

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

vvs25@yandex.ru

Ващилин В.С., канд. биол. наук, ст. науч. сотр.,

Корнилов А.В. канд. физ-мат. наук, доц.,

Нарцев В.М., канд. техн. наук, доц.,

Зайцев С.В., науч. сотр.,

Прохоренков Д.С., инженер-исследователь.

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

Аннотация. Рассмотрены пленки оксида цинка, полученные методом реактивного магнетронного напыления. Исследовано влияние угла наклона подложки относительно магнетрона на оптические свойства тонких пленок. Разработана дополнительная магнитная система для магнетронного распыления материалов с воздействием на формируемую пленку магнитным полем.

Ключевые слова: магнетронное распыление, оксид цинка, эллипсометрия, магнитное поле, электронный сканирующий микроскоп.

Введение. Оксид цинка является полупроводниковым материалом, который привлекает внимание многих ученых и исследователей своими уникальными электрофизическими, пьезоэлектрическими и оптическими свойствами. [1,2,5] Пленки ZnO применяются в качестве слоев пьезоэлектриков в приборах на поверхностных акустических волнах (звуконпроводы, фильтры, резонаторы, линии задержки). Способность в нагретом состоянии адсорбировать кислород из атмосферы с изменением проводимости позволяет использовать пленки ZnO в качестве сенсоров в газоаналитических приборах. В последнее время широкий интерес вызывают люминесцентные свойства пленок оксида цинка для создания твердотельных источников, а также приемников излучения в ультрафиолетовой области. [2]

Основным требованием для получения качественных пленок ZnO является обеспечение высокой точности напыления толщины пленок, низкого значения высоты неровности поверхности покрытия и требуемой кристаллографической ориентации, при этом желательно иметь высокую скорость роста кристаллов [3].

Методика эксперимента. Реактивное магнетронное осаждение покрытий осуществлялось в установке Quadra-500 ТМ НПФ «Элан-

Практик», оснащенной несбалансированной магнитной системой и безмасляным форвакуумным, а также высоковакуумным турбомолекулярным откачными системами [4]. В качестве мишеней использовались две цинковые пластины (доля Zn 99,99 мас.%) с размерами 370x71x6 мм каждая, которые расплывались в среде аргона и кислорода при суммарном давлении $P(O_2+Ar)=0,22$ Па [6]. Подложки представляли собой предметные стекла «МиниМед» с размерами 76x25x1 мм состава МТО. Питание магнетронов осуществлялось биполярными импульсами частотой 22 кГц в режиме удержания тока на уровне 4 А по каждому магнетрону.

Подложки перед нанесением покрытий обезжиривались в спирте (96 мас.%) и очищались в вакууме от следовых количеств органических загрязнений бомбардировкой ионами аргона в течение 10 мин на установке Quadra-500 ТМ (напряжение разряда 1960 ± 60 В, ток разряда 118 ± 4 мА, давление $0,09\pm 0,01$ Па, поток аргона $13,5\pm 1,2$ sccm).

Эллипсометрические исследования проводились на модуляционном спектральном эллипсометре Uvisel 2 (Horiba Jobin Yvon), так как он обладает высокой чувствительностью (особенно в области нанометрового диапазона толщин), точностью и воспроизводимостью результатов. Данный метод позволяет решить проблему корреляции параметров и повысить информативность измерений, за счет изменения длины волны зондирующего излучения.

Метод эллипсометрии основан на том, что в общем случае свет после отражения от исследуемого образца изменяет свою форму поляризации.

Основное уравнение эллипсометрии, связывающее между собой эллипсометрические параметры дельта (Δ) и пси (Ψ) и комплексные значения коэффициентов отражения по амплитуде R_p и R_s для р- и s-поляризованного света записывается в виде [2]:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (1)$$

Как видно из уравнения (1) в процессе измерения определяются не абсолютные, а относительные величины, что является важным достоинством метода. По измеренным величинам Ψ и Δ при решении обратной задачи эллипсометрии на основе выбранной модели рассчитываются оптические параметры поверхности образца.

Диапазон съемки составлял 0,6-6,5 эВ (191-2065 нм) с шагом сканирования 0,025 эВ. Для уменьшения "паразитных" отражений от подложки угол падения составлял 60° , а площадь пятна съемки была $0,769$ мм².

Расчет толщин и оптических свойств покрытий осуществлялся по программе «DeltaPsi2». Адекватность модели покрытия оценивалась по сумме квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными данными (параметр χ^2)

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [(\Psi_{\text{mod}} - \Psi_{\text{exp}})^2 + (\Delta_{\text{mod}} - \Delta_{\text{exp}})^2]}{N \cdot M - K} \quad (2)$$

где N – количество точек данных в спектре (N=237), M – количество спектров, используемых для расчета (M=2), K – число подгоночных параметров (K=19), Ψ_{mod} , Δ_{mod} , Ψ_{exp} , Δ_{exp} – модельные (рассчитываемые) и экспериментальные значения эллипсометрических углов Ψ и Δ соответственно. Модели покрытий и их оптические параметры подбирались так, чтобы значения χ^2 были близки между собой и не превышали 1,1. Это условие позволяет сравнивать полученные данные.

Основная часть. На подложках было получено покрытие оксида цинка магнетронным методом, при вращении столика с периодом равным 7 с. Первая подложка располагалась на расстоянии 100 мм от мишени, вторая на таком же расстоянии, но под углом 45° к магнетрону.

На рис. 1 представлен график зависимости толщины покрытия D (нм) от длины подложки x (мм), из графика следует, что толщина покрытия на образце одинаковая по всей длине поверхности и только лишь у краев стекла наблюдается уменьшение толщины покрытия, что объясняется теневым эффектом от крепления подложки к рамке.

У образца находившегося в камере под углом к магнетрону по схеме (рис. 2а) график зависимости $D=f(x)$ представлен на (рис. 2б). На графике имеется минимум толщины покрытия, который приходится примерно на центр подложки, что объясняется двумя эффектами, возникающими за счет вращения столика и креплением подложки под углом 45 градусов к магнетрону.

Увеличение толщины покрытия с ближнего края к магнетрону объясняется «зачерпыванием» частиц летящих на подложку при вращении столика, а увеличение толщины слоя с противоположной стороны края подложки можно объяснить упругим соударением расплываемых частиц с подложкой, в результате которого они отражаются от подложки и затем при вращательном движении столика «зачерпываются» подложкой.

При изменении времени нанесения покрытия оксида цинка на стеклянную подложку наблюдалась повторяемость результатов рис. 3. Относительная толщина пленки оксида цинка ($D_{отн}$) определялась как отношение среднего арифметического – D_{cp} к толщине слоя в данной точке – D_i .

$$D_{отн} = \frac{D_{cp}}{D_i} \quad (3)$$

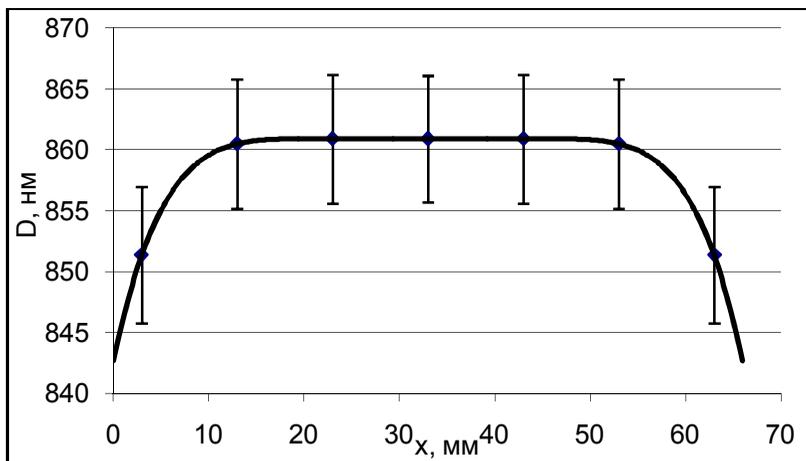


Рисунок 1 – График зависимости $D=f(x)$, где D – толщина нанесенного покрытия, x – длина подложки

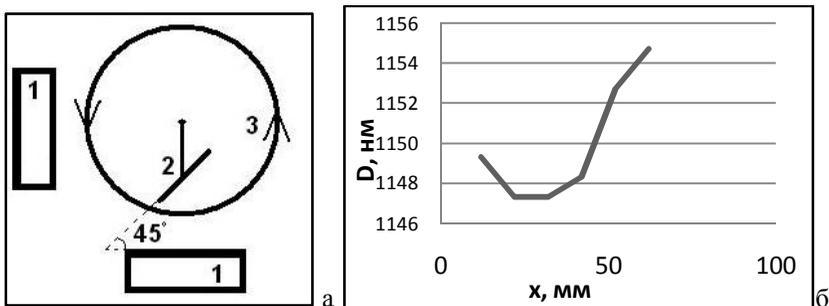


Рисунок 2 – а – схема крепления и направления вращения подложки, где 1 – магнетроны, 2 – подложка, 3 – вращающийся столик; б - график зависимости $D=f(x)$.

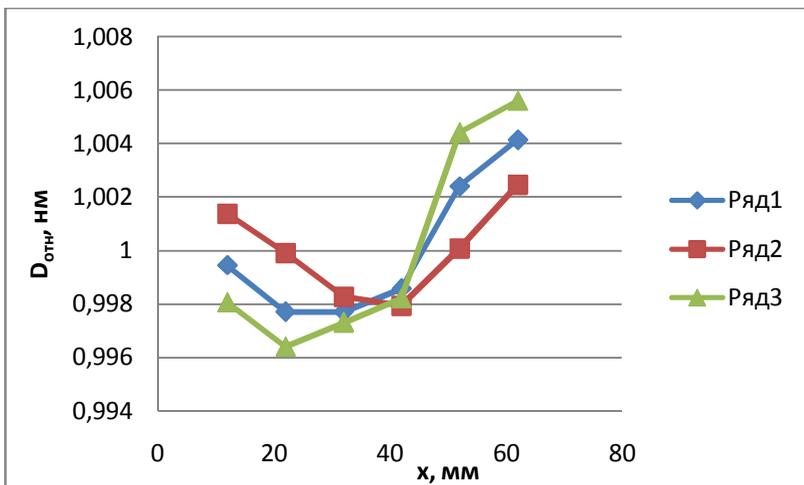


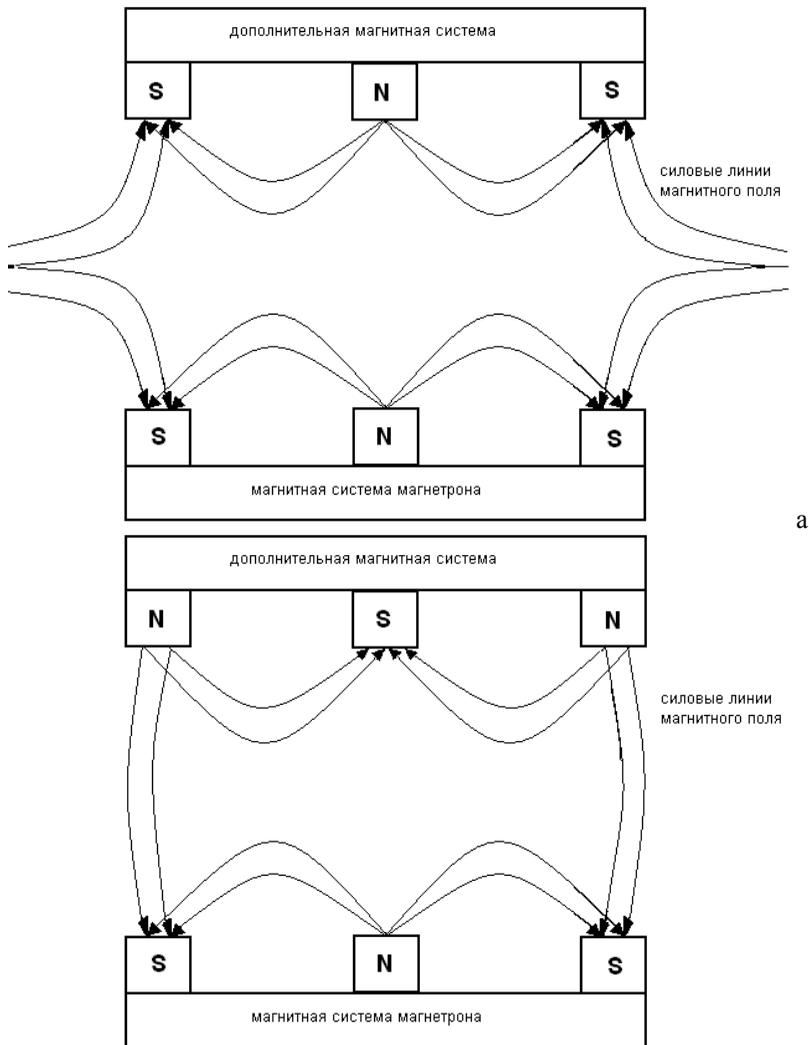
Рисунок 3 – График зависимости $D_{отн}=f(x)$,
 кривая: 1 – время напыления 60 мин.; 2 – время напыления 150 мин.;
 3 – время напыления 120 мин

Особенностью конструкции распылительного узла являлось наличие дополнительной магнитной системы, размещенной на подложкодержателе. Конструкция дополнительной магнитной системы позволяла изменять полярность полюсов.

В зависимости от расположения полюсов магнитов дополнительной магнитной системы силовые линии магнитного поля ведут себя по-разному:

1. В случае униполярного расположения магнитов (т.е. когда магниты в магнетроне и у подложки имеют одинаковую полярность) силовые линии периферических магнитов оказываются незамкнутыми и плазма может уходить вдоль силовых линий в центре объема (рис. 4, а);

2. В случае биполярного расположения магнитов силовые линии имеют конфигурацию, представленную на рис. 4, б. В этом случае силовые линии магнитного поля замкнуты внутри камеры и радиальная диффузия плазмы подавлена из-за замагниченности. Это неизбежно приводит к возрастанию концентрации плазмы, а значит, и к росту диссоциации кислорода. Именно в этом случае обеспечивается достаточный поток атомарного кислорода на подложку, что препятствует образованию несвязанного цинка, который, как известно, является донорной примесью.



б

Рисунок 4 – Распределение силовых линий магнитного поля при совпадающих (а) и противоположных (б) полярностях магнитов в магнитных системах

Пленки оксида цинка, сформированные как с дополнительной магнитной системой (вне зависимости от полярности магнитов), так и без дополнительной магнитной системы, имеют столбчатое (волокнутое) строение (рис. 5).

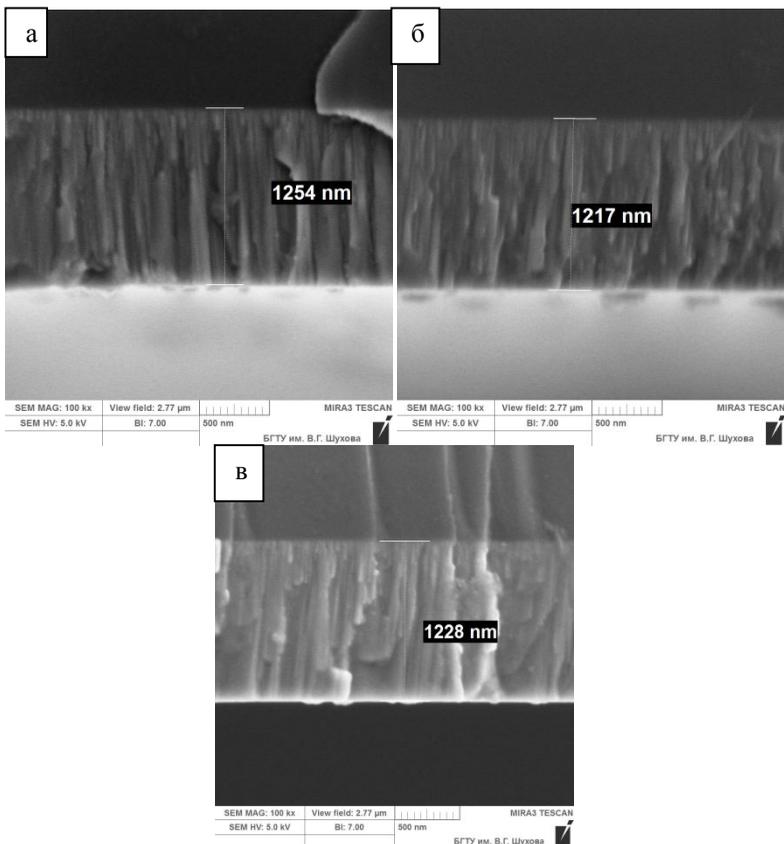


Рисунок 5 – Скол пленок ZnO, снятых на электронном сканирующем микроскопе: а – без дополнительной магнитной системы; б – противоположная полярность, в – одинаковая полярность

Заключение. В работе проведены эллипсометрические исследования тонких пленок оксида цинка. Показано, что толщина покрытия при напылении образца закрепленного на вращающемся столике однородна. Выявлена закономерность влияния наклона

подложки относительно магнетрона на толщину покрытия тонкой пленки, показано, что при расположении подложки под углом толщина покрытия в центре образца тоньше, чем у его краев, при различных режимах напыления образцов. Разработано оборудование для магнетронного распыления материалов с воздействием на формируемую пленку магнитным полем, создаваемым дополнительной магнитной системой. Метод позволяет получать при низких температурах наноструктурированные пленки оксида цинка с упорядоченным строением кристаллической фазы и обладающих заданными функциональными свойствами.

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. Структура и морфология пленок оксида цинка, полученных реактивным магнетронным напылением / В.Н. Зима, А.Г. Козлов, Т.Н. Танская, В.И. Блинов, И.А. Лобов // Вестник Омского университета. 2013. №2. С. 75-79.
2. Вольян О.Д., Обод Ю.А., Яковлев П.П. Получение оптических пленок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе // Прикладная физика. 2010. №3. С. 24-30.
3. Азарова В.В., Фокин В.В. К вопросу о влиянии процедуры доокисления на параметры тонких пленок TiO_x и Ta_2O_5 // Труды Межвузовской научной школы молодых специалистов "Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике, экологии и медицине", Москва. 2011
4. Формирование тонких плёнок AlN на стекле методом квадрупольного магнетронного распыления / В.С. Ващилин, В.М. Нарцев, С.В. Карацупа, Е.И. Евтушенко, Д.С. Прохоренков, С.В. Зайцев // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. №7-8. С. 8.
5. Effect of thickness of ZnO active layer on ZnO-TFT's characteristics / J.H. Chung, J.Y. Lee, H.S. Kim, N.W. Jang, J.H. Kim // Thin Solid Films, 2007. №516. P. 5597-5601.
6. Влияния условий осаждения высококачественных AlN и SiC на характеристики покрытий / М.С. Агеева, Д.С. Прохоренков, В.С. Ващилин, С.В. Зайцев, В.М. Нарцев, С.В. Карацупа / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. №6. С. 168-172.