

УДК 539.216.2

*Д.В. Суворов, С.Ю. Буваков, Г.П. Гололобов,
М.А. Клягина, А.А. Серезжин, А.И. Мороз*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОК СЕРЕБРА, НАНЕСЕННЫХ НА СТЕКЛЯННУЮ ПОДЛОЖКУ

Получены и исследованы серии экспериментальных образцов оптических покрытий, в основе которых лежит функциональный слой серебра, нанесённый на стеклянную подложку. Изучены основные физические эффекты, возникающие при взаимодействии электромагнитного излучения с наноразмерным электропроводящим покрытием. Представлены результаты исследований электрофизических, теплофизических и морфологических свойств наноразмерных плёнок серебра, осаждённых на стеклянную подложку при различных режимах работы магнетронной распылительной системы.

Ключевые слова: *наноразмерные пленки, энергосберегающие покрытия, серебро, электромагнитное излучение, электропроводность, поверхностное сопротивление, излучательная способность.*

Введение. Прогресс современной микро- и нанoeлектроники во многом определяется развитием тонкопленочных технологий, позволяющих создавать новые структуры с уникальными свойствами [1]. Тонкие пленки – это слои вещества толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров, обладающие рядом особенностей атомно-кристаллической структуры, электрических, оптических и других физических свойств. Среди всего многообразия многослойных наноразмерных пленок и покрытий особое место занимают оптические покрытия, позволяющие создавать светофильтры, реализовывать эффект «просветления оптики», изменять поглощение и отражение света в различных диапазонах длин волн. В оптических покрытиях проявление уникальных свойств становится возможным благодаря использованию чередующихся слоев наноразмерной толщины. Применение чередующихся, различных по составу и структуре наноразмерных слоев позволяет создать на стекле светопрозрачный фильтр с низкоэмиссионным покрытием, отражающим тепловое излучение, который имеет хорошую адгезию к основе и защитный наружный слой, и тем самым получить энергосберегающее стекло [3]. Такое стекло, имея низкоэмиссионную пленку толщиной всего в несколько десятков нанометров, ничем не отличается от обычного прозрач-

ного стекла визуально, и абсолютно прозрачно для человеческого глаза [1, 2].

В настоящее время бурно развивается стекольная промышленность, в которой лидером продаж является низкоэмиссионное стекло, обладающее энергосберегающими свойствами. Основной причиной роста производства стекол с энергосберегающими покрытиями стало ужесточение требований к энергоэффективности окон во многих странах мира.

Потери тепла через остекление путем теплопроводности и конвекции относительно невелики (примерно по 15%) в сравнении с третьей составляющей теплообмена – тепловым излучением. Поэтому практически единственным путем существенного увеличения теплоизоляционных характеристик окон может быть дополнительное введение в их конструкцию светопрозрачного фильтра с низкоэмиссионным покрытием, отражающего тепловое излучение, – низкоэмиссионной энергосберегающей пленки [2].

В качестве функционального материала в таких продуктах используется серебро [3]. Это обусловлено тем, что из всех металлов серебро обладает наивысшим значением электропроводности, высокой адгезией к другим материалам (натриевое стекло).

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований энергосбе-

регающих свойств тонкоплёночных структур на основе серебра.

Актуальность и новизна данной работы заключается как в самом эксперименте, так и в полученных результатах. В процессе исследований получены новые данные, имеющие большое значение как для научных работников, занятых в сфере изучения тонких плёнок и покрытий, так и для производителей листового стекла с энергосберегающими свойствами.

Свойства тонкоплёночных PVD-покрытий существенно зависят от условий их формирования, прежде всего мощности и времени осаждения. В связи с этим в настоящей работе особое внимание уделено влиянию режимов работы магнетронной распылительной системы на рельеф и структуру осаждаемого покрытия, а также взаимосвязь морфологии поверхности слоя серебра с электрофизическими и теплофизическими свойствами.

Целью работы является исследование характеристик тонкоплёночного оптического покрытия на основе серебра для энергосберегающих стекол и определение оптимальных технологических режимов, обеспечивающих высокие значения светопропускания в видимом диапазоне и теплозащитные свойства.

Методы получения экспериментальных образцов и условия проведения измерений. Образцами для исследования являлись наноразмерные пленки серебра на стеклянных подложках, размеры которых составляли $100 \times 100 \times 4$ мм. Для проведения исследований было выбрано несколько технологических режимов напыления, в результате чего получены 2 серии образцов.

В первой «Т – серии» проводилось изменение подводимой к катоду мощности (мощности разряда) при постоянном времени осаждения и, как следствие, изменение толщины слоя серебра.

Во второй «С – серии» осаждение проводилось при условии обеспечения постоянной толщины слоя серебра: мощность разряда уменьшалась при одновременном увеличении времени осаждения. Этот режим практически важен для исследования влияния технологических параметров осаждения на структуру слоя серебра.

В связи с тем, что исследование чистой пленки серебра в атмосфере не представляется возможным из-за быстрого окисления серебра и, как следствие, ухудшения физических свойств искажения характеристик (в том числе оптических и электрофизических), для защиты пленки

серебра от окисления поверх слоя наносился дополнительный защитный слой нитрида кремния SiN_x толщиной 20 нм, а также ещё несколько антидиффузионных и барьерных слоёв, которые являются вспомогательными.

Эксперименты по осаждению пленок проводились в условиях технологического процесса изготовления энергосберегающих стекол, с использованием лабораторной установки магнетронного напыления. Исследования структуры рельефа и шероховатости поверхности экспериментальных образцов проходили в Региональном Центре Зондовой Микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) РГРТУ с использованием сканирующего зондового микроскопа «Solver Pro» производства компании NT-MDT (г. Зеленоград) методом атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились в контактном режиме с использованием кремниевого зонда NSG-10. Толщина покрытия в образцах определялась на основе косвенных измерений состояния поляризации при отражении света от поверхности образцов с помощью эллипсометра M-2000 производства компании J.A. Woollam Co., Inc (США). Измерение поверхностного сопротивления образцов пленок серебра на стекле проводилось с помощью измерителя поверхностного сопротивления «Nagy SRM-14T» производства компании Nagy-instruments (Германия).

Основные физические эффекты, возникающие при взаимодействии электромагнитного излучения с наноразмерным электропроводящим покрытием. В основе принципа действия энергосберегающего покрытия лежат физические законы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Основным параметром, описывающим явление энергосбережения, является коэффициент излучения ϵ , который рассчитывается по формуле [3]:

$$\epsilon = \sqrt{\frac{8\epsilon_0\omega}{\sigma}}, \quad (1)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ω – частота излучения, σ – электропроводность металла. Из этого уравнения следует, что коэффициент излучения ϵ металла обратно пропорционален квадратному корню из проводимости, проще говоря, чем больше проводимость σ , тем ниже коэффициент излучения ϵ .

Известно, что удельная электропроводность вещества определяется соотношением [3]:

$$\sigma = e\mu N, \quad (2)$$

где e – элементарный заряд, N – концентрация носителей заряда, μ – их подвижность.

Серебро обладает самым высоким значением электропроводности ($6.25 \cdot 10^7$ См/м), поэтому этот материал используется в основе энергосберегающих покрытий [3].

Для определения значения коэффициента излучения прямым методом используются сложные методики и дорогостоящее оборудование (Фурье-спектрофотометр и т.д.). В связи с этим практически целесообразно измерение поверхностного сопротивления R_{\square} исследуемых образцов, которое связано с коэффициентом излучения (соотношения 1, 3) и расчет коэффициента излучения с помощью аналитических соотношений.

В идеальном случае, когда слои полностью однородны с точки зрения структуры и толщины, имеет место следующее соотношение между поверхностным сопротивлением R_{\square} и проводимостью σ [3]:

$$R_{\square} = 1/(\sigma d), \quad (3)$$

где d – толщина слоя.

Из этого выражения следует, что поверхностное сопротивление R_{\square} уменьшается при увеличении толщины слоя d . Это связано с тем, что в тонких металлических плёнках с ростом толщины увеличивается число носителей заряда и тем самым уменьшается интегральное сопротивление, а следовательно, и коэффициент излучения [3].

Результаты и обсуждение эксперимента.

Серия Т: На данном этапе исследований было получено несколько образцов с различными толщинами серебряной плёнки Ag (4, 8, 12, 16, 20 нм) при сохранении соотношения между мощностью и временем распыления.

Для образцов данной серии представлял интерес исследование следующих параметров:

- толщина d ,
- поверхностное электросопротивление R_{\square} ,
- коэффициент излучения ε ,

а также проводилось исследование рельефа поверхности образцов. Частота подбиралась таким образом, чтобы длина волны соответствовала тепловому излучению инфракрасного участка спектра ($\lambda=1$ мкм).

В результате проведённых измерений и расчётов исследуемые параметры образцов серии «Т» были представлены в числовой форме и занесены в таблицу 1.

Исследование поверхности образцов этой серии с помощью атомно-силового микроскопа [4] не выявило существенного различия в струк-

туре и морфологии поверхности покрытий, полученных при различной мощности разряда. Типичное АСМ-изображение участка поверхности одного из образцов приведено на рисунке 1.

Таблица 1 – Характеристики образцов серии «Т»

№	Толщина плёнки d , нм	Поверхностное сопротивление R_{\square} , Ом/м ²	Коэффициент излучения ε
1	4	14,2	0,17
2	8	7,2	0,084
3	12	3,7	0,044
4	16	2,2	0,026
5	20	1,4	0,014

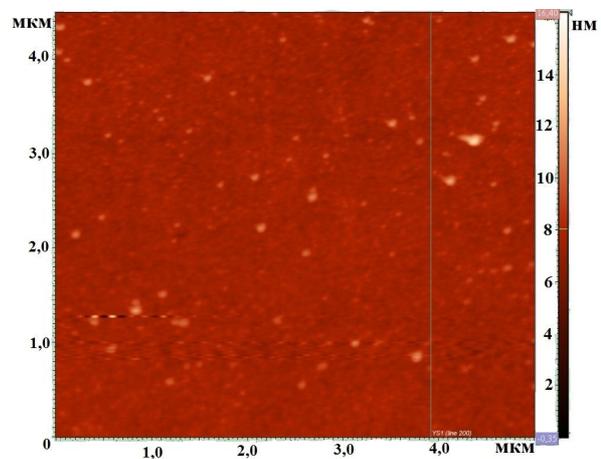


Рисунок 1 – АСМ-изображение поверхности образцов серии «Т»

По результатам экспериментов построена зависимость, демонстрирующая связь между поверхностным электросопротивлением и коэффициентом излучения (рисунок 2).

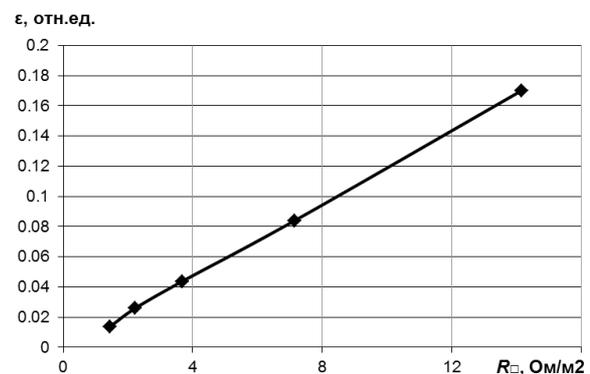


Рисунок 2 – Экспериментальная зависимость коэффициента излучения ε от величины поверхностного сопротивления R_{\square} для образцов серии «Т»

Из рисунка 2 видно, что коэффициент излучения ε зависит от величины поверхностного сопротивления покрытия при различных толщинах плёнки Ag. Влияние толщины плёнки на по-

верхностное сопротивление образцов наглядно просматривается в приведенной зависимости $R_{\square}(d)$, полученной на основе экспериментальных данных (рисунок 3).

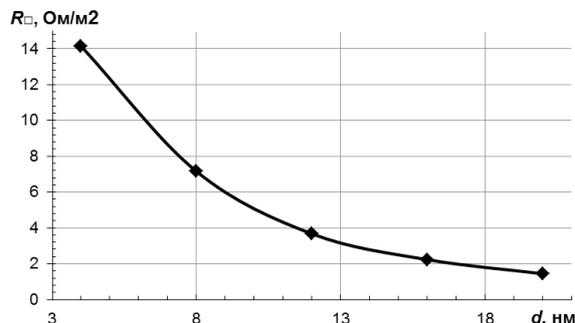


Рисунок 3 – Зависимость поверхностного сопротивления R_{\square} от толщины плёнки d

Результаты эксперимента подтверждают соотношение (3), т.е. чем толще плёнка, тем меньше поверхностное сопротивление исследуемых образцов. А с дальнейшим ростом толщины металлический слой теряет свойство прозрачности, т.е. пропускает меньшее количество видимого излучения. Так свыше 20 нм плёнка серебра становится практически непрозрачной и её свойства переходят в свойства массивного объекта.

В процессе исследований было определено, что при режиме осаждения ($P=7.6$ кВт, $t=12$ сек) оптимальной является толщина плёнки, равная 12 нм, соответствующая достаточно высокому проценту отражения инфракрасного излучения при одновременном выполнении условия прозрачности для видимого излучения (коэффициент пропускания оптического излучения – не менее 0,83 при толщине стекла 4 мм – ГОСТ 31364-2007).

Серия С: Для проведения исследований была выбрана оптимальная толщина плёнки Ag (12 нм) и несколько технологических режимов достижения заданной толщины. Для образцов данной серии, полученных в условиях, обеспечивающих изменение структуры пленок, представляло интерес исследование следующих параметров:

- шероховатость R_a ,
- поверхностное электросопротивление R_{\square} .

В процессе изучения экспериментальных образцов серии «Т» было обнаружено, что на коэффициент излучения тонкоплёночных энергосберегающих покрытий, помимо толщины, заметное влияние оказывает структура (плотность упаковки атомов, объём и форма кристаллографических пустот) и связанная с ней шероховатость поверхности. Как показано в [3], структуру покрытий во многом определяют ре-

жимы формирования плёнок. Более конкретно это соотношение мощности разряда и времени распыления для достижения одной и той же толщины плёнки. Из литературных данных [5] известно, что в пленках с выраженной структурной неоднородностью существенное влияние на поверхностное сопротивление оказывают границы зерен, так как на них происходит рассеивание электронов. Тонкие пленки и покрытия со значительной структурной неоднородностью, как правило, имеют развитый поверхностный рельеф или шероховатость. Для подтверждения данной теории были проведены эксперименты и получены результаты, отражающие связь технологических режимов напыления со структурной неоднородностью покрытий (таблица 2).

Таблица 2 – Технологические режимы нанесения покрытий

№	Мощность распыления P , кВт	Время распыления t , сек	Поверхностное сопротивление R_{\square} , Ом/м ²	Шероховатость R_a , нм
1	3,2	28	2,63	4,1
2	4,1	20	3,02	5,2
3	7,6	12	3,5	7,3
4	15,2	6	3,92	11
5	24,7	3,5	4,18	12,3

На рисунке 4 приведены профили сечений АСМ-изображений типичных участков поверхности образцов С-1 – С-5 соответственно. Визуальный анализ профилей свидетельствует об изменении морфологической структуры поверхности образцов с увеличением порядкового номера, т.е. с уменьшением скорости осаждения и увеличением мощности напыления. Известно, что с увеличением мощности возрастает кинетическая энергия положительно заряженных ионов, бомбардирующих мишень, тем самым увеличивается коэффициент распыления материала и на поверхности подложки формируется крупнозернистая структура, которая способствует возникновению высокой степени шероховатости. Кроме того, из всех материалов серебро имеет самый высокий коэффициент распыления – 3,4 атомов/ион при энергии ионов рабочего газа $\varepsilon_i=600$ эВ [6].

По результатам экспериментов проведён анализ и построена зависимость, демонстри-

рующая связь поверхностного сопротивления R_{\square} с шероховатостью R_a при различных значениях мощности и времени распыления (рисунок 5). Можно заметить, что поверхностное сопротивление возрастает с увеличением величины шероховатости, что обусловлено укрупнением размера зерен покрытия [7].

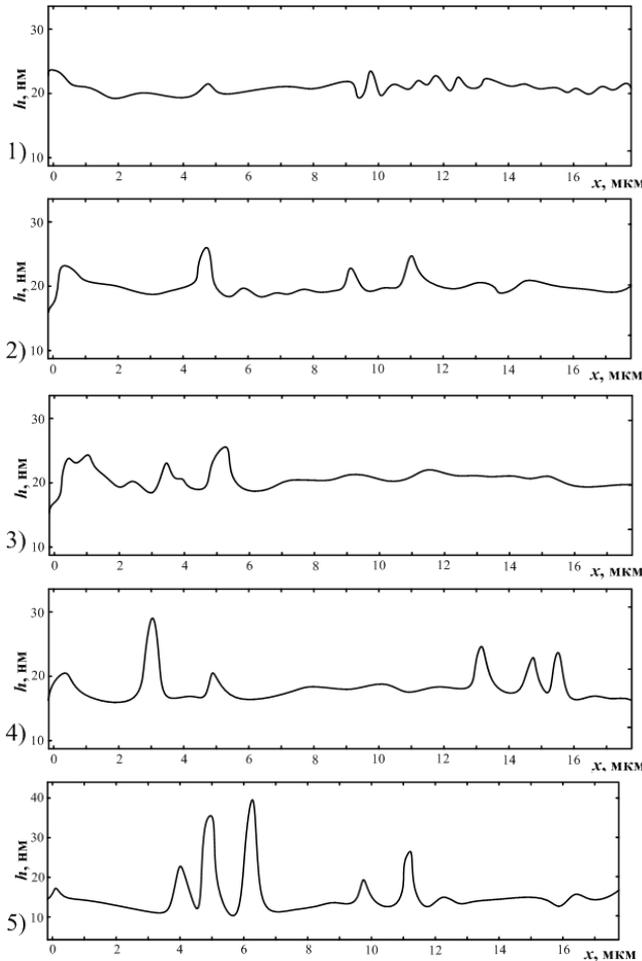


Рисунок 4 – Изображения профилей сечений поверхности образцов серии «С», полученные на основе обработки АСМ-изображений

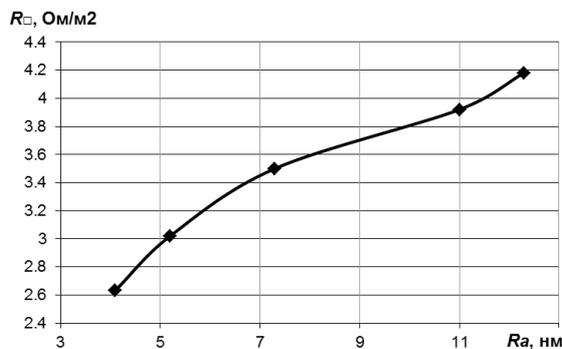


Рисунок 5 – Зависимость поверхностного сопротивления R_{\square} от шероховатости R_a

Укрупнение связано с тем, что при более высокой мощности увеличивается значение коэффициента распыления материала мишени и возрастает поверхностная энергия частиц осаждаемого материала, что способствует образованию более крупных зародышей и формированию крупнозернистой структуры. В результате этого на подложке образуется большее число неравномерно расположенных зёрен с кристаллографическими пустотами, что уменьшает эффективную площадь токопрохождения и соответственно увеличивает поверхностное сопротивление пленки.

Заключение. Таким образом, проведенные эксперименты позволили установить, что для достижения низкого значения коэффициента излучения необходимо учитывать параметры, связанные не только со свойствами используемого материала (Ag) и его толщиной, но также и с режимами работы магнетронных распылительных систем. Это способствует формированию покрытий с необходимой морфологией поверхности, что, в свою очередь, позволяет улучшить функциональные возможности исследуемых образцов.

В процессе работы было выявлено следующее:

- при увеличении мощности разряда увеличивается значение коэффициента распыления материала, и формируется крупнозернистая структура покрытия;

- оптимальная толщина покрытия, при которой обеспечиваются заданные оптические и тепловые характеристики (максимальное значение светопропускания плёнки на уровне ~82-87% и минимальное значение поверхностного сопротивления составляет ~3-4 Ом/м²) равна 12 нм;

- поверхностное сопротивление слоя серебра определяется не только толщиной пленки, но и ее кристаллографической структурой (размера зёрен), зависящей в основном от времени нанесения покрытия и мощности распыления;

- с увеличением времени осаждения пленки (с 3 до 30 сек) уменьшается характерный размер зернистой структуры покрытия (R_a изменяется с 12 до 4 нм), т.е. формируется более мелкозернистая структура, что способствует получению наименьшего значения коэффициента излучения.

С учётом этого был выбран наиболее оптимальный режим формирования покрытия – низкая мощность (~7-8 кВт) и увеличенное время

распыления (~12 сек). При таком режиме работы магнетронной распылительной системы плёнка сохраняет свою однородность и равномерный рельеф поверхности, а это, в свою очередь, позволяет сохранить низкий коэффициент излучения.

Результаты проведенной работы могут быть использованы предприятиями, занимающимися производством энергосберегающих стекол, с целью улучшения функциональных характеристик многослойных плёнок и покрытий.

Библиографический список

1. Наноструктурные покрытия. Под ред. *А. Кавалейро, Д. де Хоссона*. Москва: Техносфера, 2011. 752 с.
2. *Хасса Г., Тун Р.Э.* Физика тонких пленок: пер. с англ. под ред. Елинсона М.И., Сандомирского В.Б.: в 2 т. М.: Мир, 1967. – 395 с.
3. *Glaser H.J.* Large Area Glass Coating. Editor: Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, Dresden. 2005, P. 341.
4. *Гололобов Г.П., Арефьев А.С., Трегулов В.Р., Уточкин И.Г., Куреева О.В.* Исследование поверхностей магнитоуправляемых контактов методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2003. № 13. С. 66-69.
5. *Freund L.B., Suresh S.* Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. P. 802.
6. *Кузьмичёв А.И.* Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008. – 244 с.
7. *Dannenberg R, Stach E.* Microstructural and conductivity comparison of Ag films grown on amorphous TiO₂ and polycrystalline ZnO. National Center for Electron Microscopy, Lawrence Berkeley Lab, 2001. Bld. 72.