

УДК 621.793.18: 543.456

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ НАНЕСЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Гусев Е.Ю., Гамалеев В.А., Михно А.С., Мироненко О.О.

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» Ростов-на-Дону, e-mail: eyugusev@gmail.com

Исследовано влияние мощности магнетронного разряда, давления в камере и процентного содержания кислорода в газовой смеси на морфологию, высоту неровностей, среднеквадратическую шероховатость и показатель преломления пленок оксида цинка, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Пленки толщиной  $60 \pm 4$  нм наносили распылением мишени цинка 99,999% чистоты (Kurt J. Lesker Company) в атмосфере смеси кислорода и аргона без предварительного нагрева. Свойства полученных пленок исследовали методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии и эллипсометрии. Выявлено, что с ростом процентного содержания кислорода в газовой смеси, рабочего давления в камере и уменьшением мощности используемого магнетронного разряда увеличивается размер кристаллов с уменьшением шероховатости поверхности пленок. Установлены диапазоны изменения свойств пленок от режимов нанесения: 15,11–6,13 нм для высоты неровностей, 5,69–2,13 нм для среднеквадратической шероховатости и 2,25–2,11 для показателя преломления.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, магнетронное распыление, оксид цинка, тонкие пленки

## ANALYSIS OF NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE FILM DEPOSITION BY RF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Gusev E.Y., Gamaleev V.A., Mikhno A.S., Mironenko O.O.

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Southern Federal University», Rostov-on-Don, e-mail: eyugusev@gmail.com

Effect of magnetron power, chamber pressure and oxygen percentage in gas mixture on morphology, ten point height, root-mean square roughness, and refractive index of zinc oxide films was studied. Zinc oxide films ( $60 \pm 4$  nm thickness) deposited by rf reactive magnetron sputtering of 99,999% purity zinc target (Kurt J. Lesker Company) in the gas mixture of argon and oxygen except preheating step. The film properties were analyzed by atomic force microscopy, scanning electron microscopy and ellipsometry. It was shown that grain size increased with oxygen percentage, chamber pressure and power reduction; however the RMS roughness decreased simultaneously. The ranges of the film properties determined, thus the ten point height, root-mean square roughness, and refractive index ranges were 15,11–6,13, 5,69–2,13 and 2,25–2,11 respectively. The deposition conditions of the zinc oxide films are challenging for gas sensors, MEMS and solar device construction and manufacturing.

**Keywords:** nanotechnology, magnetron sputtering, zinc oxide, thin films

Тонкие пленки оксида цинка (ZnO) представляют интерес в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, широкозонных полупроводниковых «окон» в пленочных фронтально-барьерных фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, а также как пьезоэлектрические слои устройств сенсорики и микроэлектромеханики [1, 4, 5, 6]. Известно, что метод реактивного магнетронного распыления позволяет получать пленки металлов (Ti, Ni, V, Al и др.) и оксидов металлов (ZnO) требуемого состава, а также дает возможность тонкого регулирования их свойств [4]. В случае пленок оксида цинка при таком распылении используют мишени ZnO или Zn в атмосфере кислорода [4, 5, 6]. При этом свойства получаемых пленок зависят от размера распыленных частиц, которые, в свою очередь, определяются режимами магнетронного распыления [6].

Целью данной работы является исследование влияния режимов получения пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления на их свойства.

### Экспериментальная часть

Нанокристаллические пленки ZnO наносили на подложки из ситалла и кремния (КЭФ-4,5 ориентации (001)) методом высокочастотного реактивного магнетронно-

го распыления на установке ВОО Edwards Auto 500. Использовали мишень Zn 99,999% чистоты (Kurt J. Lesker Company). Распыление проводили в атмосфере смеси кислорода и аргона. Содержание кислорода в газовой смеси составляло 20, 50 и 80%; мощность магнетронного разряда – 100, 125 и 150 Вт; рабочее давление в процессе распыления – 0,2; 0,5 и 0,8 Па; предварительный нагрев не использовали [2]. Толщину полученных пленок поддерживали на уровне  $60 \pm 4$  нм.

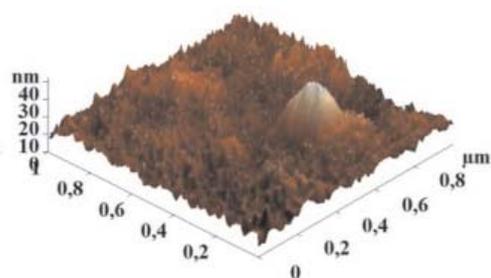
Исследования морфологии поверхности и контроль толщины пленок проводили с помощью Зондовой Нанолaborатории NTEGRA Vita, растрового электронного микроскопа с ионной колонной Nova Nanolab 600, in-situ кварцевого измерителя толщин FTM-7 [3]. Значение показателя преломления определяли методом эллипсометрии на установке ЛЭФ-3М, при длине волны падающего излучения 632,8 нм. Статистическую обработку полученных АСМ-изображений производили с использованием программного пакета Image Analysis 3.5.

Исследования влияния процентного содержания кислорода в газовой смеси ( $C_o$ ), рабочего давления в камере ( $p$ ) и мощности магнетронного разряда ( $P$ ) на морфологию, высоту неровностей по десяти точкам ( $Rz$ ), среднеквадратическое значение шероховатости ( $Rq$ ) поверхности и показатель преломления ( $n$ ) пленок ZnO проводили при постоянных мощности магнетронного разряда 100 Вт и давлении в камере 0,5 Па, мощности магнетронного разряда 100 Вт и содержании кислорода в газовой смеси 80%, давлении в камере 0,5 Па и содержании кислорода в газовой смеси 80% соответственно.

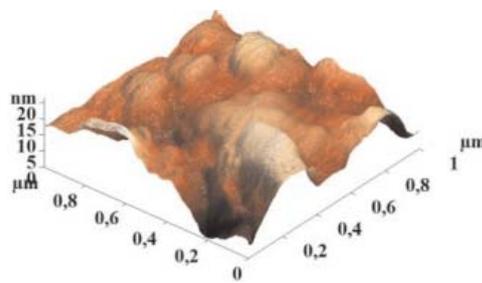
### Результаты исследования и их обсуждение

С целью установления влияния режимов получения пленок на их морфологию и оптические свойства изготовлена серия образцов. Выявлено, что с ростом процентного

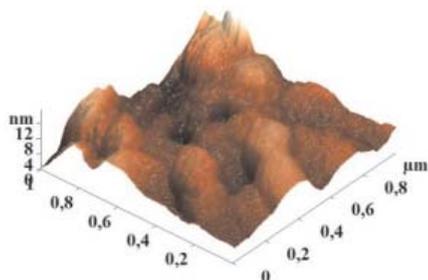
содержания кислорода в газовой смеси, рабочего давления в камере и уменьшением мощности используемого магнетронного разряда увеличивается размер кристаллов с уменьшением шероховатости поверхности пленок (рисунок, таблица).



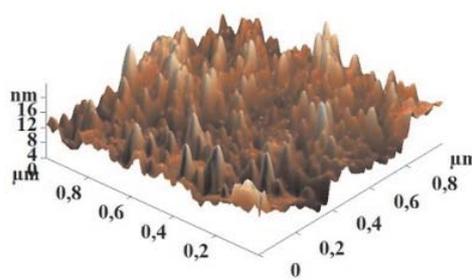
а



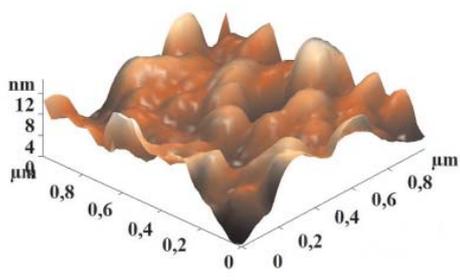
б



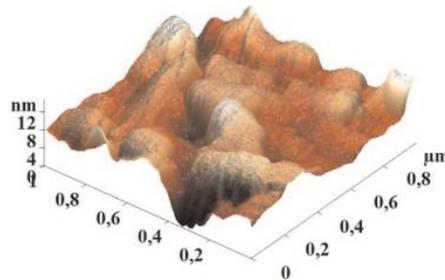
в



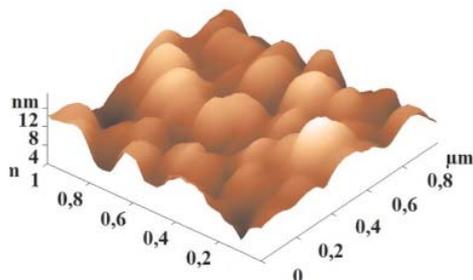
г



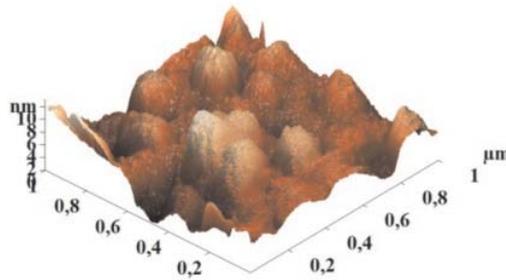
д



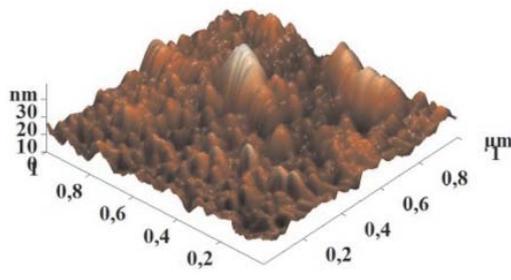
е



ж



з



и

АСМ-изображения морфологии поверхности экспериментальных образцов, отражающие зависимость от

(а–в)  $C_0$  при 100 Вт и 0,5 Па;

(г–е)  $p$  при 100 Вт и 80%;

(ж–и)  $P$  при 0,5 Па и 80%

Влияние режимов распыления на шероховатость поверхности и показатель преломления полученных пленок оксида цинка

Параметр	$C_p, \% 100 \text{ Вт, } 0,5 \text{ Па}$			$p, \text{ Па } 100 \text{ Вт, } 80\%$			$P, \text{ Вт } 0,5 \text{ Па, } 80\%$		
	20	50	80	0,2	0,4	0,8	100	125	150
$Rz, \text{ нм}$	$13,36 \pm 1,22$	$13,81 \pm 1,3$	$8,43 \pm 0,64$	$11,52 \pm 1,06$	$8,43 \pm 0,64$	$6,78 \pm 0,65$	$8,43 \pm 0,64$	$7,22 \pm 0,78$	$13,34 \pm 1,15$
$Rq, \text{ нм}$	$4,07 \pm 0,27$	$5,13 \pm 0,56$	$3,11 \pm 0,25$	$3,29 \pm 0,18$	$3,11 \pm 0,25$	$2,37 \pm 0,24$	$3,11 \pm 0,25$	$2,49 \pm 0,24$	$4,14 \pm 0,21$
$n, -$	$2,224 \pm 0,014$	$2,161 \pm 0,012$	$2,176 \pm 0,014$	$2,240 \pm 0,014$	$2,176 \pm 0,014$	$2,154 \pm 0,013$	$2,176 \pm 0,014$	$2,117 \pm 0,012$	$2,210 \pm 0,016$

Наблюдаемое изменение морфологии пленок отражает переход от мелкодисперсной фазы, полученной при дефиците кислорода (рисунок, а, г) к более стехиометрически правильной нанокристаллической (рисунок, в, е). Соответствующее уменьшение показателя преломления подтверждает обозначенный процесс (таблица). Анализ данных таблицы показал, что на зависимостях шероховатости и показателя преломления от мощности имеется минимум при 100 Вт для выбранного значения рабочего давления. Такое соотношение энергии и давления газа определяют оптимальный размер распыленных частиц. Дальнейшее увеличение мощности приводит к нарушению равновесия в молекулярном переносе материала. При этом значительно сокращается доля кристаллов с размером 140÷160 нм и аморфизуется приповерхностный слой пленок (рис. 1, и).

Необходимо отметить, что для всего диапазона экспериментальных режимов значение показателя преломления полученных пленок находится в пределах 2,11–2,25 и соответствует известному значению для оксида цинка  $n = 2,01$  (для длины волны 612 нм) [1]. Однородность свойств полученных пленок по площади и образцам подтверждается малым значением доверительного интервала 0,011–0,015 величины  $n$ .

**Заключение**

Используемый способ реактивного высокочастотного магнетронного распыления позволяет получать однородные пленки оксида цинка с заданными свойствами. Показано, что геометрические и оптические свойства таких пленок определяются режимами получения (процентное содержание кислорода в газовой смеси, рабочее давление и мощность магнетронного разряда), при этом ключевым параметром является размер распыленных частиц. Установлены следующие диапазоны изменения свойств: 15,11–6,13 нм для  $Rz$ , 5,69–2,13 нм для  $Rq$  и 2,25–2,11 для  $n$ .

Результаты исследования могут быть использованы при разработке технологии создания чувствительных элементов сенсорики и микроэлектромеханики, оптоэлектроники и солнечной энергетики.

*Работа выполнена при поддержке государственных соглашениями № 14. A18.21.0107, № 12-08-90045/12, № 14. A18.21.0126, № 14. A18.21.0923, № 14.*

*A18.21.0933, № 14. A18.21.0900, № 14. A18.21.0887, № 14. A18.21.1206 в рамках проектов РФФИ и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

**Список литературы**

1. Ageev O.A., Kolomyitsev A.S., Mikhaylichenko A.V., Smirnov V.A., Ptashnik V.V., Solodovnik M.S., Fedotov A.A., Zamburg E.G., Klimin V.S., Ilin O.I., Gromov A.L., Rukomoykin A.V. // *Izvestiya Yuzhnogo federalnogo universiteta. Tekhnicheskie nauki.* – 2011. – Т. 114, № 1. – С. 109–116.
2. Михно А.С., Гамалеев В.А., Величко Р.В. Исследование режимов нанесения тонких слоев оксида цинка методом магнетронного распыления для устройств сенсорики // ЮНЦ РАН: тезисы докладов VIII ежегод. науч. конф. студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (Ростов-на-Дону, 11–26 апр., 2012). – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2012. – С. 200–201.
3. Коноплев Б.Г., Ageev O.A. Элионные и зондовые нанотехнологии для микро- и наносистемной техники // *Izvestiya Yuzhnogo federalnogo universiteta. Tekhnicheskie nauki.* – 2008. – Т. 89, № 12(89). – С. 165–175.
4. Choudhary N., Kharat D.K., Kaur D. Structural, electrical and mechanical properties of magnetron sputtered NiTi/PZT/TiOx thin film heterostructures // *Surface and Coatings Technology.* – 2011. – Vol. 205, № 11. – P. 3387–3396.
5. Kobrinsky V., Fradkin E., Lumelsky V., Rothchild A., Komem Y., Lifshitz Y. // *Sensors and actuators B.* – 2010. – Vol. 148. – P. 379–387.
6. Wei Gao, Zhengwei Li. ZnO thin films produced by magnetron sputtering // *Ceramic International.* – 2004. – Vol. 30. – P. 1155–1159.

**References**

1. Ageev O.A., Kolomyitsev A.S., Mikhaylichenko A.V., Smirnov V.A., Ptashnik V.V., Solodovnik M.S., Fedotov A.A., Zamburg E.G., Klimin V.S., Ilin O.I., Gromov A.L., Rukomoykin A.V. *Izvestiya Yuzhnogo federalnogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*, 2011, no 1, pp. 109–116.
2. Mikhno A.S., Gamaleev V.A., Velichko R.V. *VIII Annual Scientific conference of students and base departments PhDs of the Southern Scientific Centre RAS (Abstracts of "VIII Annual Scientific conference of students and base departments PhDs of the Southern Scientific Centre RAS")*. Rostov-on-Don, 2012, pp. 200–201.
3. Konoplev B.G., Ageev O.A. *Izvestiya Yuzhnogo federalnogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*, 2008, no 12, pp. 165–175.
4. Choudhary N., Kharat D.K., Kaur D. Structural, electrical and mechanical properties of magnetron sputtered NiTi/PZT/TiOx thin film heterostructures. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, no 11, pp. 3387–3396.
5. Kobrinsky V., Fradkin E., Lumelsky V., Rothchild A., Komem Y., Lifshitz Y. *Sensors and actuators B*, 2010, vol. 148, pp. 379–387.
6. Wei Gao, Zhengwei Li. ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramic International*, 2004, vol. 30, pp. 1155–1159.

**Рецензенты:**

Жорник А.И., д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической, общей физики и технологии, Физико-математического факультета, ФГБОУ ВПО «Таганрогский государственный педагогический институт имени А.П. Чехова», г. Таганрог;

Рындин Е.А., д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник Южного научного центра Российской академии наук (ЮНЦ РАН), г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 16.10.2012.