабилизации тока (100 мА) при двух значениях давления аргона 0,5 Па и 5 Па на неподвижные подложки, расположенные face-to-face на расстоянии 60 мм от поверхности мишени. Температура подложек варьировалась в диапазоне 50÷300°C.

Для рентгеноструктурного анализа был задействован дифрактометр Empyrean, PANalytical B.V.

Результаты исследований

На рис. 1 приведены дифрактограммы слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлических мишеней в среде Ar при давлении 0,5 и 5 Па. Слои, синтезированные при давлениях 0,5 и 5 Па, обнаруживают наличие фаз цинка и ZnO. При увеличении температуры подложки до 250°C наблюдается монотонный рост интенсивности рефлексов, относящихся к металлической фазе для давлений в камере 0,5 и 5 Па. Следует принять во внимание лишь одно исключение: при температуре синтеза 300°C в спектрах не наблюдаются рефлексы цинка, что объясняется десорбцией цинка с поверхности роста [6]. Интенсивности рефлексов 002 и 100 оксидной фазы при давлениях 0,5 и 5 Па обнаруживают максимумы при 150°C.

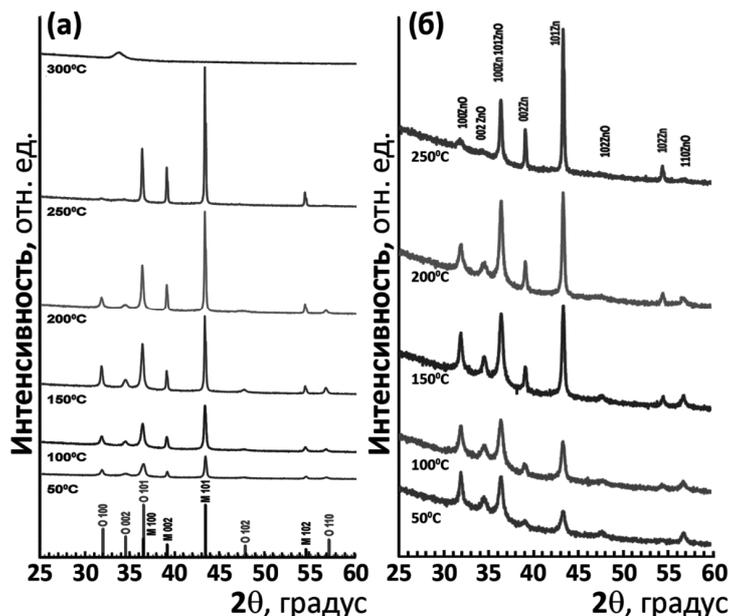


Рис. 1. Диффрактограммы слоев, синтезированных в атмосфере Ar-H₂O при различных температурах при общем давлении в камере 0,5 Па (а) и 5 Па (б).

Для слоев ZnO, синтезированных методом магнетронного распыления характерно формирование структур с преимущественной базисной ориентацией (002)ZnO. Ранее в работах [7, 8] было отмечено, что увеличение парциального давления кислорода, температуры, общего давления в камере приводит к формированию поликристаллических слоев со смешанными ориентациями. Кроме того, формирование поликристаллических слоев ZnO с различной ориентацией блоков наблюдается при формировании слоев методом CVD на неориентированных подложках в обратимой реакции $ZnO + H_2 \rightleftharpoons Zn + H_2O$ [9].

На рис. 2 приведены зависимости областей когерентного рассеяния в слоях для зерен оксида цинка и цинка в слоях, синтезированных при общем давлении 0,5 Па и 5 Па. Можно видеть, что кристаллиты оксида цинка вне зависимости от давления в камере имеют максимальные размеры в окрестностях температуры 150°C. Рост размеров кристаллитов металлического цинка наблюдается во всем температурном диапазоне, вплоть до 250°C.

В [Ошибка! Залка не определена.] сообщают, что окно атомно-слоевого осаждения слоев ZnO в интервале 125÷150°C обусловлено особенностями реакции диметилцинка с водой. В условиях наших исследований на поверхности роста могли находиться лишь пары воды, атомы цинка и молекулы ZnO.

Рентгеноструктурные исследования показали наличие максимума размеров зерен ZnO при 150°C (рис. 2), который может быть обусловлен оптимальным содержанием и подвижностью молекул воды на поверхности роста. Моделирование кинетики температурно-программированной десорбции воды с поверхности полупроводников [10] также показывает возможность нахождения молекул воды на поверхности GaAs в окрестностях 150°C. Мы полагаем, что формирование слоев ZnO при 150°C протекает в основном в результате взаимодействия на поверхности роста паров воды и атомов цинка.

Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению размеров зерен ZnO в результате десорбции с поверхности роста молекул воды.

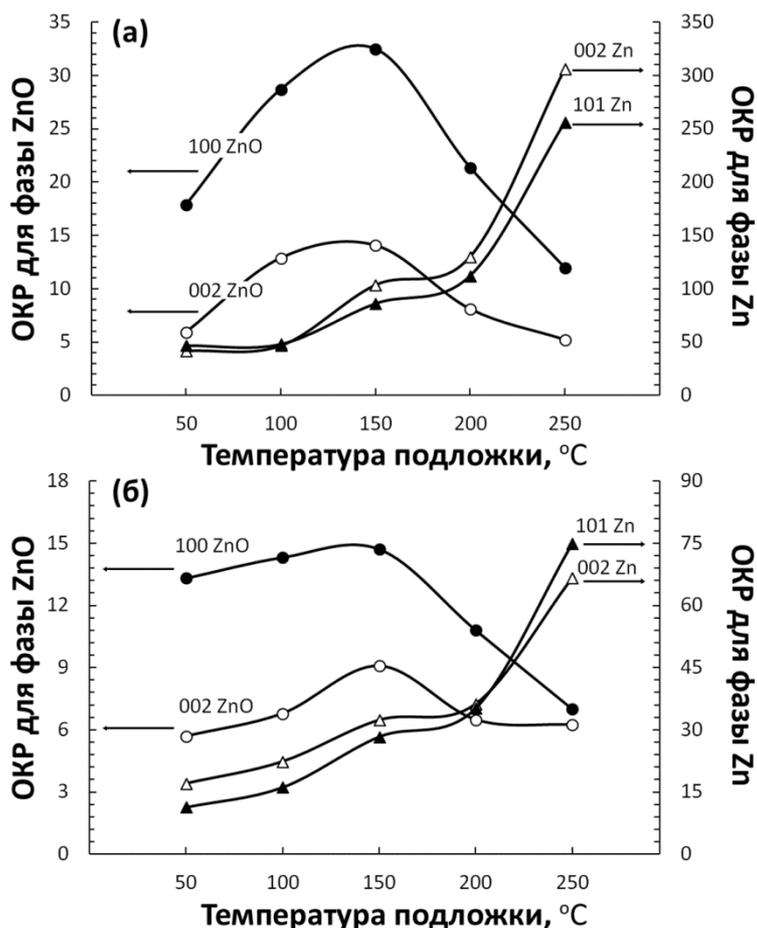


Рис. 2. Зависимости величин областей когерентного рассеяния для оксидной и металлической фазы от температуры синтеза в слоях, синтезированных при давлении в камере 0,5 Па (а) и 5 Па (б).

Заключение

Результаты магнетронного распыления цинковой мишени в среде, содержащей пары воды показывают возможность осаждения слоев ZnO в квазиравновесных условиях при относительно низких температурах. При этом установление механизмов формирования слоев во взаимосвязи с их структурой представляет и научный и прикладной интерес. Среди наиболее распространенных механизмов формирования слоев (Ленгмюра-Хиншельвуда, Ридила-Или, Харриса-Каземо) наиболее вероятной представляется модель Ленгмюра-Хиншельвуда, предполагающая, что взаимодействие обоих прекурсоров, металла и окислителя, происходит на поверхности роста [11].

Высокая скорость роста зерен ZnO при относительно низких температурах при реактивном распылении цинка в атмосфере Ag:H₂O, может быть основой при разработке новых эффективных методов низкотемпературного магнетронного синтеза функциональных слоев на основе оксида цинка.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и ЦКП «Аналитическая спектроскопия» ДГУ, в рамках выполнения Госзадания и частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 19-07-00537 А).

Литература

1. K. Tapily, D. Stegall, D. Gu, H. Baumgart, G. Namkoong, A.A Elmustafa. Physical Characterization of ZnO Thin Films Grown by ALD // ECS Transactions. 2009. V. 25(4). P. 85.

2. S.-Y. Pung, K.-L. Choy, X. Hou. Structural and optical properties of ZnO thin films deposited using atomic layer deposition technique // Proceedings of IWNA-2011. Nov. 10-12. 2011. Vung Tau, Vietnam.
3. E. Guziewicz, M. Godlewski, T. Krajewski, L. Wachnicki, G. Luka, J. Dogamala, W. Paszkowicz, B. Kowalski, B. Witkowski, A. Duzynska, A. Suchock. Zinc oxide grown by atomic layer deposition - a material for novel 3D electronics // Physica Status Solidi b. 2010. V. 247. P. 7.
4. S. Sarkijarvi, S. Sintonen, F. Tuomisto, M. Bosund, S. Suihkonen, H. Lipsanen. Effect of growth temperature on the epitaxial growth of ZnO on GaN by ALD // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 398. P. 18.
5. P.K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, Y. Shigesato. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2002. V. 411. N 1. P. 82.
6. А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов. Влияние паров металла на процесс формирования слоев ТСО на основе ZnO // Труды 10 международной специализированной конференции «Вакуумная техника, материалы и технологии», Москва, КВЦ «Сокольники» 14 - 16 апреля 2015 г.
7. И.М. Гранкин, Г.И. Кальная, В.К. Лопушенко. Рентгеноструктурные исследования текстурированных пленок окиси цинка для устройств на поверхностных акустических волнах // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 9. С. 1754.
8. Y.E. Lee, J.B. Lee. Microstructural evolution and preferred orientation change of radio-frequency-magnetron sputtered ZnO thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14(3). P. 1943.
9. A Abduev, A Akhmedov, A Asvarov, A Omaev. Preferred oriented ZnO films growth on nonoriented substrates by CVD // Journal of Physics: Conference Series. 2011. V. 345(1). P. 012046.
10. Е.Д. Скутин. Моделирование кинетики температурно-программированной десорбции воды с поверхности полупроводников n-GaAs(100) и n-GaP(100) // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 506. С. 101.
11. М.В. Гранкин, А.И. Бажин, Д.В. Гранкин. Диффузионный механизм роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов с участием горячих атомов // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 6. С. 845.

Исследование возможностей акустического мониторинга процессов модифицирования поверхности в вакуумных камерах

*С.В. Федоров, М.П. Козочкин, Тхеин Хту Маунг, М.А. Зыкова
Москва, ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН», Вадковский переулок, д. 3а,
sv.fedorov@icloud.com*

Представлены результаты виброакустического мониторинга процессов, происходящих в пластине из предварительно азотированной стали 08X17T при проведении в вакуумной камере импульсного электронно-пучкового поверхностного легирования ниобиевым сплавом Nb₇₀Hf₂₂Ti₈.

Research of possibilities of acoustic monitoring of the surface modification in vacuum chambers. S.V. Fedorov, M.P. Kozochkin, Thein Htoo Maung, M.A. Zykova. The results of vibroacoustic monitoring of the processes occurring in the plate of pre-nitrided 08X17T steel during pulsed electron-beam surface alloying in vacuum chamber with niobium alloy Nb₇₀Hf₂₂Ti₈ are presented.

Актуальность совершенствования технологий создания износостойких поверхностных слоев на инструменте и деталях машин при помощи импульсной электронно-пучковой технологии с использованием установки РИТМ-СП [1] подтверждена экспериментально.