

УДК 535.34:621.7.043

Состав и структура пленок оксида титана, полученных методом магнетронного распыления

А. Р. Галяутдинов, Р. Т. Галяутдинов, Н. Ф. Кашапов

ГОУ «ВПО "Казанский государственный технологический университет"», г. Казань, Россия

Получены пленки оксида титана с помощью низкотемпературной плазмы. На сканирующем электронном микроскопе изучена морфология поверхности, и методом рентгеноспектрального анализа исследованы состав и структура нанесенных покрытий оксида титана.

Низкотемпературная плазма применяется при получении разнообразных функциональных покрытий. Аномальный тлеющий разряд, реализуемый в магнетронных распылительных системах, является гибким инструментом при нанесении покрытий и позволяет изменять их структуру и свойства в широких интервалах [1]. Исследование зависимости состава и структуры тонких пленок оксида титана от технологических параметров позволяет определить модель строения и на ее основе разработать технологию получения наноразмерных покрытий с заданными характеристиками. На основе модели строения полученных покрытий можно аналитически рассчитать комплексный показатель преломления. Выполнение этой задачи существенно упрощает синтез интерференционных покрытий, что весьма актуально для оптики тонкопленочных покрытий.

Цель работы — изучить морфологию поверхности и определить состав полученных методом магнетронного распыления наноразмерных пленок оксидов титана TiO_x ($1 < x < 2$). Для этого необходимо решить ряд задач, а именно: нанести наноразмерные пленки оксида титана, изучить морфологию поверхности и провести рентгеноспектральный анализ.

Экспериментальные условия

Для нанесения покрытий TiO_x используется модернизированная вакуумная установка УВН-70А-2 [2]. Система откачки обеспечивает остаточное давление в вакуумной камере $6,5 \cdot 10^{-3}$ Па и последующую работу магнетрона при давлении рабочего газа 0,1—0,4 Па. В систему откачки входят насосы вакуумный ротационный НВР-16Д и вакуумный диффузионный Н-400, а также водоохлаждаемая ловушка. Нанесение покрытий осуществляется магнетронно-распылительной системой, состоящей из двух одинаковых магнетронов со сменными катодами, поэтому имеется возможность наносить сложные многослойные покрытия

в одном рабочем цикле. В систему газоснабжения входят баллоны с плазмообразующими газами. Оптические толщины наносимых слоев контролируются системой фотометрического контроля по изменению интенсивности проходящего через наносимое покрытие и прозрачную подложку луча света.

Результаты экспериментальных исследований

Для осаждения на поверхность подложек диэлектрических слоев оксида титана распыление титановой мишени осуществлялось в реакционно-способной смеси аргона и кислорода. Изменение состава плазмообразующего газа приводит к изменению показателя поглощения оксида титана.

На параметры нанесения наноразмерных оптических покрытий влияют напряжение на катоде, ток разряда, плотность тока на мишени, величина индукции магнитного поля, состав и давление рабочего газа, материал мишени температура нагрева подложки.

В работе представлены образцы, полученные при следующих условиях нанесения покрытий: ток разряда 5—8 А, давление в вакуумной камере в процессе нанесения 0,27—0,33 Па, напряжение разряда 471 В, температура нагрева подложек 240—250 °С, время нанесения покрытия 10 мин, расстояние от поверхности мишени магнетрона до подложки 8—20 см, соотношение газов аргона и кислорода в вакуумной камере в процессе нанесения 6/1—9/1.

Наиболее полное представление о механизме разряда в магнетронной распылительной системе можно получить из вольтамперной характеристики (ВАХ). С уменьшением давления ВАХ сдвигаются в область больших рабочих напряжений. Незначительное изменение давления сильно влияет на напряжение разряда, что сказывается на режимах скорости распыления мишени. Вблизи работающего магнетрона подложки нагреваются не-

равномерно (на расстоянии 6 см от поверхности мишени магнетрона температура изменяется от 80 до 180 °С), поэтому для устранения неравномерности нагрева температуру подложек поддерживали в пределах 220—250 °С. Распределение плавающего потенциала вблизи магнетрона неоднородно: по мере увеличения расстояния до поверхности мишени магнетрона неоднородность уменьшается. Скорость нанесения пленок линейно зависит от мощности разряда. С увеличением индукции магнитного поля наблюдается рост тока разряда при одних и тех же значениях напряжения на катоде. С ростом индукции магнитного поля (до 0,04 Тл) при низких значениях давления мощность разряда сначала резко возрастает, затем замедляется, и при значении индукции магнитного поля 0,08 Тл становится максимальной [3].

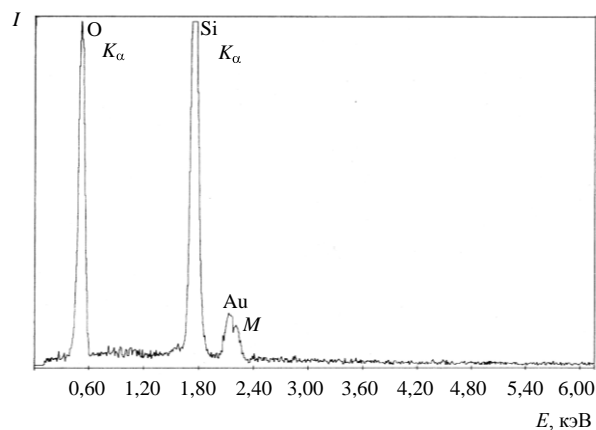
Изучение морфологии поверхности и спектральный анализ нанесенных наноразмерных пленок проведены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phillips XL30.

Анализ поверхности нанесенных покрытий осуществлен на СЭМ с помощью твердотельного низковакуумного детектора отраженных электронов (GSE-детектора) и детектора вторичных электронов (SE-детектора) при давлении в камере с образцом 120 Па, ускоряющем напряжении электронной пушки — 15 кВ. Исследуемая площадь образца 1,8×2,4 мкм увеличена в 50000 раз. Полученное изображение поверхности позволяет заключить, что в пленке TiO_x отсутствуют вкрапления и кристаллиты размером более 15 нм.

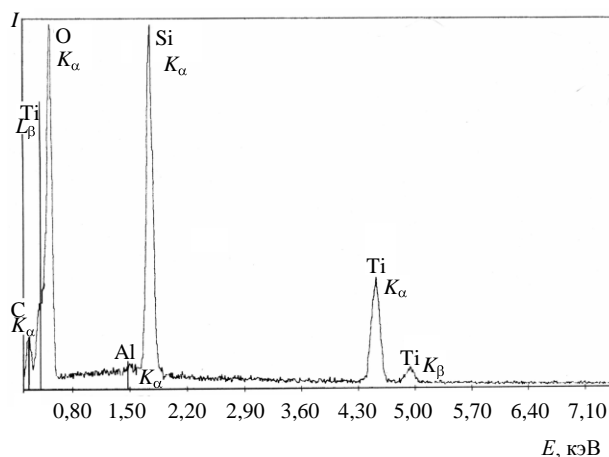
Рентгеноспектральный анализ образцов проведен следующим образом. Сначала изучили состав кварцевой подложки, на которую впоследствии наносили пленки. Затем провели рентгеноспектральный анализ подложек с нанесенным покрытием для различных значений ускоряющего напряжения на катоде электронной пушки СЭМ. Характеристическое излучение от образца регистрируется энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения (EDS-детектором). Разрешающая способность EDS-детектора 128 эВ.

Чтобы определить чистоту кварцевых подложек, на которые наносились тонкие пленки, провели их рентгеноспектральный анализ. Для увеличения точности измерений на поверхность подложки напыляли тонкий слой золота, а измерения осуществляли при высоком вакууме (10⁻³ Па). На рис. 1, а представлен спектр характеристического рентгеновского излучения (K_α) кварцевой подложки при напряжении на катоде электронной пушки 10 кВ. В спектре подложки зарегистрированы линии, обусловленные наличием кислорода, кремния и золота. Интенсивность линий характеристического

излучения отражает количественное соотношение элементов при учете коэффициента поглощения электронов веществом и выхода флюоресценции.



а



б

Рис. 1. Спектр характеристического излучения при ускоряющем напряжении на катоде электронной пушки 10 кВ:

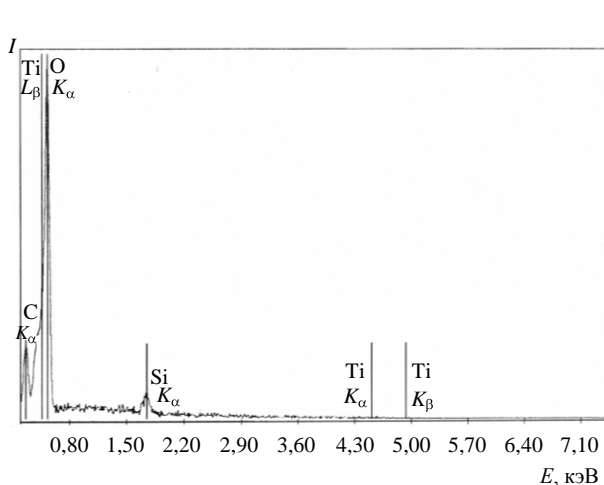
а — кварцевой подложки марки КВ; б — пленки TiO_x на кварцевой подложке (первый образец)

Спектры характеристического излучения первого образца, зарегистрированные при низком вакууме (120 Па), без напыления проводящего слоя при трех значениях напряжения на катоде электронной пушки — 15, 10 и 5 кВ. При напряжении 15 и 10 кВ спектры характеристического излучения однотипны, энергодисперсионный детектор регистрирует характеристическое излучение от пяти элементов (см. рис. 1, б): Ti (K_β = 4,9 кэВ, K_α = 4,5 кэВ и L_β = 0,4 кэВ); Si (K_α = 1,7 кэВ); Al (K_α = 1,5 кэВ); O (K_α = 0,5 кэВ); C (K_α = 0,3 кэВ). Толщина покрытия, определенная спектрофотометрическим способом, составила 212±2 нм [4]. Технологические условия осаждения первого образца следующие: ток разряда 5,3 А, давление в вакуумной камере в процессе нанесения 0,27 Па, напряжение разряда 471 В, температура нагрева подложек 240 °С, время нанесения покрытия 10 мин, расстояние от поверхности мишени магне-

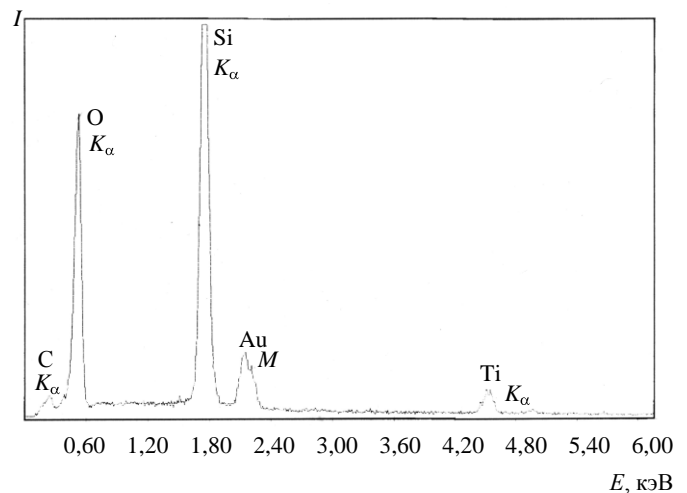
трона до подложки 8 см, соотношение газов аргона и кислорода в вакуумной камере в процессе нанесения 6,5/1. При уменьшении ускоряющего напряжения электронов до 5 кВ (рис. 2, а) практически до нуля уменьшается интенсивность K_{α} линии кремния, совсем отсутствует K_{α} линии титана. Отсутствие генерации K -серии в атомах титана объясняется низким уровнем энергии электронов. В спектре присутствует L_{β} линии титана, поскольку энергия фотонов L_{β} линии поглощения низка и составляет 0,4 кэВ. Очень низкая интенсивность K_{α} линии кремния обусловлена уменьшением глубины генерации рентгеновского излучения (глубины, на которой возникает рентгеновское излучение). Поскольку свойства алюминиевой мишени и пленки оксида титана, определяющие длину генерации рентгеновского излучения (плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$, оксидов титана $3,65 \text{ г/см}^3$; средний атомный номер у алюминия 13 и у оксида титана 12,7; критическая энергия ионизации 1,5 кэВ у алюминия и 4,5 кэВ у титана) близки, то мы воспользовались зависимостью глубины области генерации рентгеновского

излучения для K_{α} линии алюминия. При энергии электронов 5 кВ глубина генерации рентгеновского излучения для K_{α} линии алюминия составляет порядка 200 нм [5]. Предполагается, что глубина генерации рентгеновского излучения в пленке оксидов титана при ускоряющем напряжении на катоде электронной пушки 5 кВ близка к ее толщине и составляет около 200 нм и практически не захватывает подложку, так как K_{α} линии кремния практически не наблюдается (см. рис. 2, а).

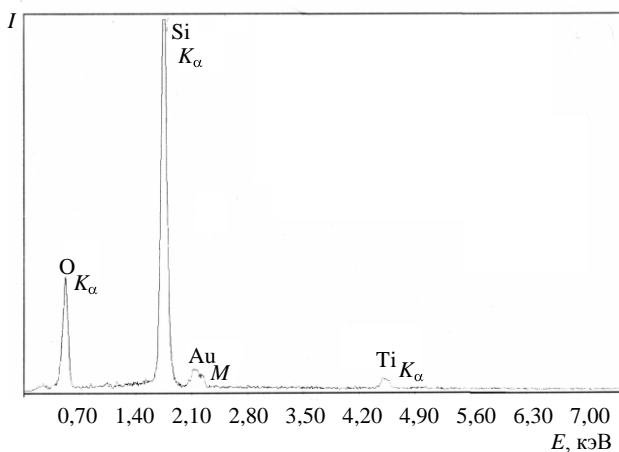
На рис. 2, б представлен спектр характеристического рентгеновского излучения второго образца при напряжении на катоде электронной пушки 15 кВ. Толщина покрытия, определенная спектрофотометрическим методом, составила $66 \pm 2 \text{ нм}$ [4]. Условия нанесения второго образца следующие: ток разряда 7,8 А, давление в вакуумной камере в процессе нанесения 0,33 Па, напряжение разряда 478 В, температура нагрева подложек $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, время нанесения покрытия 12 мин, расстояние от поверхности мишени магнетрона до подложки 20 см, соотношение газов аргона и кислорода в вакуумной камере в процессе нанесения 9/1. Рент-



а



б



в

Рис. 2. Спектр характеристического излучения пленки TiO_x на кварцевой подложке при ускоряющем напряжении на катоде электронной пушки: а — 5 кВ (первый образец); б — 15 кВ (второй образец); в — уменьшение до 10 кВ (второй образец)

геноспектральный анализ проведен при высоком вакууме, давлении 10^{-3} Па, с подпылением на поверхность пленок тонкого слоя золота. Зарегистрировано характеристическое излучение от четырех элементов: титана, кремния, золота и кислорода. При уменьшении ускоряющего напряжения электронов до 10 кВ (см. рис. 2, в) уменьшилась интенсивность K_{α} линии кремния и титана. Последнее связано с уменьшением ускоряющего напряжения электронов.

В подложке не зарегистрировано других химических элементов кроме кремния и кислорода. Так как система откачки объема вакуумной камеры содержит паромасляный диффузионный насос, то в спектре характеристического излучения пленки оксида титана на кварцевой подложке присутствуют следы углерода.

Заключение

Рентгеноспектральные исследования показали, что подложки и пленки, полученные методом магнетронного распыления, не содержат посторонних примесей. В состав пленок оксида титана входят атомы титана и кислорода и незначительная при-

месь атомов алюминия и углерода. Анализ топографии поверхности пленок оксида титана установил их однородность по составу и структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-9750200/4 и ИВФ РТ, проект № 8Г по теме "Разработка технологии плазменного нанесения неоднородных оптических покрытий многоцелевого назначения".

Литература

1. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. — М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. // ИФЖ. 2002. Т. 75. № 5. 170—173.
3. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. // ПФ. 2005. № 6. С. 88—93.
4. Галютдинов А. Р., Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф.: Матер. XIII научно-техническ. конф. с участием зарубежных специалистов "Вакуумная наука и техника". — М., 2006. С. 335—337.
5. Голдштейн Д., Ньюбери Д., Элин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.

Статья поступила в редакцию 3 марта 2007 г.

X-ray spectrum analysis of oxide titanium films obtained by magnetron sputtering

A. R. Galiaoutdinov, R. T. Galiaoutdinov, N. F. Kashapov
Academy "Kazan State Technological University", Kazan, Russia

Oxide titanium films were obtained by low temperature plasma. Surface morphology was analyzed and composite and structure of oxide titanium coatings was investigated by X-ray spectrum analysis on scanning electron microscope.

УДК 537.525.1

Влияние межэлектродного расстояния на накопление H_2O_2 в растворе под действием тлеющего разряда атмосферного давления

Л. А. Кузьмичева, Ю. В. Титова, А. И. Максимов
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

М. Г. Дыдыкин

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

При исследовании накопления пероксида водорода в растворе инертного электролита под действием тлеющего разряда атмосферного давления выяснено, что выход H_2O_2