

РАДИАЦИОННЫЙ ОТЖИГ ПОКРЫТИЙ SnO₂ СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ

vvs25@yandex.ru

Ващилин В.С., канд. биол. наук,
Колесник В.В., канд. техн. наук,
Нарцев В.М., канд. техн. наук,
Зайцев С.В., науч. сотр.,
Прохоренков Д.С., аспирант,
Лимаренко М.В.

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Представлены свойства диоксида олова, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, на подложку из предметного стекла, с последующей модификацией покрытия радиационным нагревом в вакууме. Проведены исследования оптических и рентгенографических исследований SnO₂ на различных стадиях вакуумного отжига покрытий при температуре 400 °С. Установлено, что изменения при фотонном отжиге тонкослойного покрытия диоксида олова, полученного магнетронным методом, происходят в первые минуты отжига.

Ключевые слова: магнетронное распыление, диоксид олова, вакуумный радиационный отжиг.

Введение

В различных отраслях промышленности широко применяются тонкие пленки диоксида олова: газовые сенсоры, прозрачные электропроводящие покрытия, фотоэлектрические панели, функциональные композитные материалы, теплоотражающие покрытия и т.д. [1 – 4].

Среди различных способов получения тонкослойного диоксида олова таких как золь-гель осаждение [5], химическое осаждение [6], термическое испарение [1], импульсная лазерная абляция [7], метод магнетронного напыления имеет ряд преимуществ, а именно, низкая температура нанесения и высокая плотность покрытия, чистота получаемого материала, адгезия к подложке, возможность регулировать стехиометрию в широком диапазоне [8].

Методика эксперимента

SnO₂-покрытия были получены реактивным дуальным магнетронным методом на установке QUADRA 500 TM (НПФ «Элан-Практик») в аргоно-кислородной среде (чистота Ar и O₂ не менее 99,999%). Разрядный ток составлял 0,5 А, рабочее давление 0,22 и 0,4 Па (для разных серий экспериментов), концентрация O₂ составляла 35 об.%. В качестве мишеней использовались две оловянные пластины (доля Sn 99,99 мас.%), время напыления покрытия диоксида олова составляло 120 и 180 мин. Подложки представляли собой предметные стекла «МиниМед» с размерами 76x26x1 мм и составом МТО (ГОСТ 19808-86). Расстояние от мишени до подложки было 10 см [9,10].

Отжиг SnO₂-покрытий производился в фотонной вакуумной печи STE RTP 150 (ЗАО НТО SemiTeq). Перед отжигом камера осушалась потоком азота до -30 °С, температура отжига контролировалась термопарой. Параметры отжига и обозначение образцов покрытий представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Режимы отжига SnO₂-покрытий, осажденных магнетронным методом

Серия	Рабочее давление при распылении, Па	Рабочее давление при отжиге, Па	Параметры отжига	Образец					
				a	b	c	d	f	e
1	0,22	500	время, мин	-	2	4	8	16	32
			температура, °С	-	400°С				
2	0,4	500	время, мин	-	2	4	8	16	32
			температура, °С	-	400°С				

Оптические свойства изучались на модуляционном спектральном эллипсометре "Uvisel 2" (Horiba Jobin Yvon). Спектральный диапазон измерения составлял 1,5–5,0 эВ (248–827 нм) с шагом сканирования 0,025 эВ. Так как подложка тонкая, то угол падения составлял 60° для исключения попадания в детектор эллипсометра лучей, отраженных от нижней границы "подложка–воздух".

Подбор модели слоевой структуры покрытия, расчет толщин и оптических свойств слоев осуществлялись в программе "DeltaPsi2" (Horiba Jobin Yvon). Адекватность моделей покрытий оценивалась по сумме квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными данными (параметр χ^2):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[(\Psi_{\text{mod},i} - \Psi_{\text{exp},i})^2 / \sigma_{\text{exp},\Psi_i}^2 + (\Delta_{\text{mod},i} - \Delta_{\text{exp},i})^2 / \sigma_{\text{exp},\Delta_i}^2 \right] / (NM - K), \quad (1)$$

где N – количество точек данных в спектре ($N=141$), M – количество спектров, используемых для расчета ($M=2$), K – число подгоночных параметров ($K=18$: 2 параметра толщины и по 8 коэффициентов в дисперсионных зависимостях Адаши-Фороухи (S. Adachi and A.R. Forouhi) для основного и шероховатого слоя), $\Psi_{\text{mod},i}$, $\Delta_{\text{mod},i}$, $\Psi_{\text{exp},i}$, $\Delta_{\text{exp},i}$ – модельные (рассчитываемые) и экспериментальные значения эллипсометрических углов Ψ и Δ соответственно, $\sigma_{\text{exp},\Psi_i}$ и $\sigma_{\text{exp},\Delta_i}$ – стандартные отклонения при измерении углов Ψ и Δ соответственно ($\sigma_{\text{exp},\Psi_i}$ и $\sigma_{\text{exp},\Delta_i} \sim 0,01$).

Эллипсометрические измерения показывают, что прозрачные покрытия диоксида олова, получаемые при 35 об.% O_2 , состоят из двух слоев: основного слоя и слоя шероховатости.

Кристаллическая структура и преимущественная ориентация зерен тонких SnO_2 -покрытий исследовалась с помощью рентгеновской дифракции ARL X`TRA (Thermo Techno) в диапазоне углов 2θ от 10° до 90° с шагом $0,02^\circ$. Для идентификации фаз и индексирования пиков использовалась картотека JCPDF.

Морфология поверхности и фрактограммы покрытий исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MRA 3 LMU.

Основная часть

Фотонный отжиг этих образцов не приводит (в пределах погрешности определения) к изменению толщины основного слоя, однако существенно изменяется толщина шероховатого слоя, максимум которой при восьми минутах отжига соответствует наиболее закристаллизованному покрытию. При дальнейшем отжиге происходит оплавление шероховатого слоя (рис. 1).

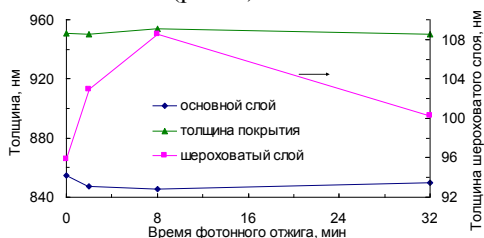


Рисунок 1 – Зависимости толщин слоев SnO_2 -покрытия от длительности фотонного отжига для образцов, осажденных магнетронным методом при давлении 0,4 Па

При отжиге показатели преломления основного и шероховатого слоев снижаются с 1,80 до 1,73 и с 1,77 до 1,70 соответственно, что указывает на увеличение пористости покрытия. Показатель поглощения шероховатого слоя резко снижается в первые минуты отжига, свидетельствуя о значительной перестройке его структуры.

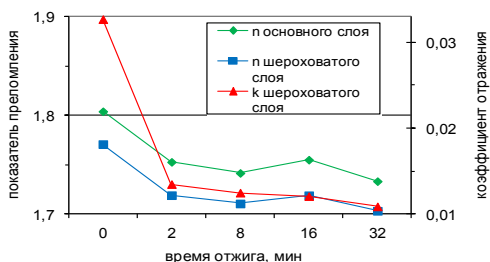


Рисунок 2 – Зависимости показателя преломления и коэффициента отражения слоев SnO₂-покрытия от длительности фотонного отжига 0,4 Па

Согласно фрактограммам, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа, столбчатая структура исходных покрытий при фотонном отжиге переходит в гранулярную (рис. 3). При этом средняя толщина столбцов в исходном покрытии составляет 934 нм, а средний диаметр гранул – 70 нм.

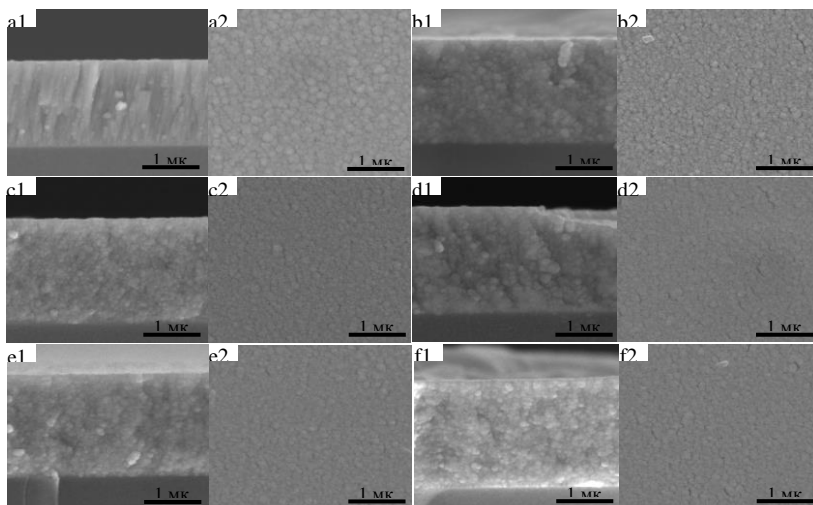


Рисунок 3 – Фрактограммы (1) и поверхность (2) тонких пленок SnO₂ 0,22 Па модифицированных вакуумным фотонным отжигом: а – без отжига, б – 2 мин, с – 4 мин, d – 8 мин, е – 16 мин, f – 32 мин

Фазовый состав, для исходного покрытия представлен аморфной составляющей, претерпевает основные изменения за первые минуты фотонного отжига. В частности, происходит рост основных пиков с индексами (110), (101), (200), (211) (рис. 4) и резко увеличивается степень кристалличности (рис. 5).

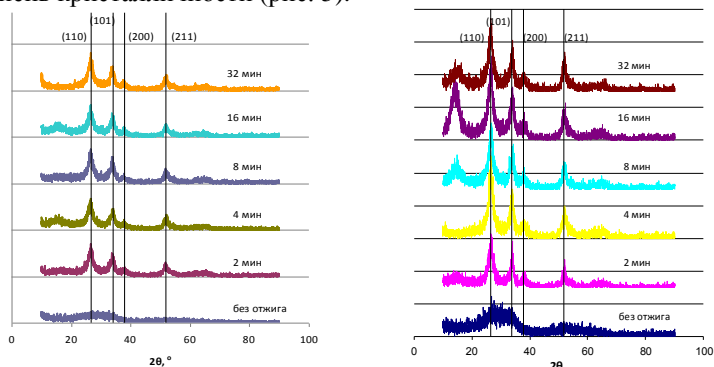


Рисунок 4 – Дифрактограммы покрытий в зависимости от длительности фотонного отжига SnO₂ для образцов, осажденных магнетронным методом при давлении 0,4 и 0,22 Па

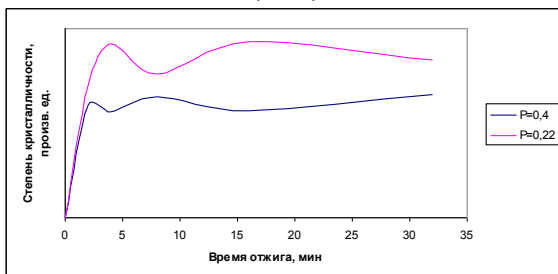


Рисунок 5 – Зависимость длительности отжига и степени кристалличности покрытия SnO₂ для образцов, осажденных магнетронным методом при давлении 0,4 и 0,22 Па

Увеличение длительности отжига слабо влияет на кристалличность, а небольшие ее колебания обусловлены взаимодействием компонентов подложки с покрытием. Характер влияния фотонного отжига на структуру SnO₂-покрытий, осажденных при давлении 0,22 Па, отличается от 0,4 Па так, степень кристалличности при фотонном отжиге достигает максимума за четыре минуты процесса. Далее кристалличность покрытий остается

практически постоянной, а ее небольшие колебания, связаны с взаимодействием SnO_2 и компонентов стеклянной подложки (рис. 5).

Для образцов, осажденных при повышенном давлении 0,4 Па, параметр "а" элементарной ячейки сжат, а параметр "с" элементарной ячейки растянут. После длительного отжига параметр "а" остается в сжатом состоянии, а параметр "с" стремится к значению, свойственному для монокристалла касситерита (рис. 6).

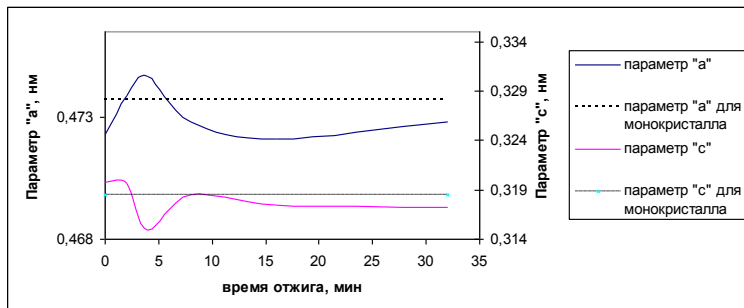


Рисунок 6 – Зависимости от длительности отжига параметров "а" и "с" элементарной ячейки покрытия SnO_2 для образцов, осажденных магнетронным методом при давлении 0,4 Па

Расчет параметров "а" и "с" элементарной ячейки SnO_2 -покрытия показывает, что после осаждения при давлении 0,22 Па параметр "а" сжат, а параметр "с" соответствует ненапряженному состоянию (рис. 7). В первые минуты отжига, помимо кристаллизации касситерита, происходит релаксация параметра "а" элементарной ячейки, в то время как параметр "с" элементарной ячейки практически не изменяется, т.е. происходит снятие остаточных напряжений в структуре покрытия, которые возникли при осаждении. Далее покрытие начинает перекристаллизовываться, что сопровождается сжатием параметра "с" элементарной ячейки и растяжением параметра "а" элементарной ячейки. Дальнейший отжиг сохраняет параметр "а" элементарной ячейки в растянутом состоянии и приводит к медленной релаксации параметра "с" элементарной ячейки.

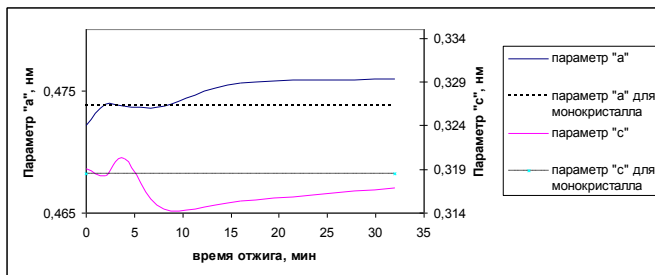


Рисунок 7 – Зависимости от длительности отжига параметров "а" и "с" элементарной ячейки покрытия SnO₂ для образцов, осажденных магнетронным методом при давлении 0,22 Па

Выводы

Основные изменения при фотонном отжиге тонкослойного покрытия диоксида олова, полученного магнетронным методом, происходят в первые минуты отжига, что обусловлено аморфным (или скрытокристаллическим) состоянием исходного покрытия, которое в результате фотонного отжига в вакууме приобретает гранулярную форму. Данный процесс приводит к скачку кристалличности структуры диоксида олова.

По данным эллипсометрии происходит уменьшение показателя преломления покрытия в результате модификации его при помощи вакуумного радиационного отжига, что свидетельствует об увеличении пористости покрытия SnO₂. Учитывая рост степени кристалличности и формирование гранулярной структуры, можно заключить, что при отжиге материал покрытия стягивается в плотные кристаллические частицы, но при этом расстояние между частицами в начальный момент увеличивается, которое в дальнейшем сокращается. Первое и третье явление увеличивают показатель преломления, второе – уменьшает, поэтому конечный результат, очевидно, зависит от соотношения скоростей кристаллизации, стягивания в частицы и спекания.

Выявлена различная зависимость поведения параметров решетки "а" и "с" элементарной ячейки при отжиге покрытия диоксида олова от рабочего давления при магнетронном напылении.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08064 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Ярмонов А.Н., Ларионов Д.Д., Яхиханов Р.Р. Получение оптически прозрачных токопроводящих покрытий термическим испарением // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Том 17. №2(4). С. 936–939.
2. Korotcenkov G., Brinzari V., Gulina L.B., Cho B.K. The influence of gold nanoparticles on the conductivity response of SnO₂-based thin film gas sensors// Applied Surface Science, V. 353. 2015. P.: 793–803.
3. Harrison P.G., Willett M.J. The mechanism of operation of tin(IV) oxide carbon monoxide sensors// Nature 332 (1988) 337.
4. Karima Bouras, Guy Schmerber, Hervé Rinnert, Damien Aureau, Hyeonwook Park, Gérald Ferblantier, Silviu Colis, Thomas Fix, Chinho Park, Woo Kyoung Kim, Aziz Dinia, Abdelilah Slaoui, Structural, optical and electrical properties of Nd-doped SnO₂ thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices// Solar Energy Materials and Solar Cells, V. 145, Part 2, 2016, P.: 134-141.
5. E.A. Morais, L.V.A. Scalvi, A. Tabata, J.B.B. De Oliveira, S.J.L. Ribeiro, Photo-luminescence of Eu³⁺ ion in SnO₂ obtained by sol–gel // J. Mater. Sci. 43 (2008) 345–349.
6. D. Tarey, T.A. Raju, A method for the deposition of transparent conducting thin films of tin oxide// Thin Solid Films 128 (1985) 181.
7. Sumaira Mehraj, M. Shahnawaze Ansari, Alimuddin Annealed SnO₂ thin films: Structural, electrical and their magnetic properties// Thin Solid Films. 2015. V. 589., P.: 57-65.
8. Кисин В.В., Ворошилов С.А., Сысоев В.В., Симаков В.В. Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова // ЖТФ. Т. 69. № 4. 1999. С. 112–113.
9. Зайцев С.В., Ващилин В.С., Прохоренков Д.С., Нарцев В.М., Евтушенко Е.И. Структура тонких пленок диоксида олова, формируемых методом дуального магнетронного распыления // Вестник БГТУ им.В.Г. Шухова. № 5. 2015. С. 228–231.
10. Martel, F. Caballero-Briones, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma // Surface & Coatings Technology, Volume 201, 2007, P.: 4659-4665.