

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 538.97

СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga ПОКРЫТИЙ,
НАНОСИМЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2010 г. А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов, Н. А. Захаров

Институт сильноточной электроники СО РАН

634055, Томск, Академический просп., 2/3

E-mail: andrewsol@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

Методами Ван-дер-Пау, спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследованы оптические и электрофизические свойства многослойных ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga покрытий, наносимых методом магнетронного распыления. Исследовано влияние толщины слоев покрытия на поверхностное сопротивление, прозрачность и отражение многослойной структуры в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. Исследована морфология поверхности и стойкость покрытий к воздействию влаги. Показано, что покрытия ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне $T = 90\%$, большим коэффициентом отражения в ИК-области спектра $R = 93\%$ и малым поверхностным сопротивлением $R_n = 4.88 \text{ Ом}/\square$. При этом, как показали исследования на влагостойкость, покрытия со структурой ZnO:Ga(25 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga (75 нм) обладают наибольшим сопротивлением к деградации, вызванной воздействием влаги, и не претерпевают изменений после тестирования, что может использоваться в качестве эффективного способа защиты пленок серебра от деградации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ультратонкие пленки металлов (Au, Ag, Cu) с наноразмерной толщиной нашли широкое применение в различных областях науки и техники, что обусловлено их уникальными свойствами, нехарактерными для материалов в массивном состоянии [1, 2]. Одним из применений пленок серебра является использование в качестве основного функционального слоя в многослойных низкоэмиссионных покрытиях.

Однако известно, что пленки серебра нестабильны во влажной атмосфере и, попадая в нее, начинают деградировать, что проявляется в ухудшении их электрических и оптических свойств. Установлено, что влага усиливает миграцию атомов серебра в пленке, приводя к ее агломерации. Вследствие этого низкоэмиссионные покрытия на основе серебра, имеющие структуру диэлектрик/серебро/диэлектрик должны тщательно упаковываться с использованием влагопоглотителей во время хранения или транспортировки [3]. Поэтому являются актуальными исследования, направленные на повышение стойкости пленок Ag к деградации.

В работе [4], например, для снижения шероховатости поверхности, увеличения адгезии и стойкости пленок серебра во влажной среде было предложено наносить их с использованием ионного ассистирования. Было показано, что пленки, наносимые испарением электронным пучком совместно с бомбардировкой их поверхности ионным пучком с плотностью тока $10 \text{ мкА}/\text{см}^2$ имеют более плотную

структуру, затрудняющую проникновение паров воды в пленку.

В работе [5] было показано, что большое влияние на термостойкость серебряной пленки оказывают свойства подложки. Так при нанесении на подслой ZnO толщиной 2–3 нм серебряные пленки имели преимущественную ориентацию в плоскости максимально плотной упаковки (111). При этом они характеризовались значительно меньшим количеством агломератов, возникающих на поверхности пленки в результате диффузии атомов серебра, чем в случае, когда покрытие состоит из случайно-ориентированных зерен. Считается, что центрами нуклеации для формируемых агломератов являются места, в которых встречаются границы зерен пленки [6].

Другими авторами [7] было обнаружено, что пленки Ag, нанесенные на подслой ZnO, являются более стойкими и к деградации под действием влаги. Для повышения коррозионной стойкости серебра иногда используют его легирование Au, Pd, Pt, Cu или другими металлами [8], а также нанесение буферных слоев металлов (Ti и т.д.) субнанометровой толщины (~2 нм) между слоями серебра и диэлектрика [9].

Проведенные нами ранее исследования [10, 11] показали, что пленки серебра, наносимые на стеклянные подложки магнетронным распылением на постоянном токе, становятся сплошными и достаточно плотными при толщине около 8 нм. Однако использование импульсного магнетронного распыления позволило значительно улучшить качество

Параметры процесса осаждения многослойных покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga

Материал	Давление, Па	U разряда, В	I разряда, А	Мощность разряда, Вт	Режим питания	Скорость вращения образца, об/мин
ZnO	0.2	320	0.37	120	DC	2.5
Ag	0.1	650	0.65	430	$f=40$ кГц	10

наносимых пленок. При одинаковой толщине, пленки, наносимые на импульсном токе, имеют лучшую текстуру, больший коэффициент отражения в ИК диапазоне и плотность структуры, меньшее удельное сопротивление и шероховатость поверхности. При этом были получены сплошные пленки серебра толщиной 4 нм с шероховатостью поверхности 0.52 нм. Поэтому в данной работе осаждение пленок серебра проводилось методом импульсного магнетронного распыления на частоте 40 кГц при скважности импульсов равной 50%.

Работа была направлена на исследование структуры ультратонких пленок серебра, получаемых методом импульсного магнетронного распыления, скорости их деградации, как в свободном состоянии, так и в составе многослойного ($\text{MeO}_x/\text{Ag}/\text{MeO}_x$) низкоэмиссионного покрытия, а также способов целенаправленного замедления и подавления этого процесса.

В качестве материала оксидного слоя нами был выбран прозрачный проводящий оксид цинка легированный галлием. Легированный оксид цинка обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами, чем оксид олова, легированный фтором. В последнее время оптические и электрофизические свойства оксида цинка были значительно улучшены, и он стал рассматриваться как реальная альтернатива для замены дорогостоящих покрытий оксида In—Sn (ITO).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение покрытий проводилось в установке, с вакуумной камерой изготовленной из нержавеющей стали и имеющей размер $600 \times 600 \times 600$ мм. Помимо системы вакуумной откачки на основе турбомолекулярного насоса напылительная установка была оснащена двумя магнетронными распылительными системами (для нанесения серебряного и оксидных слоев), ионным источником с замкнутым дрейфом электронов (для предварительной ионно-плазменной очистки подложек), двумя источниками питания для магнетронных распылительных систем марки ArEt-M, и источником питания ионного источника марки ArEt-IS. Конструкция и характеристики плазмы магнетронов описаны в [12]. Катоды магнетронов представляли собой диски (из Ag и ZnO : (3.5 ат %) Ga₂O₃) диаметром

100 мм и толщиной 6 мм. Распыление серебра осуществлялось в импульсном режиме при частоте повторения 40 кГц, а распыление керамической мишени ZnO:Ga₂O₃ – в режиме постоянного тока. Система дугогашения источников питания магнетронов обеспечивала энерговыделение в дуге не более 50 мДж.

Покрытия ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga наносились путем послойного нанесения слоев оксида цинка и серебра. При этом толщина каждого слоя регулировалась длительностью процесса распыления. Осаждение покрытий осуществлялось при комнатной температуре на подложки из архитектурного стекла марки M0 толщиной 4 мм. Для равномерного нанесения покрытий по длине подложки осуществлялось их вращение вокруг оси вакуумной камеры. Расстояние от подложки до магнетрона составляло 130 мм.

Прозрачность покрытий в видимом диапазоне длин волн (400–800 нм) определялась спектрометром USB 2000—VIS—NIR. Коэффициент отражения покрытия в ИК диапазоне длин волн определялся с помощью спектрофотометра ИКС-29, а измерения проводились на длине волны 8 мкм.

Толщина пленок измерялась с помощью с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47. Путем удаления части покрытия создавалась ступенька между пленкой и подложкой. Затем, при исследовании образца атомно-силовым микроскопом получалась картина рельефа пленки и подложки. Толщина пленки принималась равной высоте ступеньки.

Измерения поверхностного сопротивления получаемых покрытий проводились методом Ван-дер-Пау в магнитном поле 0.61 Тл при комнатной температуре. Размер образцов для измерений был 17×17 мм².

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В задачи данной работы входило исследование деградации пленок серебра, которые для защиты от атмосферного воздействия помещались между слоями легированного галлием оксида цинка. Поскольку формирование последних осуществлялось путем распыления ZnO:Ga₂O₃ катода в атмосфере аргона, то отпадала необходимость нанесения буферных слоев для защиты серебра от окисления.

Условия осаждения покрытий приведены в таблице 1. Был получен ряд образцов покрытий со структурой ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga, в которых толщина слоя ZnO:Ga равнялась 25 или 50 нм, а толщина Ag слоя варьировалась от 1.5 до 18 нм.

Поверхностное сопротивление многослойного покрытия уменьшается с увеличением толщины слоя серебра (рис. 1). При толщине слоя Ag менее 4.5 нм поверхностное сопротивление покрытия велико, что свидетельствует об отсутствии сплошности покрытия. При увеличении толщины Ag слоя до 15 нм и более поверхностное сопротивление уменьшается до 4 Ом/□ и далее изменяется незначительно. По-видимому, образование сплошной пленки Ag происходит при толщине 10–12 нм, поскольку ниже этого значения поверхностное сопротивление начинает резко увеличиваться. Из этих результатов следует, что слои ZnO:Ga оказывают минимальное влияние на электрические характеристики всей многослойной структуры, а ее проводимость определяется главным образом проводимостью Ag слоя.

С увеличением толщины серебряного слоя уменьшается прозрачность покрытия в видимом диапазоне длин волн и увеличивается коэффициент отражения в ИК диапазоне спектра. Зависимость прозрачности покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga на длине волны 550 нм от толщины слоя серебра представлена на рис. 2.

Известно, что пленки серебра, как и большинства металлических покрытий, начинают свой рост с изолированных островков, которые по мере роста соединяются в замкнутые цепочки, сеточную структуру, после чего образуется сплошная пленка [13]. Когда формирование пленки находится на стадии изолированных островков, начинается ослабление прохождения света сквозь покрытие вследствие его рассеяния на этих островках. При этом прозрачность покрытия еще велика, а коэффициент отражения в ИК области имеет низкие значения. По мере того как площадь, занимаемая островками растущей пленки, увеличивается, прозрачность системы в видимом диапазоне длин волн резко падает, а отражение в инфракрасном диапазоне резко увеличивается. На стадии когда происходит коалесценция островков и формируется сплошная пленка, ее прозрачность составляет, 85–90%, а коэффициент отражения в ИК диапазоне 90–95%. При дальнейшем увеличении толщины пленки влияние рассеивания света на прозрачность и отражение в ИК уменьшается и эти параметры стремятся к 0 и 100%, соответственно.

Как видно из рис. 2 прозрачность многослойного покрытия ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga зависит как от толщины серебряного слоя, так и от толщины оксидных слоев. При этом существуют характерные значения толщины Ag слоя, при которых прозрачность ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga покрытия имеет максимум. По-видимому, максимальная прозрачность покры-

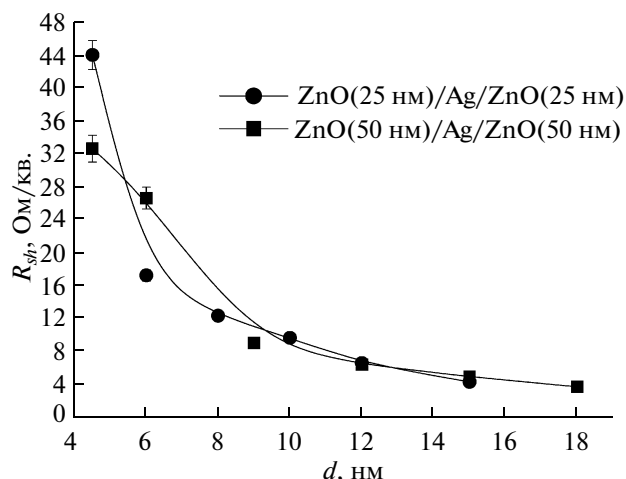


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления R_{sh} покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga от толщины d слоя серебра.

тия достигается тогда, когда толщина слоя серебра соответствует толщине формирования сплошной пленки. При меньшей толщине прозрачность снижается из-за рассеивания света на островках, а при большей толщине из-за увеличения отражения от Ag слоя. При толщине ZnO:Ga слоев 25 нм покрытие имеет наибольшую прозрачность при толщине Ag слоя 6 нм. Однако при увеличении толщины оксидных слоев до 50 нм покрытие становится наиболее прозрачным при толщинах Ag слоя от 8 до 15 нм. При этом диапазон значений толщины Ag слоя, при котором прозрачность многослойного покрытия максимальна (~90%) расширяется.

Из зависимостей отражающей способности покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga от толщины слоя Ag (рис. 3) видно, что при толщине 9 нм коэффициент отражения достигает значения 90% и при

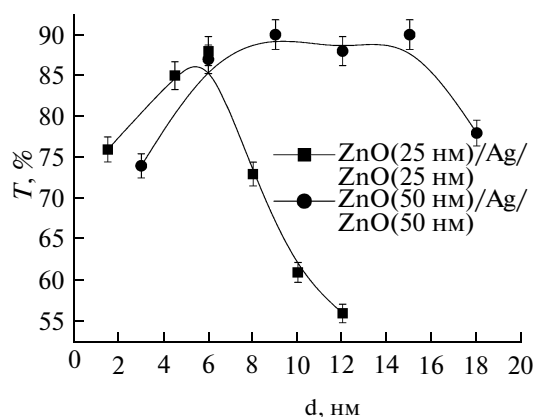


Рис. 2. Зависимость прозрачности T покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga от толщины d слоя серебра ($\lambda = 550$ нм).

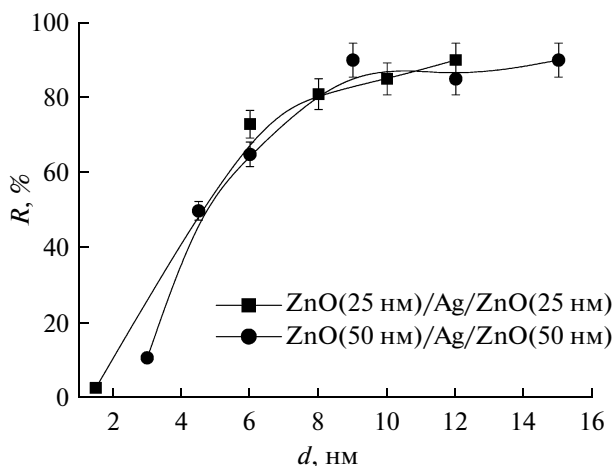


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения R покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga от толщины d слоя серебра ($\lambda = 8$ мкм).

дальнейшем увеличении толщины практически не изменяется.

Поскольку уменьшение сопротивления прозрачных проводящих покрытий достигается, как правило, увеличением толщины покрытия, что неизбежно приводит к уменьшению его прозрачности, необходимо знать толщину пленки, при которой получается оптимальное соотношение между ее сопротивлением и прозрачностью.

Для сравнения прозрачных проводящих покрытий с известной прозрачностью и электрическим сопротивлением используется коэффициент оптимальности (figure of merit) ρ_{TC} [14, 15]. Впервые коэффициент оптимальности, определяемый по формуле: $\rho_{TC} = T^{10}/R_{\Pi}$, где T – оптическая прозрачность покрытия в диапазоне 400–780 нм, R_{Π} – поверхностное сопротивление предложил использовать Г. Нааке [16].

В случае многослойного ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga покрытия коэффициент оптимальности позволяет определить толщины слоев Ag и ZnO:Ga при которых достигается наилучшее сочетание оптических и электрических свойств всей структуры.

Зависимость ρ_{TC} от толщины слоев в покрытии ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga показана на рис. 4. Из графиков видно, что при увеличении толщины оксидного слоя от 25 до 50 нм оптимальные значения толщины слоя Ag смещаются в сторону больших значений, от 6 до 15 нм. При этом диапазон толщин Ag слоя, в котором получаются максимальные значения ρ_{TC} , значительно расширяется. Поэтому, с точки зрения оптических и электрических характеристик оптимальной является структура ZnO:Ga(50 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(50 нм), имеющая наибольшую прозрачность $T = 90\%$, коэффициент отражения $R = 93\%$, коэффициент оптималь-

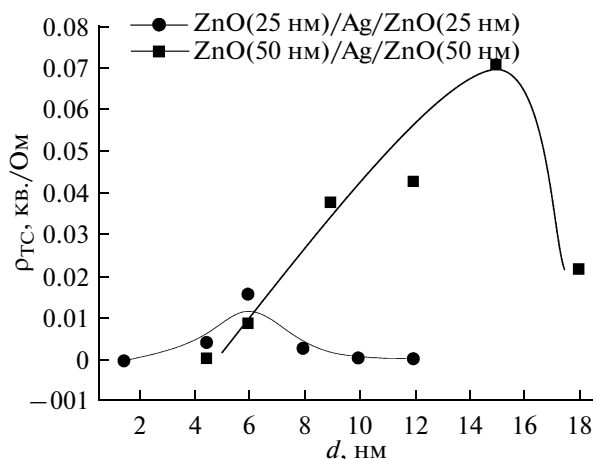


Рис. 4. Зависимость коэффициента оптимальности ρ_{TC} покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga от толщины d слоя серебра.

ности $\rho_{TC} = 0.071$ и наименьшее поверхностное сопротивление $R_{\Pi} = 4.88$ Ом/□.

Для определения влагостойкости полученных покрытий был выбран тест, используемый в ГОСТ 30733-2000 “Стекло с низкоэмиссионным твердым покрытием. Технические условия”. Под твердым покрытием в нем понимается оксид олова, который наносится пиролитическим методом в процессе изготовления флоат-стекла (К-стекло). Согласно требованиям, образцы с покрытием помещаются в ванну с дистиллированной водой. Вода нагревается до температуры $(100 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ и выдерживается при указанной температуре в течение 2 часов. После испытаний определяют число и размер дефектов на каждом образце. Степень деградации покрытия определялась визуально.

Внешний вид покрытий после тестирования на влагостойкость приведен на рис. 5. Для сравнения были взяты пленка Ag толщиной 15 нм нанесенная непосредственно на стекло и многослойное покрытие ZnO:Ga(25 нм)/Ag(12 нм)/ZnO:Ga(25 нм). На пленке Ag после теста на влагостойкость образовалось небольшое количество дефектов (рис. 5а), и она значительно потеряла свою прозрачность в диапазоне длин волн 500–800 нм (рис. 6а). Уменьшение прозрачности связано с агломерацией пленки и рассеянием света на образовавшихся островках. Изменения в структуре пленки подтверждаются исследованиями морфологии ее поверхности с помощью атомно-силового микроскопа, проведенными до и после теста на влагостойкость (рис. 7). Видно, что на поверхности пленки Ag подвергнутой воздействию влаги имеется гораздо большее количество агломератов высотой до 20 нм, образовавшихся в результате миграции атомов Ag в сфероподобные образования с диаметром основания до 100 нм.

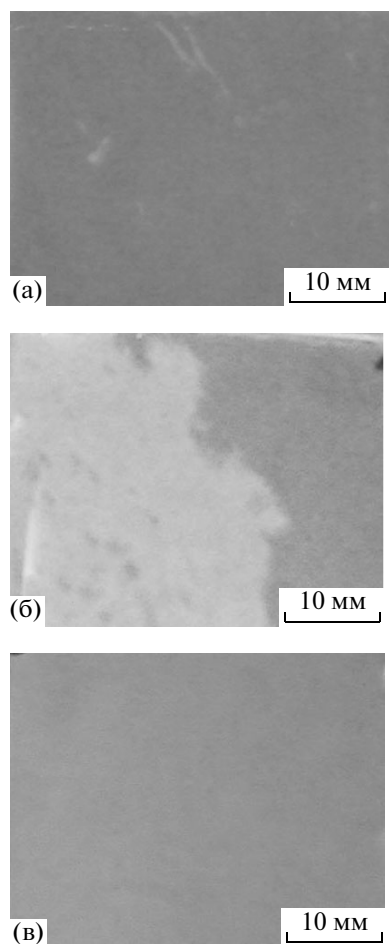


Рис. 5. Внешний вид образцов с покрытием после теста на влагостойкость: (а) – Ag(15 нм), (б) – ZnO:Ga(25 нм)/Ag(12 нм)/ZnO:Ga(25 нм), (в) – ZnO:Ga(25 нм)/Ag(15 нм)/ ZnO:Ga(75 нм).

После испытаний на влагостойкость покрытия со структурой ZnO:Ga(25 нм)/Ag(12 нм)/ZnO:Ga(25 нм) было обнаружено (рис. 5б) его полное отслаивание и удаление на большей части поверхности образца. Очевидно, что верхний слой ZnO:Ga толщиной 25 нм не предотвращает проникновение молекул воды к пленке серебра.

Для того чтобы полностью устранить доступ влаги к слою Ag, толщина внешнего слоя ZnO:Ga была увеличена до 75 нм, а толщина слоя Ag до 15 нм. Это привело к снижению прозрачности покрытия до 83%, но повысило сплошность покрытия и устранило мелкие дефекты, способствующие проникновению влаги к слою Ag. При этом толщина нижнего слоя ZnO:Ga была оставлена без изменений. Испытания на влагостойкость покрытия со структурой ZnO:Ga(25 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(75 нм) показали, что в данном случае покрытие после тестирования не претерпевает каких-либо изменений, видимых невооруженным взглядом (рис. 5в).

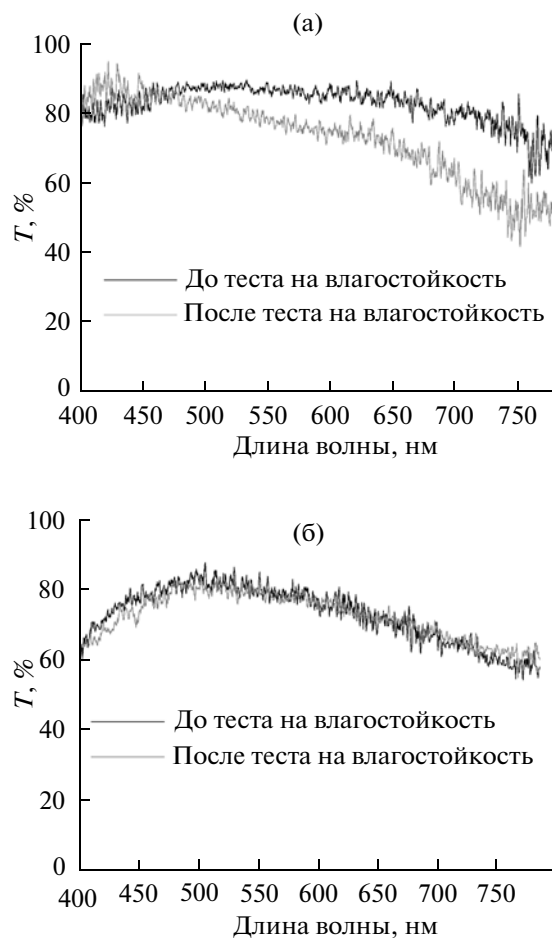


Рис. 6. Прозрачность покрытий Ag(15 нм) (а) и ZnO:Ga(25 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(75 нм) (б) до и после теста на влагостойкость.

Исследования оптических и электрических свойств данного покрытия показали, что оно обладает хорошими отражающими способностями ($R = 91\%$) и довольно низким поверхностным сопротивлением ($R_{\text{п}} = 11.5 \text{ Ом}/\square$). Измерения прозрачности покрытия до и после теста на влагостойкость показали, что каких-либо изменений в прозрачности пленки не происходит (рис. 6б).

Исследования морфологии поверхности покрытия ZnO:Ga(25 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(75 нм) (рис. 8) показали, что при нанесении слоя Ag на подслой из ZnO, результирующее покрытие имеет существенно более гладкую поверхность с размер зерна 25–50 нм по сравнению с одиночным покрытием Ag толщиной 15 нм (рис. 7а). Это подтверждает тот факт, что пленки Ag, нанесенные на подслой ZnO, получаются более качественными, имеют лучшую адгезию к подложке и поверхностная миграция атомов Ag по такой основе менее выражена.

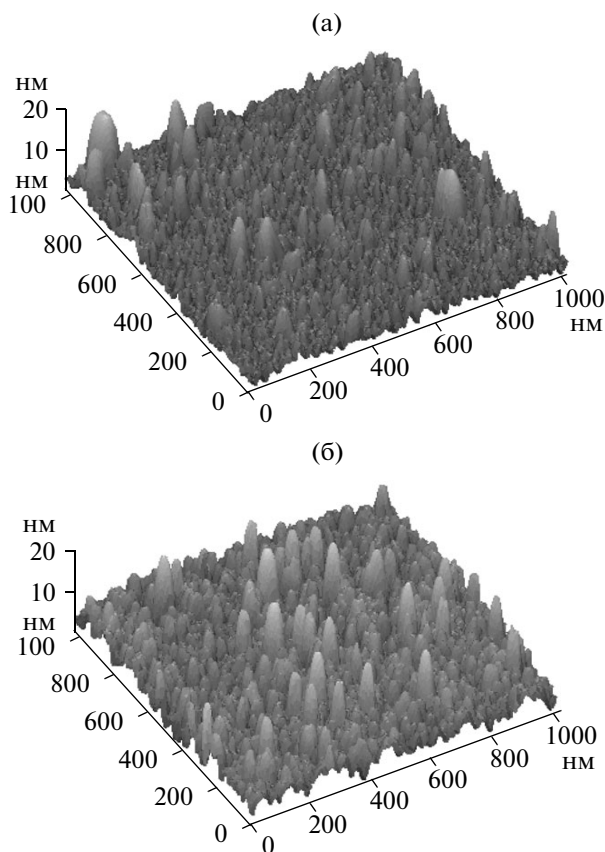


Рис. 7. АСМ-изображения поверхности пленки Ag толщиной 15 нм на стеклянной подложке до теста на влагостойкость (а) и после (б). Размер скана 1 мкм × 1 мкм.

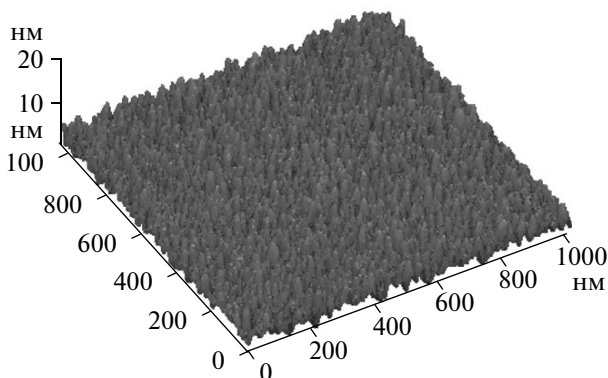


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности покрытия ZnO:Ga (25 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(75 нм). Размер скана 1 мкм × 1 мкм.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

1. Исследованы электрические и оптические характеристики многослойных покрытий ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga. Показано, что данные характеристики могут регулироваться подбором толщины слоя Ag и верхнего слоя ZnO:Ga. Найдены оптимальные толщины слоев Ag и ZnO:Ga, ко-

торые лежат в диапазоне 12–15 нм и 50–75 нм, соответственно. Покрытия со структурой ZnO:Ga(50 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(50 нм), имеют наилучший коэффициент оптимальности ρ_{TC} (0.071), высокую прозрачность в видимом диапазоне $T = 90\%$, наибольший коэффициент отражения в ИК области спектра $R = 93\%$ и малое поверхностное сопротивление $R_p = 4.88 \text{ Ом}/\square$.

2. Показано, что для повышения коррозионной стойкости пленок серебра может использоваться многослойная структура ZnO:Ga/Ag/ZnO:Ga. В данном покрытии первый слой ZnO:Ga предназначен для улучшения адгезии Ag слоя к стеклянной подложке, а второй слой ZnO:Ga защищает серебро от атмосферного воздействия. Преимущества такой структуры обусловлены тем, что оксид цинка отличается хорошей влагостойкостью, а его прозрачность достаточна велика, для того чтобы обеспечить высокую прозрачность всей многослойной системы.

3. Тестами на влагостойкость показано, что наибольшим сопротивлением к деградации, вызванной воздействием влаги, обладает покрытие со структурой ZnO:Ga(25 нм)/Ag(15 нм)/ZnO:Ga(75 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-99086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Stearns M.B., Chang C.-H., Stearns D.G. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 187.
2. Gijis M., Bauer G. // Adv. Phys. 1997. V. 46. P. 285.
3. Ando E., Suzuki S., Aomine N. et al. // Vacuum. 2000. V. 59. P. 792.
4. Lee C.C., Lee T.Y., Jen Y.J. // Thin Solid Films. 2000. V. 359. P. 95.
5. Arbab M. // Thin Solid Films. 2001. V. 381. P. 15.
6. Sharma S.K., Spitz J. // Thin Solid Films. 1980. V. 65. P. 339.
7. Ando E., Miyazaki M. // Thin Solid Films. 2001. V. 392. P. 289.
8. Fukuda S., Kawamoto S., Gotoha Y. // Thin Solid Films. 2003. V. 442. P. 117.
9. Chiba K., Takahashi T., Kageyama T., Oda H. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. P. 48.
10. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Oskomov K.V. // Изв. вузов. Физика. 2007. № 9. С. 453.
11. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Oskomov K.V. // Изв. вузов. Физика. 2007. № 9. С. 394.
12. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В., Работкин С.В. // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 4. С. 1.
13. Sun X., Hong R., Hou H. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6962.
14. Sahu D.R., Huang J.-L. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 876.
15. Mohamed S.H. // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 2378.
16. Haacke G. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 4086.