

УДК 537.525  
EDN: AOCFUC

PACS: 52.80.-s, 52.80.Hc, 52.80.Sm, 84.40.Fe

## Синтез покрытий со структурой перовскита в магнетронном разряде с мишенями из кальция и титана

М. В. Шандриков, У. В. Хомутова, А. А. Черкасов, Е. М. Окс

*Представлены результаты экспериментальных исследований плазменного осаждения покрытий типа перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) с использованием двух планарных магнетронов. В экспериментах использовались чистые (99,9 %) распыляемые мишени из титана и кальция. Независимое электрическое питание каждого магнетронного разряда осуществлялось как постоянным, так и импульсным (10–20 кГц) напряжением. Осаждение покрытий происходило в смеси аргона и кислорода. Анализ полученных покрытий производился методами сканирующей электронной микроскопии и рентгено-фазового анализа.*

*Ключевые слова:* магнетронный разряд; осаждение покрытий; титанат кальция.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-6-35-39

### 1. Введение

Титанат кальция ( $\text{CaTiO}_3$ , СТО) является одним из наиболее перспективных и активно исследуемых материалов. Он обладает широким спектром свойств, включая оптические и сегнетоэлектрические, высокую диэлектрическую проницаемость, химическую стабильность, низкую стоимость и экологичность [1, 2], а также является перспективным материалом для биомедицинских применений [3]. Наиболее простым, дешевым и распространенным способом получения титаната кальция на сегодняшний день является золь-гель метод [4, 5]. Однако данный метод не позволяет контролировать процесс низкотемпературной

кристаллизации, на который влияют многие факторы, такие как растворители и прекурсоры, свойства поверхности подложки, условия испарения растворителя и отжига. Отмеченные эффекты приводят к плохой воспроизводимости морфологии пленок, толщины и кристаллической структуры, оказывающих решающее влияние на эффективность покрытий. Такой подход также не позволяет формировать последовательные гетероструктуры типа «перовскит-перовскит», поскольку растворитель, используемый при нанесении последующих слоев, смывает нижележащие.

Процесс осаждения перовскитов в вакууме лишен указанных недостатков и обеспечивает высокую чистоту и требуемый состав покрытия. Однако традиционно используемый для этих целей метод распыления СТО-мишеней с помощью ВЧ-магнетронов [6, 7] существенно ограничивают возможности исследований в области синтеза новых многокомпонентных структур. Кроме того, с точки зрения перспектив промышленного применения данный метод имеет относительно невысокие скорости осаждения, а использование более дорогостоящих источников питания и согласующих устройств ВЧ-магнетронов существенно ограничивают широкое распространение данного метода.

Шандриков Максим Валентинович, с.н.с., к.т.н.

E-mail: shandrikov@opec.hcei.tsc.ru

Хомутова Ульяна Викторовна, аспирант, инженер.

Черкасов Александр Алексеевич, аспирант, инженер.

Окс Ефим Михайлович, профессор, д.т.н.

Институт сильноточной электроники СО РАН.

Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический 2/3.

Статья поступила в редакцию 8.11.2024

После доработки 27.11.2024

Принята к публикации 10.12.2024

Шифр научной специальности: 1.3.9

В данной работе для формирования покрытий титаната кальция предложен метод магнетронного осаждения с использованием стандартных блоков питания магнетронных распылительных систем и планарных магнетронов с чистыми металлическими мишенями кальция и титана. Наряду с доступностью используемого оборудования, такой метод обеспечивает широкие возможности варьирования параметров в процессе осаждения, а также более высокую скорость напыления.

## 2. Описание эксперимента

В работе использовались планарные магнетроны стандартной конфигурации. Диаметр мишеней 1 (рис. 1) каждого магнетрона

составлял 50 мм (2"). Начальная толщина мишеней составляла 4 мм. Мишени были выполнены из титана и кальция высокой чистоты (99,9%). Перед процессом осаждения осуществлялась предварительная ионная очистка мишеней в разряде в течение 10 мин. Для электрического питания магнетронов использовались блоки питания серии APEL-M-10BP-1000 (ООО «Прикладная электроника»). Эксперименты показали, что использование импульсного режима с частотой импульсов 1–15 кГц позволяет существенно увеличить эффективность «тренировки» катодов за счет меньшей зарядки диэлектрических включений на поверхности мишени. Вблизи каждого магнетрона были кольцевые аноды 2, которые соединялись с заземлёнными стенками вакуумной камеры.

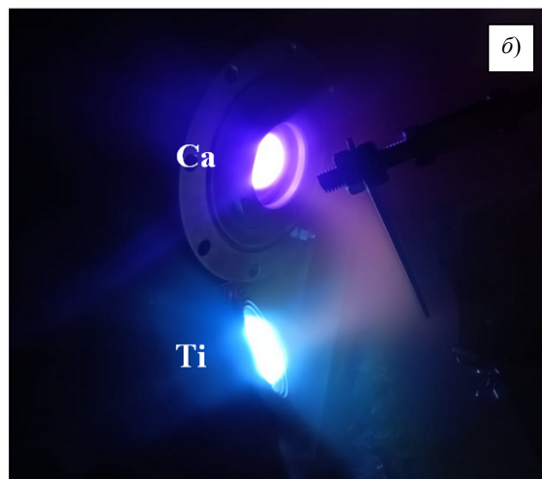
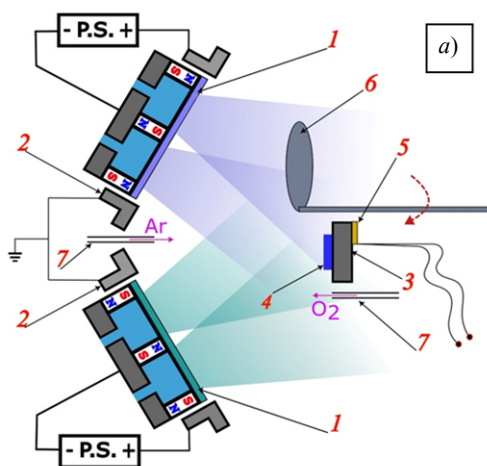


Рис. 1. Схема (а) и фотография (б) процесса осаждения  $\text{CaTiO}_3$  покрытия: 1 – мишени (катоды) магнетрона; 2 – анод магнетрона (вакуумная камера); 3 – подложкодержатель; 4 – образец; 5 – термопарный датчик; 6 – заслонка; 7 – трубки подвода рабочих газов

Магнитная система в каждом магнетроне состояла из двух магнитов. Внешний кольцевой магнит имел внешний и внутренний диаметр 50 и 40 мм, соответственно. Центральный цилиндрический магнит имел диаметр 10 мм. Высота магнитов составляла 12 мм. Все магниты были выполнены из сплава NdFeB марки N35. Максимальная величина магнитного поля на поверхности мишени составляла 80 мТл. Магнетроны были направлены на один общий подложкодержатель 3 с закрепленным образцом 4. Расстояние от плоскости подложкодержателя до плоскости мишеней при этом составляло 15 см. Температура образца контролировалась закрепленным с

тыльной стороны подложкодержателя термопарным датчиком 5. Во время тренировки мишеней образец закрывался заслонкой 6. Магнитные системы магнетронов были согласованы, что обеспечивало формирование суммирующего плазменного потока арочной конфигурации с перегибом в области расположения подложкодержателя. Трубки подачи аргона и кислорода 7 располагались в области расположения магнетронов и подложкодержателя, соответственно. Расход газов в процессе осаждения контролировался электронными расходомерами РРГ-10 («Элтотприбор») и составлял для аргона и кислорода 45 и 25–35 см<sup>3</sup>/мин, соответственно. Процесс осаж-

дения происходил в течение 0,5–4 часов. После напыления образцы выдерживались в вакууме до полного остывания. Последующий отжиг образцов осуществлялся в муфельной печи LOIP LF-5/13 в течение 1–3 часов при температуре 500 °С при атмосферном давлении. Толщина пленок определялась с использованием оптического интерферометра Линника МИИ–4 (ЛОМО, Россия) на длине волны 629 нм. Исследование фазового состава проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Изображение поверхности покрытий было получено с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, а их элементного анализа – энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 4010/5010. Анализ фазового состава покрытий определялся с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

### 3. Результаты и обсуждение

Полученная в эксперименте скорость осаждения пленок составила порядка 8–10 нм/мин, что примерно на порядок превышает скорости напыления с использованием метода распыления композитной мишени ВЧ-магнетроном при той же мощности в разряде [3]. Учитывая, что для ряда биоприложений типичные значения толщины слоя перовскита составляют не более 50 нм [3, 8], время осаждения такого покрытия составит порядка 5–6 мин.

Рентгено-фазовый анализ покрытий после отжига в течение 2–3 часов показал

наличие характерного пика для  $2\Theta = 33$  град. (рис. 2а), соответствующего структуре перовскита типа  $\text{CaTiO}_3$  [3, 9]. Средний размер ОКР составлял  $78 \div 89$  нм. Увеличение времени отжига с 1 до 3 часов не приводило к появлению других кристаллических фаз в покрытии. При этом рефлексы были обнаружены только при азимутальном вращении подложки в симметричном режиме съемки. Анализ приповерхностного слоя в режиме скользящего рентгеновского пучка не выявил содержания кристаллических фаз. В отсутствие отжига кристаллическая фаза в образцах также не наблюдалась. Полученные средние значения долевого содержания элементов в  $\text{CaTiO}_3$  покрытии в зависимости от режима напыления варьировалось в диапазоне  $8 \div 17$  % для кальция,  $10 \div 17$  % для титана и  $72 \div 74$  % для кислорода.

Анализ изображений показал наличие на поверхности образцов фрагментов, с высоким содержанием кальция. Причиной этих дефектов, по-видимому, является образование пробоев на поверхности кальциевой мишени магнетрона в импульсном режиме питания разряда с высокими (до 15 А) значениями тока. Такие пробои на поверхности кальциевой мишени наблюдались визуально и их интенсивность существенно снижалась при уменьшении тока разряда ниже 10 А. При этом качество поверхности образцов заметно улучшалось (рис. 2б). Тем не менее, целенаправленное увеличение шероховатости поверхности  $\text{CaTiO}_3$  покрытий может представлять интерес для биосовместимых имплантатов [10] с целью увеличения приживаемости клеток.

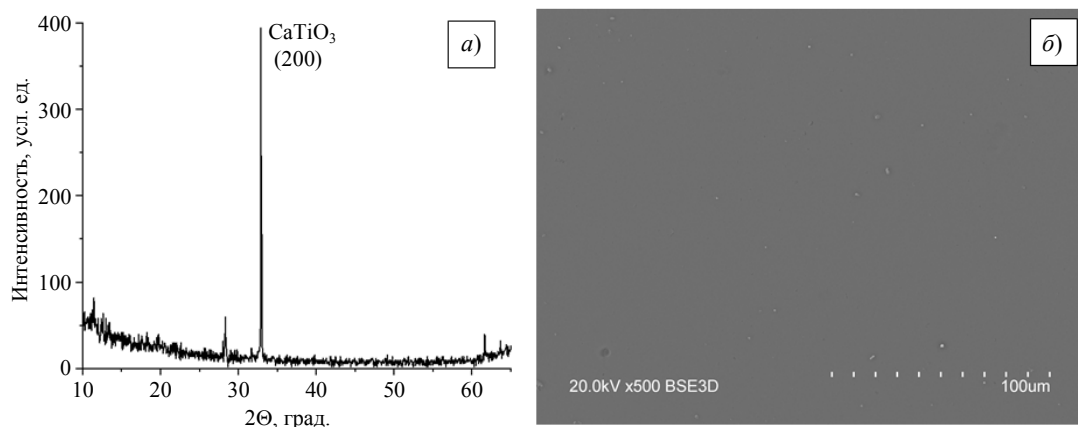


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и изображение поверхности покрытия методом растровой электронной микроскопии (б)

Как показали эксперименты, температура образцов в процессе синтеза покрытия при суммарной средней мощности разрядов порядка 200 Вт не превышает 150 °С, что требует проведения дополнительного отжига для кристаллизации покрытия после осаждения. В связи с этим дальнейшие исследования данного метода будут сосредоточены на получении CaTiO<sub>3</sub> покрытий с нагревом до 500 °С непосредственно в процессе осаждения посредством косвенного подогрева.

### Заключение

Проведенные экспериментальные исследования показали, что предложенный метод может успешно использоваться для синтеза покрытий CaTiO<sub>3</sub>. Использование металлических мишеней магнетронов значительно расширяет возможности синтеза таких композитных покрытий и упрощает требования к источникам питания. Существенным преимуществом предлагаемого метода является увеличение скорости напыления по сравнению с методами распыления композитных CaTiO<sub>3</sub> мишеней с помощью ВЧ-магнетронов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Manjunath K., Thimmanna C. G. / Current Nanomaterials. 2016. Vol. 1. № 2. P. 145.
2. Karthikeyan C., Thamima M. / Materials Science Forum. 2020. Vol. 979. P. 169.
3. Abdul Kareem S. K., Ajeel S. A., Shaghhab M. L. / AIP Conference Proceedings. 2023. Vol. 2845. № 1. P. 070010.
4. Jeon N. J., Noh J. et al. / Nat. Mater. 2014. Vol. 13. P. 897.
5. Meroni D. et al. / ACS omega. 2017. Vol. 2. № 8. P. 4972–4981.
6. Bonomi S. et al. / Scientific reports. 2018. Vol. 8. № 1. P. 15388.
7. Xu F., Li Y. J. et al. / Journal of Applied Physics. 2021. Vol. 129. P. 245303.
8. Ohtsu N., Sato K. et al. / Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2007. Vol. 82. № 2. P. 304.
9. Abdul Kareem S. K., Ajeel S. A., Shaghhab M. L. / Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 42. P. 2674.
10. Dubey A. K., Basu B. et al. / Integr. Ferroelectr. 2011. Vol. 131. № 1. P. 119.

## Synthesis of coatings with a perovskite structure in a magnetron discharge with pure Ca and Ti targets

*M. V. Shandrikov, U. V. Khomutova, A. A. Cherkasov and E. M. Oks*

Institute of High Current Electronics, Russian Academy of Sciences  
2/3 Akademicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russia  
E-mail: shandrikov@opee.hcei.tsc.ru

*Received 8.11.2024; revised 27.11.2024; accepted 10.12.2024*

***The results of experimental studies on perovskite-type (CaTiO<sub>3</sub>) coatings plasma deposition using two planar magnetrons are presented. Pure (99.9 %) sputtering targets made of titanium and calcium were used in the experiments. The coatings were deposited in a mixture of argon and oxygen. Each magnetron discharge was independently powered by both DC and pulsed (10–20 kHz) voltages. The resulting coatings were annealed and analyzed by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis.***

***Keywords:*** magnetron discharge; coatings deposition; calcium titanate.

---

**REFERENCES**

1. Manjunath K. and Thimmanna C. G., *Current Nanomaterials* **1** (2), 145 (2016).
2. Karthikeyan C. and Thamima M., *Materials Science Forum* **979**, 169 (2020).
3. Abdul Kareem S. K., Ajeel S. A. and Shaghnab M. L., *AIP Conference Proceedings* **2845** (1), 070010 (2023).
4. Jeon N. J., Noh J. et al., *Nat. Mater.* **13**, 897 (2014).
5. Meroni D. et al., *ACS omega* **2** (8), 4972–4981 (2017).
6. Bonomi S. et al., *Scientific reports* **8** (1), 15388 (2018).
7. Xu F., Li Y. J. et al., *Journal of Applied Physics* **129**, 245303 (2021).
8. Ohtsu N., Sato K. et al., *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **82** (2), 304 (2007).
9. Abdul Kareem S. K., Ajeel S. A. and Shaghnab M. L., *Materials Today: Proceedings* **42**, 2674 (2021).
10. Dubey A. K., Basu B. et al., *Integr. Ferroelectr* **131** (1), 119 (2011).