ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАГНЕТРОННОГО СИНТЕЗА МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZnO-SnO_2

STUDY OF MAGNETRON GROWTH PROCESSES OF MULTILAYERED STRUCTURES BASED ON THE ZNO-SNO_2 SYSTEM

А.Х. Абдуев[1] / a_abduev@mail.ru, **А.К. Ахмедов**[1], **А.Ш. Асваров**[1,2], **А.М. Зимин**[3], **С.В. Серушкин**[3]

A.Kh. Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, A.M. Zimin, S.V. Serushkin,

[1]Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, г.Махачкала
[2]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва
[3]МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Изучены структурные особенности слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлической мишени Zn–Sn, керамической мишени ZnO–SnO_2 и металлокерамической мишени (ZnO–SnO_2)+10 вес.%(Zn–Sn) при температурах подложек 50 и 200ºС. Обнаружено явление самоорганизации при магнетронном распылении мишеней Zn–Sn и (ZnO–SnO_2)+10 вес.%(Zn–Sn). Исследовано поведение промежуточных слоев металла (Me: Zn или Sn) в структурах ZnO/Me/ZnO. Рассмотрены возможные механизмы формирования периодических структур.

The structural features of the zinc-tin oxide layers synthesized at substrate temperatures of 50 and 200°C by magnetron sputtering of a Zn–Sn metal target, a ZnO–SnO_2 ceramic target, and a cermet target (ZnO–SnO_2)+10 weight %(Zn–Sn) were studied. The phenomenon of self-organization was found during magnetron sputtering of the Zn–Sn and ((ZnO–SnO_2)+10 weight %(Zn–Sn) targets. The behavior of the intermediate layers of the metal (Me: Zn or Sn) in the ZnO / Me / ZnO structures has been investigated. Possible mechanisms of the formation of periodic structures are considered.

Ключевые слова: *ZnO, SnO_2, мишень, самоорганизация, ионная бомбардировка, плазма.*

Keywords: ZnO, SnO_2, coalescence, target, *self-organization, ion bombardment, plasma.*

ВВЕДЕНИЕ

Исследование перспектив использования структур на основе системы ZnO–SnO_2 обусловлено поиском альтернативных материалов для компонентов прозрачной электроники нового поколения [1]. Особый интерес к материалу вызван также и перспективами создания аморфных компонентов с высокой однородностью структуры для компонентов систем отображения информации [2]. Настоящая работа посвящена изучению структурных особенностей формирования слоев на основе системы ZnO–SnO_2 при dc магнетронном распылении металлической Zn–Sn, керамической ZnO–SnO_2 и композитной металлокерамических (ZnO–SnO_2)+10 вес.%(Zn–Sn) мишеней.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мишени для формирования слоев были получены методом электроискрового плазменного спекания (SPS). Давление прессования составляло 25МПа, скорость выхода на режим – 100ºС/мин, длительность процесса спекания 5 минут. Металлическая мишень Zn (50 ат.%)–Sn (50 ат. %) плотностью 6,70 г/см^3 или 98% от теоретической плотности для

данного состава ($\rho_{теор}$ = 7,22 г/см3), была получена при температуре 400ºС. Температура синтеза керамической мишени была выбрана на уровне 900ºС, что обеспечило достижение приемлемой плотности 5,96 г/см^3 (или 95% от $\rho_{теор}$= 6,3г/см^3) 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 была снижена до 850ºС. Плотность композитной металлокерамической мишени составила 5,95 г/см^3 или 93 % от $\rho_{теор}$= 6,36 г/см^3.

Синтез слоев проводился в вакуумной установке ALCATEL, оснащенной магнетронным узлом с диаметром распыляемой мишени 7 см. Распыление керамической и металлокерамической мишеней производилось в атмосфере аргона чистотой 5N, а металлической мишени - в смеси газов Ar+O_2 (2:1) и чистого кислорода при рабочем давлении 1Па.

Электронные микрофотографии синтезированных слоев получены с помощью растрового электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для рентгеноструктурных исследований использован порошковый дифрактометр Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды). Спектральные исследования излучения плазмы магнетронного разряда проведены с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes BV, Нидерланды).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены дифрактограммы слоев, синтезированных при магнетронном распылении металлической Zn–Sn, керамической ZnO–SnO_2 и металлокерамической (ZnO–SnO_2)+10 вес.%(Zn–Sn) мишеней при температурах подложек 50 и 200ºС.

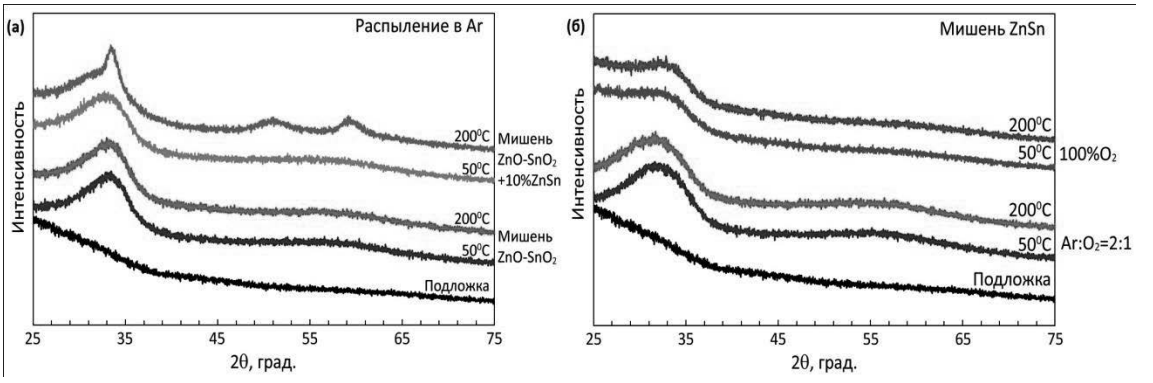

Рис.1. Дифрактограммы слоев, синтезированных при температуре подложек 50 и 200ºС: (а) – при магнетронном распылении металлокерамической (ZnO–SnO_2)+10 вес.%(Zn–Sn) и керамической ZnO–SnO_2 мишеней; (б) – при магнетронном распылении металлической мишени Zn–Sn в среде O_2 и Ar+O_2.

Приведенные данные показывают, что распыление мишеней при температурах до 200ºС приводит к формированию аморфных или сильно разупорядоченных структур. Известно, что слои ZnO-SnO_2 с содержанием олова выше 15%, синтезированные при температурах ниже 250ºС, имеют сильно разупорядоченную близкую к аморфной структуру [1,2].

Незначительный рост кристалличности наблюдается лишь в слоях, осажденных при 200ºС при распылении композитной металлокерамической мишени и может быть объяснен увеличением длины миграции осаждаемых атомов на поверхности роста при увеличении температуры подложек в условиях дефицита кислорода в составе потока реагентов.

На рис. 2 показаны SEM-микрофотографии поперечных сколов слоев, синтезированных при распылении металлической Zn–Sn, керамической ZnO–SnO_2 и

металлокерамической ($ZnO–SnO_2$)+10 вес.%(Zn–Sn) мишеней при температурах подложек 50 и 200ºС.

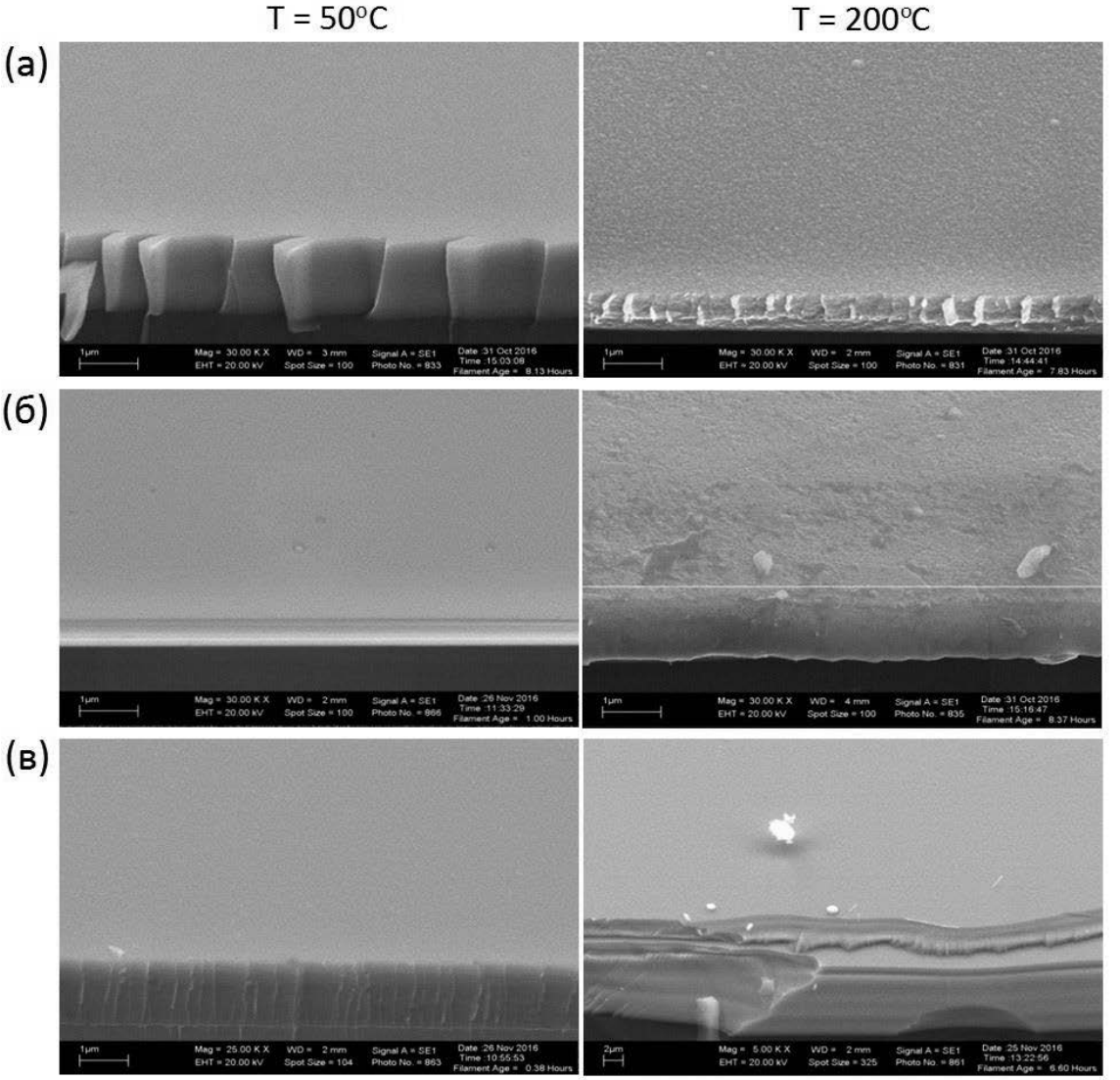

Рис.2. Микрофотографии слоев, синтезированных при температурах подложек 50 и 200ºС при магнетронном распылении: (а) – керамической мишени $ZnO–SnO_2$ в среде аргона; (б) – металлокерамической мишени ($ZnO–SnO_2$)+10 вес.%(Zn–Sn) в среде аргона; (в) –металлической мишени Zn–Sn в среде $Ar+O_2$.

Поверхность слоев, полученных при распылении керамической мишени $ZnO–SnO_2$, формируемых при комнатной температуре гладкая и однородная без видимых признаков структуризации, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. С ростом температуры синтеза до 200ºС поверхность слоев приобретает зернистую структуру с характерным размеров элементов 30 – 50нм.

Поперечные сколы слоев, синтезированных при распылении мишени ($ZnO–SnO_2$)+10 вес.%(Zn–Sn) при 50ºС и мишени Zn–Sn при 200ºС, обнаруживают формирование многослойных периодических структур. Период наблюдаемых структур составляет около 100 нм.

О формировании периодических структур при распылении композитных мишеней на основе системы $ZnO-SnO_2$, насколько известно авторам, ранее в открытой печати не сообщалось. В исследованиях, посвященных процессам распыления слоев из композитных мишеней Cu-C, сообщалось о наблюдении явлений самоорганизации [3, 4]. Выдвигается

модель, согласно которой формирование периодических структур происходит в результате ионной бомбардировки поверхности, приводящей к к образованию аморфного слоя толщиной 3 нм, в котором инициируется пространственно-модулированное фазовое разделение. Показано, что модуляция многослойных слоев индуцируются поверхностным ионным ударом.

Для изучения этого сценария нами было выполнено исследование процессов формирования и отжига трехслойных структур ZnO/Sn/ZnO и ZnO/Sn/ZnO.

Трехслойная тонкопленочная структура $ZnO_{250нм}/Zn_{200нм}/ZnO_{250нм}$ была синтезирована при температуре 50ºC путем последовательного dc магнетронного распыления мишеней ZnO и Zn. На рис. 3а приведены SEM микрофотографии поперечных сколов исходной структуры и структур, подвергнутых термообработке в течение 30 минут при температуре 380ºC в вакууме и в открытой атмосфере (в).Можно видеть, что в исходной структуре, несмотря на идентичные условия синтеза, верхний слой ZnO существенно отличается по структуре от нижнего: размер столбов верхнего слоя многократно превышает соответствующий размер нижнего. Увеличение размера столбов верхнего слоя ZnO нуждается в интерпретации. Известно, что диаметр столбов в столбчатых тонкопленочных структурах монотонно увеличивается с ростом длины миграции атомов на поверхности роста [5]. Можно предположить, что зарождение верхнего слоя ZnO происходит в условиях диффузии атомов цинка из цинкового подслоя к поверхности роста ZnO. Высокая подвижность атомов цинка на поверхности роста при относительно низкой температуре подложек (Тподл< - 100 ºC) подтверждена в [6].

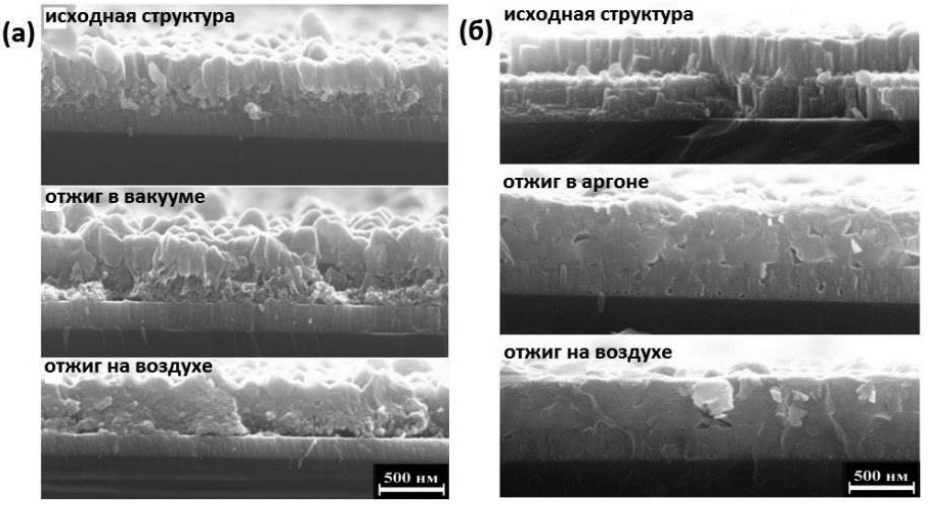

Рис.3. Микрофотографии поперечных сколов исходных и подвергнутых отжигам трехслойных структур ZnO/Zn/ZnO (а) и ZnO/Sn/ZnO (б).

Аналогично была синтезирована и подвергнута отжигам трехслойная тонкопленочная структура $ZnO_{300\ нм}/Sn_{100\ нм}/ZnO_{300\ нм}$ при температуре 50ºC путем последовательного dc магнетронного распыления мишеней ZnO и Sn. На рис. 3б приведены микрофотографии поверхностей и поперечных сколов исходной структуры и структур ZnO/Sn/ZnO, подвергнутых термообработке при температуре 800ºC в атмосфере аргона и в открытой среде. Из микрофотографий скола исходной структуры можно видеть, что морфология сколов верхнего и нижнего слоев ZnO практически идентична. Изотропный характер трансформации структуры ZnO/Sn/ZnO после отжигов обусловлен тем, что рекристаллизация слоев оксида цинка происходит в условиях наличия на границах зерен ZnO жидкой фазы, формирующейся в результате термодиффузии атомов легкоплавкого олова в верхний и нижний слои ZnO. Дополнительные XRD исследования показали, что в отожженных структурах помимо основной фазы оксида цинка появляется дополнительная фаза шпинели Zn_2SnO_4.

Далее было исследовано излучение плазмы магнетронного разряда при dc магнетронном распылении мишени ($ZnO–SnO_2$)+10 вес.%(Zn–Sn). Целью эксперимента являлось выявление наличия или отсутствия модуляции интенсивностей потоков цинка, олова, кислорода в магнетронной плазме. Выполненные исследования не обнаружили периодического изменения интенсивностей спектральных линий излучения атомов Zn, O и Sn в магнетронном разряде (рис. 4), что может свидетельствовать о постоянстве потоков реагентов, формируемых при распылении мишени. Выполненный эксперимент позволили сделать следующие выводы:

- формирование периодической структуры не обусловлено изменением состава распыляемых материалов;
- наличие в составе потока реагентов паров цинка и олова позволяют сформировать на поверхности роста жидкофазный слой;

Выполненные нами эксперименты с отжигом трехслойных структур показывают, что как и в случае формирования структур Cu-C, в нашем случае на поверхности формируется фаза цинка.

Известно, что приповерхностный слой в результате ионной бомбардировки отрицательными ионами кислорода достигает значительных температур. Можно полагать, что данный разогретый слой является растворителем для молекул ZnO и SnO_2. Можно предположить, что наблюдаемые периодические структуры формируются в результате некоторых неустойчивостей (автоколебаний), что требует дополнительных исследований.

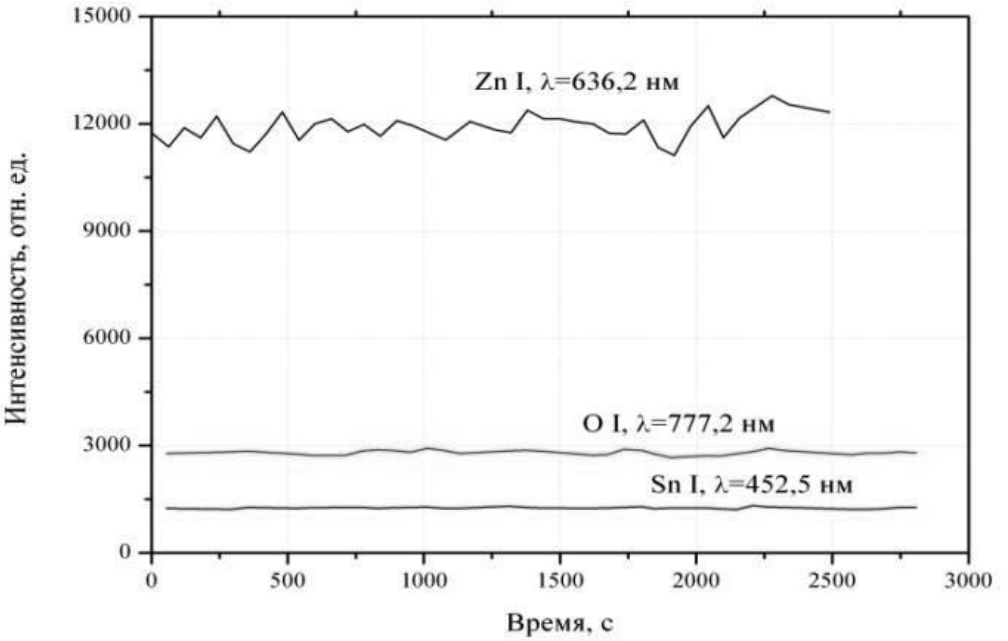

Рис.4. Интенсивность спектральных линий излучения магнетронной плазмы при распылении мишени ($ZnO–SnO_2$)+10 вес.%(Zn–Sn).

ВЫВОДЫ

Выполненные исследования впервые показали протекание процесса самоорганизации структуры слоев при магнетронном распылении мишеней ($ZnO–SnO_2$)+10 вес.%(Zn–Sn). Анализ полученных результатов позволяет предположить, что формирование периодической структуры обусловлено пространственно-модулированным фазовым разделением, протекающим в условиях ионной бомбардировки и формирования на поверхности роста жидкой металлической фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760_А, № 20-02-00373_А) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.А. Белоусов, Многокомпонентные металлооксиды на основе ZnO и SnO_2 для использования в тонкопленочных прозрачных транзисторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Воронежский государственный технический университет, 2017, 134 с.

2. R. Acharya, Y.Q. Zhang, X.A. Cao, Characterization of zinc-tin-oxide films deposited by thermal co-evaporation, Thin Solid Films. 520 (2012) 6130–6133.

3. W.-Q. Wang, L. Ji, H.-X. Li, X.-H. Liu, H.-D. Zhou, J.-M. Chen, Controllable fabrication of self-organized nano-multilayers in copper–carbon films, Chinese Physics B. 28(3) (2019) 036802.

4. W.Y. Wu, J.M. Ting, Comparative study of self-assembling of multilayers using reactive sputter deposition and mass selective ion beam deposition, Carbon. 44 (2006) 1210–1217.

5. J. Cho, S.G. Terry, R. Lesar, C.G. Levi, A kinetic Monte Carlo simulation of film growth by physical vapor deposition on rotating substrates, Materials Science and Engineering: A. 391 (2005) 390–401.

6. A.K. Abduev, A.K. Akhmedov, A.S. Asvarov, N.M.-R. Alikhanov, R.M. Emirov, A.E. Muslimov, V.V. Belyaev, Gas-phase clusterization of zinc during magnetron sputtering, Crystallography Reports. 62 (2017) 133–138.