

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АДГЕЗИЮ И СТРУКТУРУ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

Н.С. Пшелко, Е.Г. Водкайло, В.В. Томаев, Б.Д. Клименков, В.Л. Кошевой, А.О. Белорус

Николай Сергеевич Пшелко, Екатерина Габриеловна Водкайло*, Борис Давидович Клименков,

Венеамин Леонович Кошевой

Кафедра общей и технической физики, Санкт-Петербургский горный университет, 21-ая линия Васильевского острова, 2, Россия, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 199106

E-mail: ek.vodkailo@yandex.ru*

Антон Орестович Белорус

Кафедра микро- и нанoeлектроники, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Проф. Попова, 5, Россия, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197376

E-mail: mor_92@mail.ru

Владимир Владимирович Томаев

Кафедра общей и технической физики, Санкт-Петербургский горный университет, 21-ая линия Васильевского острова, 2, Россия, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 199106

Кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 28, Россия, Петергоф, Российская Федерация, 199034

E-mail: tvaza@mail.ru

Приведены некоторые результаты, подтверждающие возможность модификации пленок цинка и платины, изготовленных на диэлектрических подложках, в результате эффекта термической обработки в атмосфере сухого воздуха и воздействия поперечного электрического поля. Методом сканирующей электронной микроскопии (измерения осуществлялись с помощью микроскопа Zeiss Merlin) была исследована морфология поверхности пленок, а микрорентгеноспектральным анализом был исследован их элементный состав. На стеклянных подложках методом вакуумного термического испарения получены пленки цинка (Zn) толщиной ~500 нм. С целью формирования пленок ZnO, исходные пленки в одном случае обработаны при температуре 250 °С в атмосфере сухого воздуха, а в другом – дополнительно к образцу приложено поперечное электрическое поле с потенциалом 300 В. Пленки платины на слое диоксида кремния были получены методом ионно-плазменного распыления и исследованы с помощью рентгенофазового анализа, электронной и атомно-силовой микроскопии. Толщина слоев платины составляла 50 и 100 нм. Во время осаждения (температура осаждения - 300 °С, скорость осаждения - 5 нм/мин) между платиновой пленкой и кремниевой пластиной прикладывалось напряжение 5В. У пленок, полученных с подачей смещения, обнаружилась более однородная мелкозернистая структура и более высокая скорость роста по сравнению с контрольными образцами. Таким образом, пленки ZnO могут быть изготовлены с расширенной поверхностью, а нанесенные пленки платины демонстрируют более высокую скорость роста. Обсуждается возможность существенных изменений, вызванных использованием электрического поля в адгезии, структуре и проводящих свойствах покрытий

Ключевые слова: пленки цинка, платиновые пленки, пондеромоторные силы, электрическое напряжение, наноконпозиты, морфология поверхности

INFLUENCE OF ELECTRIC FIELD ON ADHESION AND STRUCTURE OF CONDUCTING FILMS ON DIELECTRIC SUBSTANCES

N.S. Pshchelko, E.G. Vodkailo, V.V. Tomaev, B.D. Klimenkov, V.L. Koshevoi, A.O. Belorus

Nikolai S. Pshchelko, Ekaterina G. Vodkailo *, Boris D. Klimenkov, Veniamin L. Koshevoi

Department of General and Applied Physics, Saint-Petersburg Mining University, Vasil'yevskiy ostrov, 2, line 21, St. Petersburg, 199106, Russia

E-mail: ek.vodkailo@yandex.ru *

Anton O. Belorus

Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", Prof. Popov st., St. Petersburg, 197376, Russia

E-mail: mop_92@mail.ru

Vladimir V. Tomaev

Department of General and Applied Physics, Saint-Petersburg Mining University, Vasil'yev ostrov, 2, line 21, St. Petersburg, 199106, Russia

Department of Laser Chemistry and Laser Materials Science, Saint-Petersburg State University, University ave., 28, Peterhof, 199034, Russia

E-mail: tvaza@mail.ru

Some results are provided confirming that modifying of the zinc films fabricated on glass substrates by a resulting effect of heat treatment in an atmosphere of dry air and action of cross electric field is possible. Using scanning electron microscopy (measured with the Zeiss Merlin microscope) the surface morphology of the films was studied. Also, the elemental composition of the films by micro-X-ray spectral analysis was studied. On the glass substrates, by the method of vacuum thermal evaporation, zinc films (Zn) with thickness of ~ 500 nm were obtained. In order to form ZnO films, the original films were treated at 250 °C in a dry air atmosphere, and in another case - in addition to the sample a transverse electric field with a potential of 300 V was applied. Platinum films on the silicon dioxide layer were obtained using the method of the ion-plasma sputtering. These layers were investigated by X-ray phase analysis, electron and atomic force microscopy. The thickness of platinum layers was 50 and 100 nm. During the deposition (deposition temperature – 300 °C, deposition rate - 5 nm / min), applied voltage between the platinum film and the silicon plate was 5 V. The films, obtained by applying a biasing, showed a more homogeneous fine-grained structure and a higher rate of growth than the original samples. In this way ZnO films can be manufactured with the extended surface. The possibility of significant changes caused by electric field use in adhesion, structure and conductive properties of the coatings is discussed. The method of depositing platinum on a dielectric substrate with an additional electrostatic field is also substantiated. It is shown that the application of an electric voltage to the film leads to a significant change in the structure of the resulting coating.

Key words: zinc films, platinum films, ponderomotive forces, electrical stress, nanocomposites, surface morphology

Для цитирования:

Пщелко Н.С., Водкайло Е.Г., Томаев В.В., Клименков Б.Д., Кошевой В.Л., Белорус А.О. Влияние электрического поля на адгезию и структуру проводящих пленок, нанесенных на диэлектрические подложки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 100–104.

For citation:

Pshchelko N.S., Vodkailo E.G., Tomaev V.V., Klimenkov B.D., Koshevoi V.L., Belorus A.O. Influence of electric field on adhesion and structure of conducting films on dielectric substances. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 100–104.

ВВЕДЕНИЕ

Значительное внимание исследователей привлечено к проблемам получения многофункциональных тонких пленок. Тонкие пленки широко используются для создания проводящих и емкостных компонентов электронных устройств, например, в качестве контактных элементов в различных схемах и сенсорных устройствах за счет изменения их проводимости под действием различных газов. Для таких покрытий обычно применяются оксиды, сульфиды, селениды, фосфиды металлов с различными электрическими, химическими и оптическими свойствами [1, 2].

В настоящей работе исследуется влияние электрического поля и термической обработки на адгезию и структуру пленок, как в процессе их нанесения, так и после получения проводящего покрытия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок проводилось методом лазерной абляции [3] с помощью эксимерного ультрафиолетового лазера Xe-CI с длиной волны излучения 308 нм, мощностью импульсов 10 мДж, длительностью 30 нс, частотой следования 14 Гц. Полученные таким образом пленки имеют большую адгезию к поверхности подложки. Использование режима счета лазерных импульсов напыляемых слоев позволяет создавать пленки необходимой толщины. При напылении пленок Zn использовалась мишень-источник из Zn. Перед началом напыления стеклянные подложки дегазировались прогревом до 350 °С в вакууме 104 мм.рт.ст. в течение 1 ч с последующим охлаждением также в течение 1 ч. Площадь апертуры сфокусированного излучения составляла $\approx 0,1 \text{ мм}^2$.

Исследования проводились над пленками цинка (Zn) с толщинами 1 мкм. Целью исследования являлся синтез и исследование нанокomпозитных пленок ZnO, полученных методом обработки пленок цинка. Модификация пленок Zn, нанесенных на стекла, проводилась при постоянном электрическом напряжении $U = 300 \text{ В}$ (положительный потенциал), времени воздействия $t = 10 \text{ мин}$ и температуре $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исходный образец с пленкой Zn был закреплен в прижимном устройстве, в котором пленка цинка одновременно являлась верхним электродом [4]. Изучалось влияние термообработки на образец при одновременном воздействии электрического поля (рис. 1). Рядом с тестируемым образцом в печь помещался образец, на который не подавалось напряжение.

Кроме того, были исследованы платиновые пленки на слое диоксида кремния методами рентгеновской дифракции, электронной и атомно-силовой микроскопии [5]. Для исследования платиновых пленок проводилось нанесение слоев платины толщиной 50 и 100 нм на термически окисленные кремниевые пластины методом ионно-плазменного напыления. Во время осаждения между платиновой пленкой и кремниевой пластиной прикладывалось напряжение 5 В, температура осаждения 300 °С. Скорость осаждения составляла 5 нм/мин. Толщина слоя диоксида кремния составляла 140 нм. Электрическое поле прикладывалось между осаждаемой пленкой платины и кремниевой пластиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке видно, что поверхность исходной пленки состоит из одиночных трехмерных кристаллов (средний размер 50-200 нм), которые имеют слабую кристаллическую форму. Термическая обработка образца не оказывает сильного влияния на структуру пленки, приводя лишь к ее слабому окислению. Образец, подверженный десятиминутному воздействию температуры и напряжения (рис. 1 в) характеризуется большим числом слабо ориентированных к поверхности одномерных кристаллитов, направленных произвольно (размер кристаллитов $\sim 50\text{-}100 \text{ нм}$, их длина $\sim 500\text{-}1000 \text{ нм}$), что обусловлено неоднородным электрическим полем, локализованным вблизи поверхности пленки Zn. Также было зафиксировано увеличение поверхностного сопротивления пленки с 4 до 15 Ом/см². По-видимому, это связано с окислением Zn ионами кислорода, поступающими под действием электрического поля из стекла к цинку.

Рентгеновский микронзондовый анализ подтвердил наличие в образцах исследуемых пленок исключительно атомов цинка и кислорода. В таблице представлены усредненные по поверхности ($\sim 10 \text{ мкм}^2$) объемные соотношения (в процентах) основных элементов (атомов цинка и кислорода) во всех исследуемых пленках.

Таблица

Степень окисления пленок цинка от условий обработки

Table. Oxidation degree of zinc films depending on processing conditions

Тип пленки	Элемент, %	
	Zn	O
1 тип	96,41	3,59
2 тип	89,45	10,55
3 тип	85,79	14,21

Пленки платины на слое диоксида кремния были получены методом ионно-плазменного распыления и исследованы с помощью рентгенофазового анализа, электронной и атомно-силовой микроскопии (рис. 2). У пленок, полученных с подачей смещения, обнаружилась более однородная мелкозернистая структура и более высокая скорость роста по сравнению с контрольными образцами.

Действие пондеромоторных сил на начальной стадии осаждения пленок платины сводится к

интенсификации процесса зародышеобразования, что, в свою очередь, приводит к формированию пленки с более мелкозернистой структурой, уменьшению влияния толщины пленки на размер кристаллитов и микрошероховатость поверхности. Заряд на поверхности растущей пленки платины приводит к уменьшению десорбции платиновых атомов с поверхности пленки и, как следствие, к увеличению скорости роста металлической пленки и изменению ее поверхности.

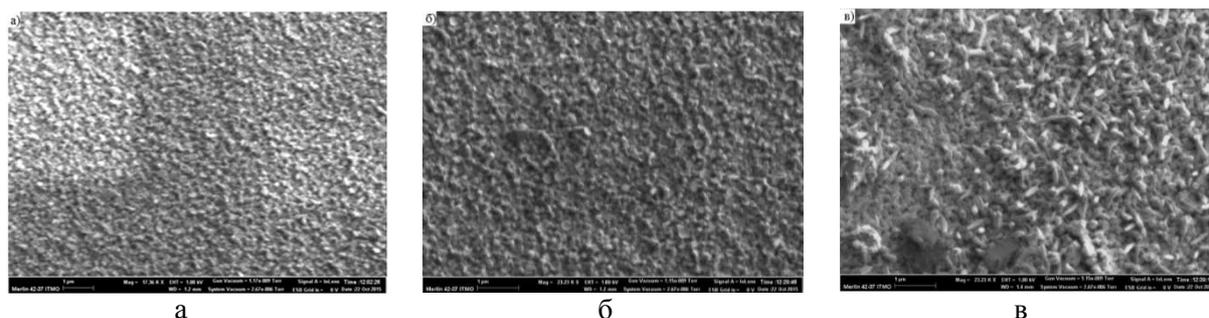


Рис. 1. РЭМ-исследование пленок Zn и ZnO (после окисления) на стеклянной подложке: а) - исходная пленка; б) - аналогичная пленка, подвергнутая воздействию только температуры и окисления; в) пленка, подвергнутая воздействию температуры, окисления и действия электрического поля. Время выдержки $t = 10$ мин, температура $T = 250$ °C

Fig. 1. SEM images of Zn and ZnO films (after oxidation) on a glass substrate: а) - starting film, б) - a similar film subjected to the action of temperature and oxidation only, в) film subjected to a temperature, oxidation, and the electric field action. Holding time is $t = 10$ min, temperature is $T = 250$ °C

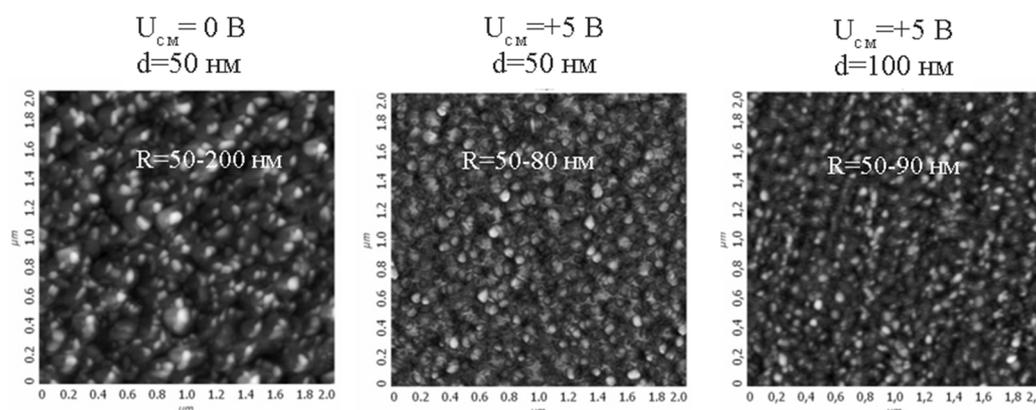


Рис. 2. АСМ изображение поверхности платиновой пленки с разной толщиной d . (R - размеры кристаллитов)
 Fig 2. AFM image for the platinum film surface with different thicknesses d . (R is the size of the crystallites)

ВЫВОДЫ

Наши ранее выполненные исследования металлических пленок обнаружили, что влияние электрического поля на адгезию в момент конденсации металлической пленки оказалось значительнее, чем на адгезию уже нанесенных пленок. Наложение электрического поля при конденсации пленки приводит, по-видимому, к дополнительной активации поверхности подложки и, тем самым, к появлению большого числа химических связей между адсорбированными атомами металла и материалом подложки.

Таким образом, использование электроадгезионных технологий при получении электропроводящих слоев на диэлектрических подложках позволяет одновременно улучшить качество получаемых покрытий и увеличить скорость их формирования. Более детальный анализ сможет дать точные количественные оценки параметров описываемых процессов и количественно оценить их влияние на скорость роста пленки и изменение параметров структуры вследствие воздействия дополнительных факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pshchelko N.S.** The use of an electric field to increase the adhesion of the electrically conductive films to dielectric substrates by vacuum deposition. *Vacuum equipment and technology*. 2010. V. 1. N 31.
2. **Vodkaylo E.G., Pshchelko N.S., Tomayev V.V., Polishchuk V.A., Borisov E.N.** Production and Research of Nanocrystalline ZnO films. *Smart Nanocomposites*. 2015. V. 6. N 90.
3. **Томаев В.В., Тверьянович Ю.С., Бальмаков М.Д., Зверева И.А., Борисов Е.Н., Миссюль А.Б.** Получение и исследование нанокompозитных пленок $0.7\text{AgI} \cdot 0.3\text{ZnO}$. *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 6. С. 668-672.
4. **Bobkov A.A., Lashkova N.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S.S.** Fabrication of oxide heterostructures for promising solar cells of a new generation. *Semiconductors*. 2017. V. 51. N 1. P. 61–65.
5. **Afanasiev V.P., Chygirev D.A., Pshchelko N.S., Sidorova N.P.** Effect of static electric field on the processes of deposition of thin films of metallic platinum by ion-plasma sputtering. *Proceedings of Russian universities. Electronics*. 2010. V. 6. N 59.

REFERENCES

1. **Pshchelko N.S.** The use of an electric field to increase the adhesion of the electrically conductive films to dielectric substrates by vacuum deposition. *Vacuum equipment and technology*. 2010. V. 1. N 31.
2. **Vodkaylo E.G., Pshchelko N.S., Tomayev V.V., Polishchuk V.A., Borisov E.N.** Production and Research of Nanocrystalline ZnO films. *Smart Nanocomposites*. 2015. V. 6. N 90.
3. **Tomayev V.V., Tver'yanovich Yu.S., Bal'makov M.D., Zvereva I.A., Borisov E.N., Missyul A.B.** Obtaining and study of nano composite films $0.7\text{AgI} \cdot 0.3\text{ZnO}$. *Fizika I Khim. Stekla*. 2009. V. 35. N 6. P. 668-672 (in Russian).
4. **Bobkov A.A., Lashkova N.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S.S.** Fabrication of oxide heterostructures for promising solar cells of a new generation. *Semiconductors*. 2017. V. 51. N 1. P. 61–65.
5. **Afanasiev V.P., Chygirev D.A., Pshchelko N.S., Sidorova N.P.** Effect of static electric field on the processes of deposition of thin films of metallic platinum by ion-plasma sputtering. *Proceedings of Russian universities. Electronics*. 2010. V. 6. N 59.

Поступила в редакцию 16.06.2017

Принята к опубликованию 14.07.2017

Received 16.06.2017

Accepted 14.07.2017