

На правах рукописи

Юрьев Юрий Николаевич

**Свойства тонких плёнок оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и аморфного углерода (а-С),  
осаждённых с помощью дуальной магнетронной распылительной системы**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Кривобоков Валерий Павлович**  
заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мейснер Людмила Леонидовна**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Институт физики прочности и материаловедения  
СО РАН, главный научный сотрудник  
лаборатории материаловедения сплавов с памятью  
формы

**Емлин Даниил Рафаилович**  
кандидат технических наук, Институт  
электрофизики УрО РАН, старший научный  
сотрудник лаборатории пучков частиц

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования **Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва**

Защита диссертации состоится «29» июня 2016 года в 16 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Савиных, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53 и на сайте диссертационного совета Д 212.269.02 <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан: «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.269.02  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



Коровкин М. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Модифицирующие и функциональные покрытия широко известны и активно используются практически во всех отраслях науки и техники. Несмотря на это, технологии и оборудование для их осаждения нуждаются в совершенствовании.

Видимо, можно утверждать, что одним из наиболее распространённых методов получения тонкоплёночных покрытий является вакуумное осаждение из плазмы магнетронного разряда. Впервые оно было подробно описано в 1974 году, а в настоящее время является безусловным лидером по количеству вариантов исполнения и областей применения.

Сущность метода состоит в организации аномального тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитом полях. Это обстоятельство позволяет удерживать плазму, частицы которой ускоряются в электрическом поле и распыляют мишень. Распылённые атомы осаждаются на подложке, образуя качественные тонкие плёнки. Метод характеризуется высокой производительностью и энергетической эффективностью.

Наиболее изученной областью применения магнетронных распылительных систем (МРС) является осаждение металлических покрытий. Технологические возможности подобных устройств сейчас вполне понятны. Но здесь есть как минимум два вопроса, которые представляют интерес для науки: высокоскоростное осаждение качественных покрытий значительной толщины (от 10 до 300 мкм) и получение тонких и сверхтонких (менее 5 нм) плёнок.

Осаждение покрытий из химических соединений обычно связано с распылением в среде, содержащей какой-либо реакционный газ: кислород, азот, ацетилен и др. Такой способ осаждения позволяет получать оксиды, нитриды, карбиды, но его применение приводит к появлению целого ряда трудностей: нежелательное окисление мишени, электрические пробой, проблемы «исчезающего анода» и т.д. Эти явления значительно влияют на стабильность рабочих параметров МРС и свойства получаемых покрытий. Подобные трудности частично устраняются конструктивными улучшениями МРС, подбором параметров источника питания и т.д.

В процессе совершенствования технологических установок было найдено два важных технических решения, которые позволили минимизировать значение этих факторов: применение импульсных источников питания (с частотой от 1-100 кГц и 13,56 МГц) и создание дуальных систем, представляющих собой комбинацию из двух МРС, изолированных друг от друга и работающих от переменного напряжения. Здесь первая система, находящаяся под отрицательным потенциалом, выполняет функцию катода, а

вторая – анода. Этим магнетрон избавляется от проблемы «исчезающего анода» и одновременно нейтрализует на себе избыточный положительный заряд, накопленный в процессе распыления. При смене полярности напряжения катоды как бы меняются ролями.

Дуальная МРС является технологически удобным, простым и относительно дешёвым источником плазмы. Она позволяет значительно повысить производительность, сократить расходы на оборудование (в частности, их источники питания сопоставимы по стоимости с источниками для классических систем) и обслуживание. Кроме того, изменяя конфигурацию магнитного поля в дуальной МРС, можно увеличивать или уменьшать влияние потоков ионов на растущую плёнку и этим контролировать её свойства, что делает процесс осаждения более стабильным и технологичным.

В настоящее время одними из самых востребованных покрытий, полученных с помощью распыления в среде реакционного газа, являются плёнки оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), которые нашли широкое применение в оптике, медицине, экологии и т.д. Помимо хороших оптических характеристик они обладают высокой фотокаталитической активностью, мерой которой является коэффициент  $\Delta ABS$ .

**Примечание.** В данной работе под фотокаталитической активностью понимается способность тонкой плёнки удалять со своей поверхности органические загрязнения путем разложения их на простые компоненты (воду, углекислый газ и т.д.) [1,2].

Изменяя соотношение концентраций  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , давление, поток ионов, воздействующий на растущую плёнку, можно управлять их свойствами, что позволяет получать покрытия с заданными характеристиками (фазовый состав, коэффициенты преломления и пропускания и т.д.).

Другим типом покрытий, привлекающим внимание, являются плёнки на основе углерода типа а-С, полученные при распылении графитовой мишени. Они обладают рядом интересных свойств: электрическим сопротивлением в диапазоне от единиц Ом до единиц МОм, низким коэффициентом трения, высокой твёрдостью, значительной химической инертностью и т.д. Это позволяет использовать их при изготовлении инструмента, пар трения качения, в оптике, медицине (в качестве покрытия для искусственных суставов) и т.д.

Характеристики углеродных плёнок а-С также зависят от режимов осаждения и ими можно управлять, например, увеличивать или уменьшать твёрдость, коэффициент трения и т.д. Очень перспективным в этом смысле выглядит использование магнитных полей разных конфигураций: зеркальной и замкнутой. В первом случае магнитные системы обоих магнетронов в составе дуальной МРС идентичны, а во втором имеют противоположную полярность, образуя дополнительную магнитную ловушку. Изменяя конфигурацию

магнитного поля, можно изменять степень ионного воздействия на растущую плёнку и, следовательно, управлять её свойствами.

Поэтому осаждение покрытий на основе  $\text{TiO}_2$  и а-С с высокой производительностью и хорошими функциональными характеристиками представляет собой весьма актуальную задачу, результаты которой могут быть использованы в промышленности.

### **Степень разработанности темы**

В настоящее время магнетронное осаждение достаточно широко применяется для получения тонких плёнок с высокими функциональными характеристиками. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о взаимосвязи некоторых их свойств, в частности фотокаталитической активности оксида титана и механических характеристик аморфного углерода с конфигурацией магнитного поля магнетрона. В данной работе мы рассмотрели влияние, оказываемое конфигурацией магнитного поля дуальной МРС на свойства тонкоплёночных покрытий  $\text{TiO}_2$  и а-С.

Таким образом, **цель работы** состоит в получении и изучении свойств покрытий из оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) и аморфного углерода (а-С) с высокими функциональными характеристиками с помощью дуальной МРС.

Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

- изучить влияние потока кислорода и формы магнитного поля на оптические свойства и фотокаталитическую активность плёнок оксида титана;
- исследовать влияние характеристик магнитного поля на режимы осаждения и свойства плёнок а-С;
- оценить технологические возможности дуальных МРС и разработать катодные узлы и сопутствующее оборудование для использования в промышленном производстве.

### **Научная новизна**

1. Исследованы дуальные МРС с зеркальной и замкнутой конфигурациями магнитных полей. Выявлено, что наличие дополнительной магнитной ловушки между магнетронами приводит к сужению области стабильных режимов работы дуальной МРС, при этом характер зависимости рабочих параметров при изменении потока кислорода остаётся неизменным.

2. Показана возможность управления свойствами плёнок оксида титана не только с помощью потока реактивного газа, но и путём изменения конфигурации магнитного поля дуальной МРС. Определены конструкция и режимы осаждения, при которых покрытия обладают высокими фотокаталитическими и оптическими свойствами.

3. Установлено, что с помощью дуальной МРС можно получать плёнки а-С с широким диапазоном свойств. Их твёрдость может достигать 20 ГПа, а

коэффициент трения – 0,006. При этом полученные покрытия имеют хорошую адгезию и устойчивость к истиранию. Изменяя степень ионного воздействия, можно уменьшать коэффициент трения плёнок при незначительном уменьшении твёрдости.

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении данных о влиянии конфигурации магнитного поля на фотокаталитические свойства тонких плёнок оксида титана и механические свойства плёнок аморфного углерода.

### **Практическая значимость работы**

1. Создана технология осаждения покрытий  $\text{TiO}_2$  с хорошими оптическими ( $T_{\text{инт}} > 75\%$ ,  $n=2.4$ ) и фотокаталитическими свойствами ( $\Delta ABS = 0,011$ ).
2. Создана технология осаждения плёнок а-С, обладающих высокой твёрдостью (20 ГПа), малым коэффициентом трения ( $< 0,01$ ), а также значительной адгезией ( $> 10\text{Н}$ ).
3. Разработаны и успешно внедрены на предприятии «Argor-Aljba SA» (Швейцария) дуальные МРС и сопутствующее оборудование для осаждения плёнок а-С.

### **Методология и методы исследований**

В данной работе были использованы хорошо апробированные методики исследования свойств (твёрдости, коэффициента трения, фазового состава, оптических характеристик и т.д.) тонких плёнок. Все измерения выполнены в сертифицированных центрах на современном оборудовании, внесённом в Государственный реестр измерительных приборов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Конфигурация магнитной системы дуальной МРС оказывает заметное влияние на морфологию и фотокаталитические свойства плёнок оксида титана. Наибольшим коэффициентом фотокаталитической активности  $\Delta ABS$  обладают покрытия, полученные с использованием зеркального магнитного поля. Это связано с тем, что они имеют более развитую поверхность. Им свойственна смесь фаз рутила и анатаза.

2. Покрытия оксида титана, полученные с помощью дуальной МРС, обладают более высокими оптическими свойствами, чем осажденные другими методами. Использование замкнутой конфигурации магнитной системы приводит к повышению коэффициента преломления плёнок с 2,2 до 2,4 по сравнению с зеркальной.

3. Дуальные МРС позволяют осаждать плёнки а-С с относительно высокой твёрдостью (около 20 ГПа), хорошими адгезионными свойствами и низким коэффициентом трения (до 0,006). Их характеристиками можно управлять, изменяя конфигурацию магнитного поля и давление рабочего газа.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается их непротиворечивым характером, внутренним единством, взаимной согласованностью, использованием современной измерительной аппаратуры, а также надежных методов статистической обработки результатов измерений.

На основе материалов, изложенных в диссертации, был разработан и успешно внедрён в условиях реального промышленного производства комплект дуальных МРС, функциональные характеристики которых подтвердили корректность результатов, достигнутых в процессе подготовки диссертационной работы.

Достоверность выводов и защищаемых положений основана на их строгом соответствии полученным результатам, тщательной проверке, сравнении с данными других авторов.

### **Апробация результатов работы**

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на научных семинарах кафедры экспериментальной физики ТПУ и следующих конференциях:

- X Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение в технологиях», Томск, 2007 г.;
- III Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы, Томск, 2012 г.;
- VII Международном форуме по стратегическим технологиям «IFOST 2012», Томск, 2012 г.;
- XI Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение», Томск, 2013 г.;
- IV Республиканской научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань, 2013 г.;
- IV Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, Томск, 2014 г.;
- III Международной научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, 2014 г.;
- VI Всероссийской научно-практической конференции «Современные наукоёмкие инновационные технологии», Самара, 2014 г.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 32 работы, в том числе 22 статьи в рецензируемых изданиях, получен 1 патент на изобретение.

**Вклад автора** состоит в следующем:

- разработал технологию осаждения тонких плёнок оксида титана с высокими оптическими ( $T_{\text{инт}} > 75\%$ ,  $n=2.4$ ) и фотокаталитическими ( $\Delta ABS = 0.011$ ) свойствами, а также покрытий на основе а-С; провёл их экспериментальные исследования и испытания;
- внёс определяющий вклад в создание дуальных магнетронных источников плазмы и плазменных установок на их основе, использованных в данной работе;
- создал работоспособные дуальные МРС и сопутствующее оборудование для осаждения плёнок а-С и внедрил их вместе с технологиями в условиях промышленного производства на предприятии «Argor-Aljba SA» (Швейцария).

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и приложений. Она изложена на 134 страницах, содержит 58 рисунков, 9 таблиц, 1 приложение и список цитируемой литературы из 173 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** проведен обзор литературы по теме работы. Приведены основные сведения о современном состоянии исследований в области осаждения пленок  $TiO_2$  и а-С с помощью плазмы магнетронного разряда. На базе анализа этой информации определены пути дальнейших теоретических и практических изысканий.

**Во второй главе** кратко описано экспериментальное и аналитическое оборудование, а также методики изучения свойств покрытий, использованные в данной работе.

**Третья глава** посвящена изучению параметров осаждения, а также фотокаталитических и оптических свойств  $TiO_2$ .

Вначале приводятся данные об измерениях режимов работы дуальной МРС при распылении титановой мишени в смеси рабочих газов: аргона и кислорода. Производится сравнение результатов для двух конфигураций магнитных систем магнетронов: «зеркальной» и «замкнутой».

Был измерен гистерезис параметров разряда в зависимости от потока кислорода. Он показан на рис. 1. Измерения производились при постоянном потоке аргона в системе напуска. Источники питания дуальной МРС работал в режиме ограничения мощности на уровне 5 кВт, напряжение и ток не ограничивались, рабочая частота следования импульсов 66 кГц.

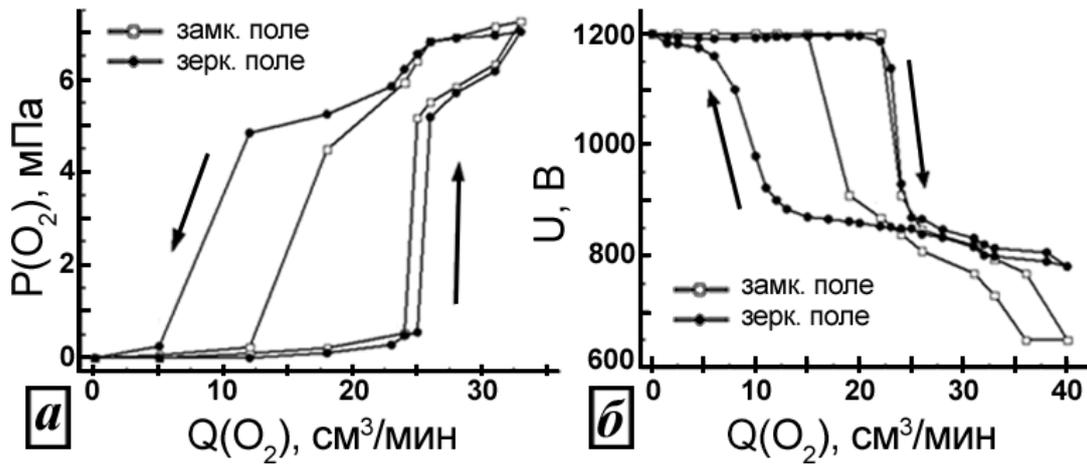


Рис. 1. Гистерезис разряда МРС с замкнутым и зеркальным полями при реактивном распылении Ti: а) гистерезис парциального давления кислорода, б) гистерезис напряжения.

Из приведенных результатов следует, что для дуальных МРС, так же как и для планарных, характерно явление гистерезиса. Т.е. существует некоторая критическая величина потока кислорода, при которой происходит довольно резкий переход от чистой мишени к окисленной. В нашем случае он приблизительно равен потоку аргону. При этом дуальная МРС в случае зеркального поля обеспечивает более высокие напряжения разряда при тех же значениях потока кислорода. Это, видимо, означает, что слой окисла на поверхности мишени в данном случае тоньше или площадь поверхности мишени, покрытой окислом, меньше.

Надо также отметить, что на обратной ветви гистерезиса (при уменьшении потока кислорода) МРС с зеркальным полем имеет более плавный переход к очищенной мишени, чем зеркальная конструкция. В каждой точке кривой параметры разряда были стабильны в течение долгого времени, что связано с равенством скорости распыления окисла с поверхности мишени и

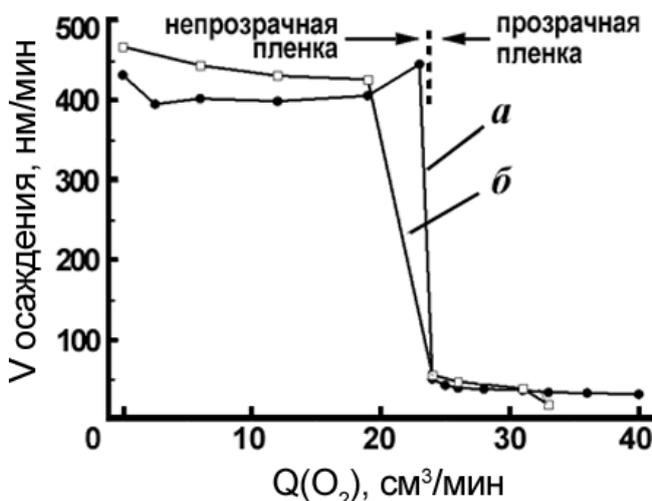


Рис. 2. Скорости осаждения  $\text{TiO}_2$  дуальными МРС с замкнутым (а) и зеркальным (б) магнитным полем в зависимости от потока кислорода.

скорости его образования. Это свойство разряда можно использовать для поддержания более высокой скорости осаждения и улучшения стехиометрии пленок.

Исследование зависимости скорости осаждения  $\text{TiO}_2$  от потока кислорода показали отсутствие разницы между «зеркальной» и «замкнутой»

конфигурациями магнитного поля дуальной МРС (см. рис. 2).

Как видно из рис. 2, до достижения потоком кислорода значения, близкого к потоку аргона, скорость осаждения высока. Идет распыление чистого металла, и значительная часть кислорода поглощается металлической пленкой, образовавшейся на арматуре и стенках рабочей камеры. При этих режимах происходит напыление непрозрачного металлического покрытия. Затем происходит резкий спад, связанный с переходом мишени в окисленное состояние. В дальнейшем скорость роста пленки практически не зависит от расхода кислорода и составляет 40-50 нм/минуту, что в 2-4 раза больше типичных скоростей осаждения оксида титана при использовании магнетрона на постоянном токе и более чем в 10 раз больше скоростей осаждения, которые обеспечивает высокочастотная МРС.

Далее мы исследовали влияние парциального давления кислорода на фотокаталитические свойства пленок оксида титана. В качестве образцов были использованы покрытия толщиной 250 нм как наиболее прозрачные в видимом диапазоне. Так как определение фазового состава магнетронных покрытий, зачастую имеющих аморфную структуру и небольшую толщину, является

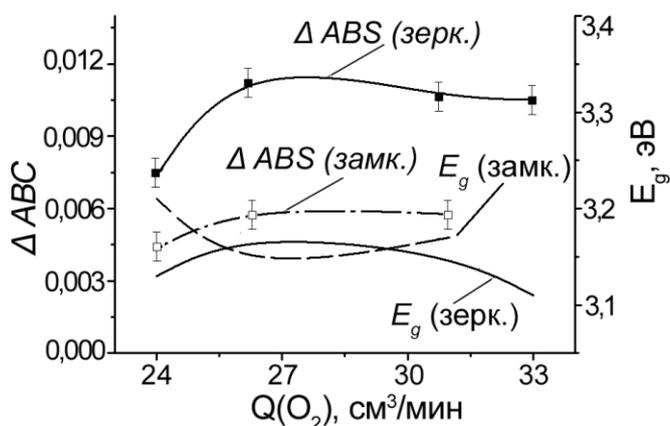


Рис. 3. Влияние потока кислорода на ширину запрещенной зоны  $TiO_2$  и его фотокаталитическую активность:  $\Delta ABS$ (зерк.) – фотокаталитическая активность для зеркальной конфигурации,  $\Delta ABS$ (замкн.) – фотокаталитическая активность для замкнутой конфигурации,  $E_g$ (зерк.) – оптическая ширина запрещенной зоны для зеркальной конфигурации,  $E_g$ (замкн.) – оптическая ширина запрещенной зоны для замкнутой конфигурации.

довольно сложной и трудоемкой задачей, часто применяется метод вычисления оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Основываясь на этих вычислениях, можно предполагать о преобладающем количестве той или иной фазы в пленках оксида титана. Результаты расчетов  $E_g$  и измерений  $\Delta ABS$  представлены на рис. 3. В данном случае  $\Delta ABS$  определяется формулой [3]:

$$\Delta ABS = \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right),$$

где  $T_0$  – коэффициент пропускания загрязненной плёнки до облучения ультрафиолетовым светом, а  $T_1$  – пропускание плёнки после облучения.

Поток кислорода оказывает значительное влияние на фотокаталитическую активность и фазовый состав

пленок диоксида титана. Так как он достаточно большой во всем диапазоне исследуемых режимов осаждения пленок, то преобладания фазы рутила нет ни в одном образце. По значениям ширины запрещенной зоны можно сделать вывод о том, что образцы, полученные в диапазоне расхода кислорода 24-33 ст. см<sup>3</sup>/мин, представляют собой либо смесь фаз рутила и анатаза, либо преимущественно анатаз. Эти результаты хорошо согласуются с работами других авторов.

Исследования структуры пленок, а также морфологии поверхности показали зависимость от конфигурации магнитного поля. На рис. 4 приведены фотографии поперечного сечения плёнок оксида титана, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

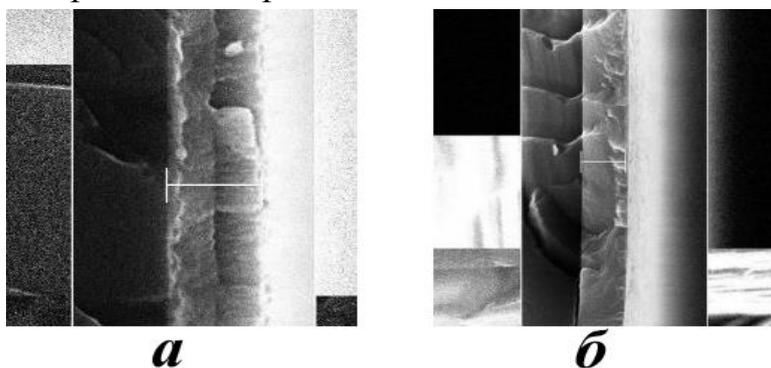
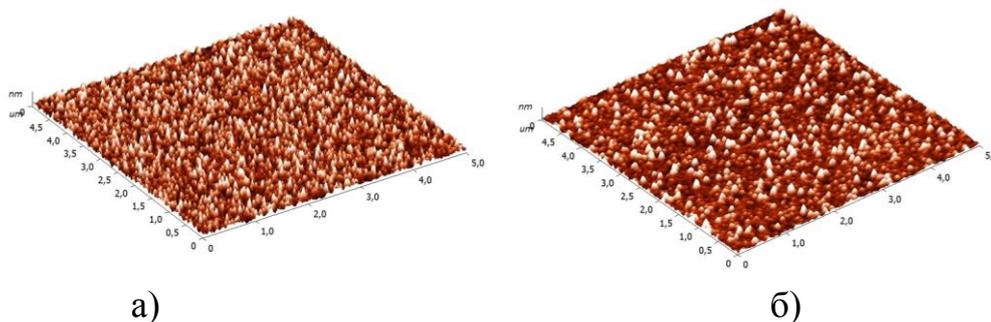


Рис. 4. Фотография слома пленок оксида титана: а – зеркальная конфигурация магнитного поля, б – замкнутая конфигурация магнитного поля.

Как видно на фотографиях, конфигурация магнитного поля оказывает значительное влияние на структуру плёнок оксида титана. Так плёнки, осажденные с использованием зеркального магнитного поля, имеют столбчатую структуру. Это увеличивает количество радикалов, выходящих изнутри покрытия на его поверхность, что увеличивает фотокаталитическую активность. Использование замкнутой конфигурации приводит к уплотнению покрытия вследствие дополнительной бомбардировки плёнки ионами рабочего газа, что снижает выход радикалов и уменьшает фотокаталитическую активность.

На рис. 5. показаны фотографии поверхности плёнок оксида титана, полученные с помощью атомно-силового микроскопа.

На рисунке видно, что покрытия, полученные с помощью зеркальной конфигурации магнитного поля, имеют более развитую структуру. Шероховатость покрытия составляет в среднем  $R_a = 7,04$  нм. Использование замкнутой конфигурации магнитного поля способствует сглаживанию поверхности и уменьшению шероховатости до  $R_a = 3,09$  нм.



а)

б)

Рис. 5. Фотографии поверхности плёнок оксида титана, полученные с помощью атомно-силового микроскопа: а – зеркальная конфигурация магнитного поля, б – замкнутая конфигурация магнитного поля.

Фазовый состав пленок оксида титана определялся с помощью метода рентгенофазного анализа. Результаты измерений представлены на рис. 6.

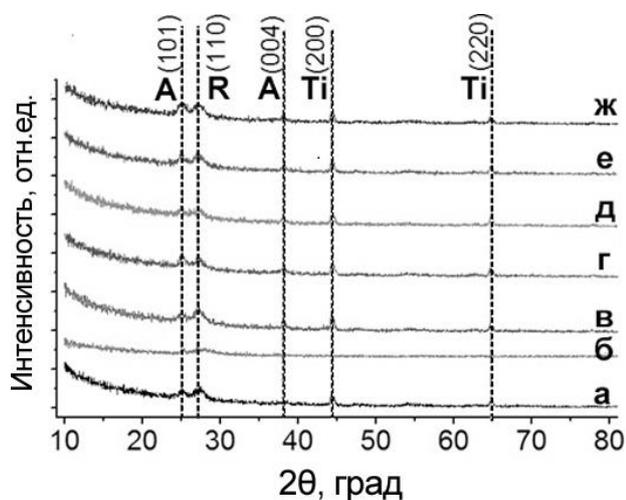


Рис. 6. Рентгенограммы пленок оксида титана: а- в – замкнутое магнитное поле, е-ж – зеркальное поле, А – анатаз, R – рутил

и активность растет. В пленках, полученных в дуальной МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля, по мере увеличения расхода кислорода растет концентрация фазы анатаза (004), что приводит к дополнительному усилению фотокаталитической активности.

В целом пленки  $\text{TiO}_2$ , осажденные с помощью дуальной МРС, обладают более высокой (по нашим оценкам до 40%) фотокаталитической активностью по сравнению с другими методами.

Далее были исследованы оптические свойства оксида титана. Мы оценили влияние различных факторов, таких как поток кислорода и конфигурация магнитного поля, на коэффициент пропускания и коэффициент преломления. Для этого были изготовлены образцы покрытий толщиной 50 нм на подложках в виде предметного стекла размером 15x60 мм и толщиной 1,2 мм (для измерения коэффициента пропускания  $T$ ), а также из кремния (для измерения коэффициентов поглощения  $k$  и преломления  $n$ ). Подложки первого

Исследование фазового состава покрытий оксида титана подтверждает результаты, показанные на рис. 3. Видно, что пленки представляют собой смесь различных фаз в аморфной матрице. При низких концентрациях кислорода в пленках преобладает фаза рутила (110) и фотокаталитическая активность их не очень высока. С ростом концентрации кислорода происходит увеличение доли фазы анатаза (101) и

вида взяты с учётом того, что стекло является основным материалом, на которое производят осаждение низкоэмиссионных покрытий. Однако провести измерения коэффициента преломления на стекле весьма трудно из-за близких

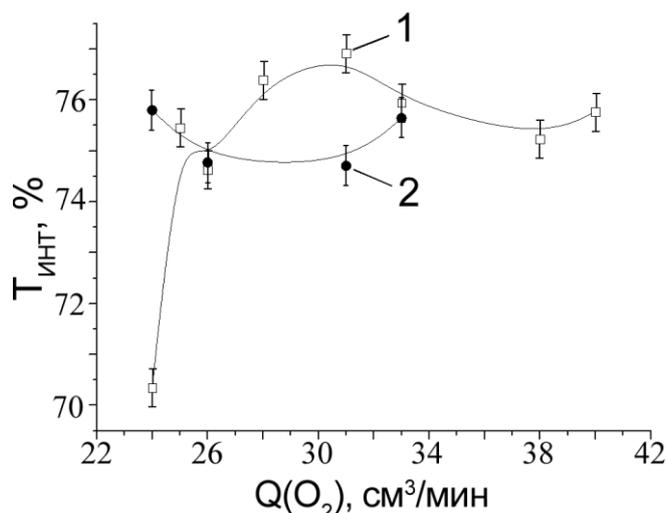


Рис. 7. Зависимость интегрального коэффициента пропускания от потока кислорода: 1 – зеркальное поле, 2 – замкнутое

значений коэффициентов преломления пленки и подложки. Поэтому одновременно с ним в рабочую камеру помещались подложки из монокристаллического Si. Осаждение производилось при постоянном потоке аргона ( $12 \text{ ст. см}^3/мин$ ) и различных потоках кислорода ( $24-40 \text{ ст. см}^3/мин$ ). Толщина плёнки ( $50 \text{ нм}$ ) была выбрана для удобства сравнения с результатами других авторов и, в принципе, является типичной для

подобного рода покрытий. Контролировалась она с помощью кварцевого измерителя толщины «Микрон-5».

Спектры пропускания пленок оксида титана были измерены на спектрофотометре СФ-2000. Зависимость интегрального коэффициента пропускания в видимом диапазоне ( $380-780 \text{ нм}$ ) длин волн от величины потока кислорода в камеру показана на рис. 7.

Его изменение с ростом расхода кислорода происходит нелинейно и неодинаково для зеркальной и замкнутой конфигурации магнитных полей. В случае зеркального поля максимальные значения пропускания наблюдаются в интервале  $28-32 \text{ ст. см}^3/мин$ , тогда как для замкнутого поля практически в этой же области имеют место минимумы.

Это связано с тем, что конфигурация магнитного поля оказывает влияние на условия образования пленок: фазовый состав, количество дефектов, плотность упаковки и т.д., а также из-за наличия в замкнутой области большего количества ионов кислорода, которые дополнительно окисляют растущую пленку. Таким образом, кривая для замкнутого поля оказывается сдвинутой влево относительно кривой для зеркального поля.

Для оценки состава тонких пленок был использован метод определения оптической ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых плёнок определяется из соотношения энергий края оптического поглощения и падающих фотонов.

Таким образом, для каждого спектра пропускания, полученного в зависимости от потока кислорода и конфигурации магнитного поля, можно определить оптическую ширину запрещенной зоны, которая способна дать примерную оценку фазового состава пленки.

Результаты вычислений  $E_g$  в зависимости от потока кислорода и конфигурации магнитного поля представлены на рис. 8.

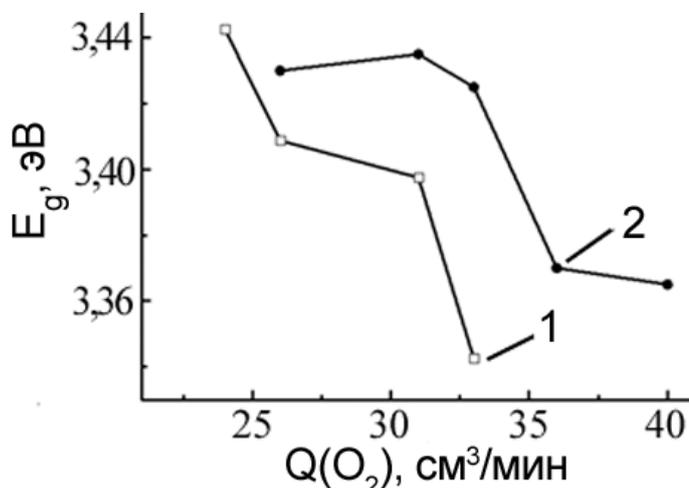


Рис. 8. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок TiO<sub>2</sub> от потока кислорода: 1 – замкнутое поле, 2 – зеркальное поле.

Как видно из рис. 8, характер изменения её ширины в зависимости от потока кислорода идентичен для обеих конфигураций магнитного поля.  $E_g$  уменьшается с его ростом. Максимальные значения  $E_g$ , характерные для пленок, полученных при небольших потоках кислорода, указывают на наличие в них преимущественно фазы анатаза. При увеличении потока значение оптической ширины запрещенной зоны уменьшается, что означает уменьшение доли анатаза и возрастание содержания рутила. Значения  $E_g$  для зеркального поля немного выше, чем для замкнутого, что может быть следствием не только различий в фазовом составе, но и в структуре пленок, из-за разной интенсивности ионного воздействия.

Для оценки просветляющей способности пленок TiO<sub>2</sub>, полученных с помощью МРС с зеркальной и замкнутой магнитными системами, мы измерили их коэффициенты преломления в зависимости от величины потока кислорода.

Измерения производились с помощью эллипсометра на длине волны  $\lambda=632,8$  нм. Это было сделано для того, чтобы иметь возможность сравнить

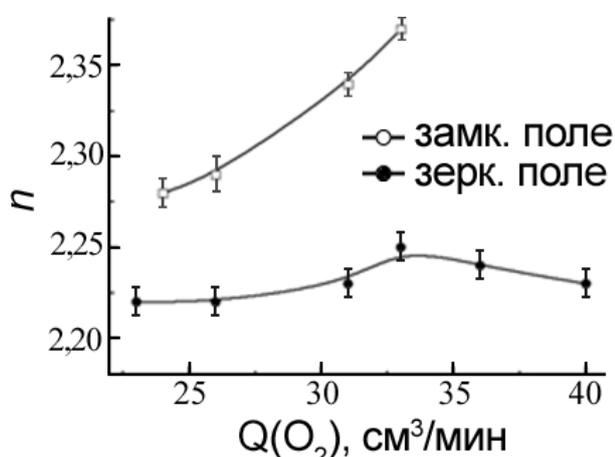


Рис. 9. Зависимость коэффициента преломления для различных конструкций МРС.

полученные результаты с работами других авторов, т.к. данная длина волны является типичной для подобного рода исследований.

Результаты измерений представлены на рис. 9. Из графика видно, что в случае зеркального поля с увеличением потока кислорода коэффициент преломления растет, достигая максимума при 30-35 ст. см<sup>3</sup>/мин.

Результаты измерений представлены на рис. 9.

Из графика видно, что в случае зеркального поля с увеличением потока кислорода коэффициент преломления растет, достигая максимума при 30-35 ст. см<sup>3</sup>/мин.

Далее он незначительно снижается. Видимо, это связано с изменением фазового состава полученных покрытий. Оптимальное соотношение рутила и анатаза достигается при потоке  $32 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Для замкнутой конфигурации магнитной системы с ростом потока кислорода, вплоть до  $32 \text{ см}^3/\text{мин}$ , коэффициент преломления растет. При более высоких его значениях нам не удалось получить образцы покрытий из-за нестабильности разряда.

Большое различие коэффициентов преломления для замкнутой и зеркальной систем объясняется разной степенью влияния фактора ионного воздействия на растущую пленку. В частности, система с замкнутым магнитным полем, направляя в сторону подложки большее количество ионов, обеспечивает более интенсивную бомбардировку растущей пленки. Это может приводить как к изменению кристаллической структуры и стехиометрии, так и к изменению размеров зёрен и количества дефектов.

**В четвертой главе** приведено исследование свойств пленок углерода (а-С), осажденных с помощью дуальной МРС.

На первом этапе была исследована зависимость скорости осаждения покрытий от давления в рабочей камере для «зеркальной» и «замкнутой» конфигураций магнитного поля.

Для этого мы изготовили пленки толщиной  $1 \text{ мкм}$  на подложках из полированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Выбор этого материала был обусловлен его широким применением в различных отраслях промышленности. Остаточное давление в рабочей камере перед осаждением составляло не более  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . После достижения этого давления производилась чистка подложки ионным пучком при  $P = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ ,  $U = 2500 \text{ В}$ ,  $I = 0,25 \text{ А}$  в течение 10 минут. Все операции выполнялись в одном технологическом цикле

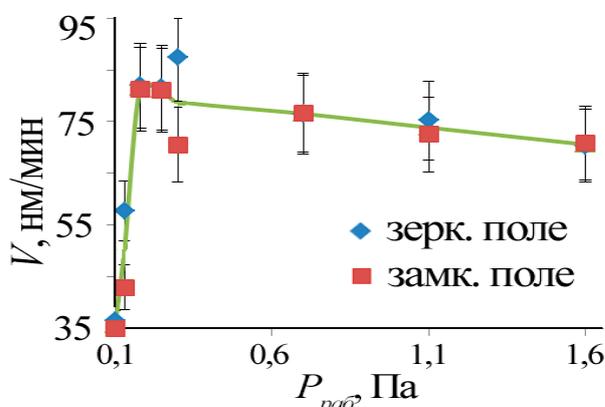


Рис. 10. Зависимость скорости осаждения углеродных покрытий от рабочего давления для зеркальной и замкнутой конфигураций магнитных полей.

без извлечения образца из вакуумной камеры. Более подробное описание технологической установки дано в главе 2.

Осаждение пленок происходило с помощью дуальной МРС с двумя конфигурациями магнитных полей – зеркальной и замкнутой. Распыление графитовых мишеней марки

МПП-6, как наиболее часто применяемой для получения АПП, происходило при различных давлениях аргона. Максимальная мощность источника питания составляла 5 кВт.

Результаты измерений представлены на рис. 10.

Скорость практически не зависит от конфигурации магнитной системы дуальной МРС. Это, видимо, связано с тем, что в основном она определяется плотностью потока нейтральных атомов. При увеличении рабочего давления от 0,1 до 0,2 Па происходит рост скорости осаждения, связанный с повышением мощности разряда. При давлении 0,2 Па источник питания выходит в режим ограничения мощности и скорость осаждения стабилизируется. Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что скорость плавно снижается, что связано с уменьшением длины свободного пробега частиц. Это снижение не превышает 10% от её максимального значения.

Таким образом, можно утверждать, что дуальная МРС способна обеспечить относительно высокие скорости осаждения углеродных пленок во всем диапазоне рабочих давлений.

Для оценки свойств полученных пленок были проведены измерения их физических характеристик: твердости, модуля упругости, коэффициента трения, соотношения концентрации  $sp^2$ - и  $sp^3$ -фаз. Также было произведено сравнение свойств покрытий, полученных при различных давлениях в рабочей камере и использовании различных конфигураций магнитных систем дуальной МРС.

На рис. 11 показаны результаты измерений твердости и модуля упругости пленок а-С на подложках из нержавеющей стали по методике, описанной в разделе 2.6.1.

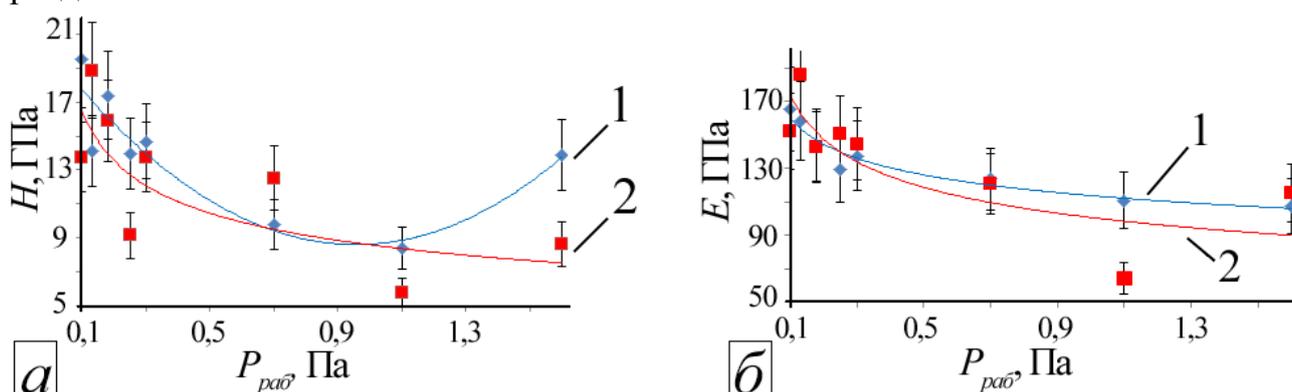


Рис. 11. Зависимость твердости пленок углерода  $H$  (а) и модуля упругости  $E$  (б) пленок углерода от рабочего давления для зеркальной (1) и замкнутой конфигурации магнитного поля.

Твердость  $H$  и модуль упругости  $E$  имеют схожие зависимости, как от рабочего давления, так и от конфигурации магнитной системы. С увеличением

давления в камере Н снижается. Наиболее твердые пленки получаются при минимальном давлении (около 0,1 Па). Вероятно, это обусловлено тем, что содержание  $sp^3$ -фазы в углеродных покрытиях, оказывающей определяющее влияние на твердость, уменьшается с ростом рабочего давления. В свою очередь, это может быть связано с тем, что при более низких давлениях МРС работает в области более высоких рабочих напряжений, что повышает энергию распыляющих частиц. Кроме того, низкая скорость осаждения при относительно небольших давлениях может способствовать более правильному распределению атомов углерода в структуре пленки.

Модуль упругости также уменьшается с ростом давления. Максимальное значение его достигает 19 ГПа при давлении 0,1 Па.

Нужно отметить, что тип конфигурации магнитной системы дуальной МРС незначительно влияет на твердость и модуль упругости пленок углерода. Установлено, что если они получены с помощью зеркального магнитного поля, то обладают более высокой твердостью. Это может быть связано с их плотностью, которая зависит от степени воздействия потока ионов на пленку в процессе ее роста.

Важной характеристикой АПП, способствующей их применению в производстве пар трения-качения, подшипников, искусственных суставов и т.д., является потенциально низкий коэффициент трения. На рис. 12 представлены результаты измерения в зависимости от расстояния, пройденного индентором трибометра по поверхности пленки.

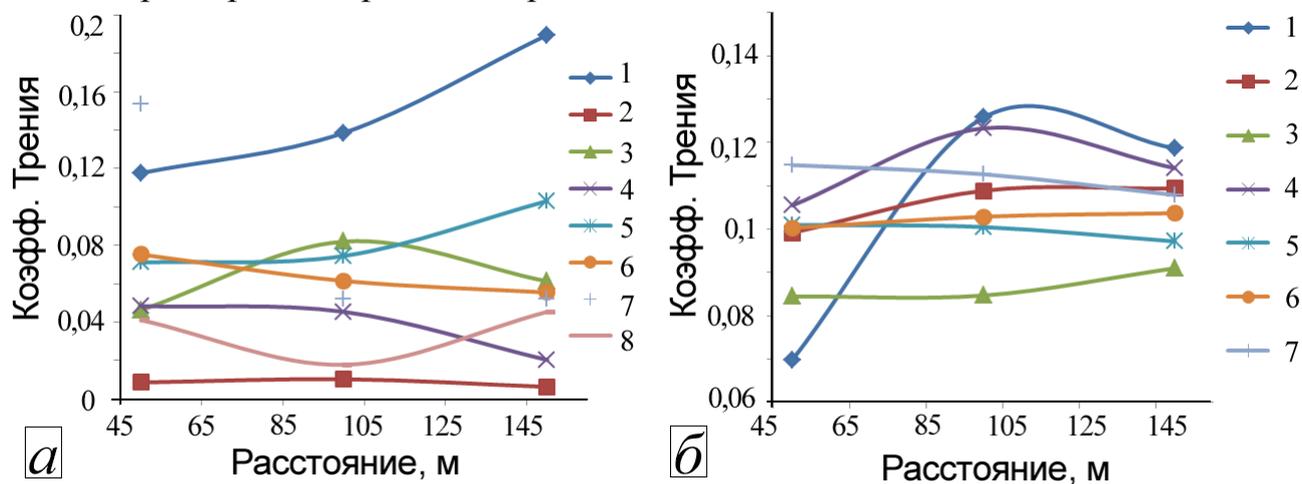


Рис. 12. Результаты трибологических измерений пленок углерода в зависимости от длины пробега индентора: а – замкнутая система, б – зеркальная система (номера образцов увеличиваются с ростом рабочего давления 1 – 0,1 Па ... 7 – 1,6 Па).

Как видно из результатов измерений, все образцы пленок углерода имеют низкий коэффициент трения. Какой-то определенной зависимости в результатах измерения образцов, осажденных при различных давлениях, не выявлено. Значения коэффициента трения во время испытаний практически не

изменяются, что говорит об устойчивости покрытий к истиранию. При этом образцы, осажденные с помощью замкнутой конфигурации магнитного поля, обладают меньшими коэффициентами трения (рис. 12 а). Это может быть результатом более интенсивной бомбардировки поверхности пленки в процессе осаждения, что приводит к более плотной структуре покрытия. Образцы с наименьшим коэффициентом трения (0,0063) были осаждены при использовании дуальной МРС с замкнутым полем.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что пленки углерода, полученные с помощью дуальной МРС, имеют более высокую стойкость к истиранию и минимальный коэффициент трения. Это делает их перспективными для использования в качестве антифрикционных покрытий.

Еще одним немаловажным свойством покрытий такого типа является их адгезия к подложке, измеренная по методу скрэтч-теста.

Результаты (акустическая кривая) и фотография следа от индентора при различных нагрузках показаны на рис. 13. Все образцы показали практически одинаковые результаты. Рассмотрим их более подробно на примере образца № 3, полученного при давлении 0,18 Па).

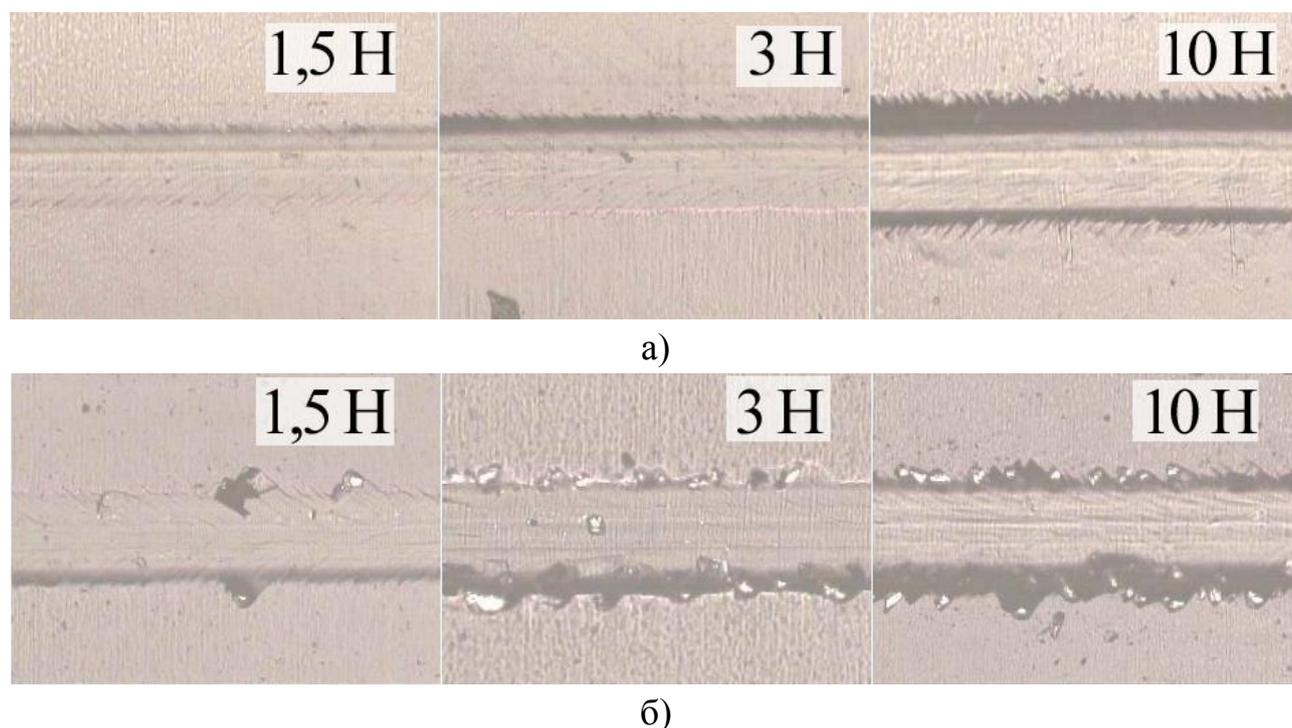


Рис. 13. Результаты скрэтч-теста АПП пленок, полученных с помощью дуальной МРС с замкнутой (а) и зеркальной (б) магнитной системой.

Как видно из характера поведения акустической кривой и фотографий следа индентора, показанных на рис. 13, образцы покрытия обладают хорошей адгезией и не отслаиваются в процессе тестов. Небольшие сколы покрытия наблюдаются у образцов, полученных с помощью зеркального поля. Образцы,

осажденные с помощью дуальной МРС с замкнутым полем, визуально выглядят лучше, что связано с меньшими коэффициентами трения пленок.

Одним из важных параметров, характеризующих качество АПП, является соотношение содержаний  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз. Его можно оценить с помощью рамановской спектроскопии по методике, описанной ниже.

Измерения проводились на комплексе Centaur U HR в широком спектральном диапазоне ( $100 - 2000 \text{ см}^{-1}$ ). Для резонансного возбуждения атомов использовалось лазерное излучение в видимом свете с длиной волны 532 нм.

Методика оценки содержания  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз заключалась в следующем. В первую очередь производился анализ экспериментальных данных путем разложения спектра на две гауссовы компоненты  $I_G$  (graphite) и  $I_D$  (disorder defects), которые находятся в областях  $1530 - 1580 \text{ см}^{-1}$  и  $1340 - 1470 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В результате рамановские спектры для измеренных покрытий приобретали вид, показанный на рис. 14.

Происхождение составляющей спектра  $I_D$  связано с нарушением правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности в структуре покрытия и наличия разного рода дефектов. Далее из полученных

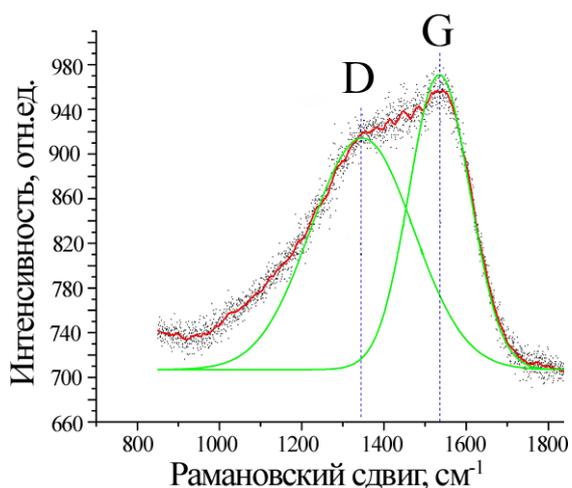


Рис. 14. Пример обработки рамановского спектра АПП с помощью гауссовского распределения.

графиков находились отношения пиковых интенсивностей  $I_D/I_G$ , что в дальнейшем позволило определить размер кристаллитов  $L_a$  и концентрацию  $sp^3$ -связей в покрытиях, по методикам описанным в [4-6].

По результатам обработки спектров были получены концентрации  $sp^3$ -связей, которые показаны в таблице 1.

Таблица 1. Результаты обработки рамановских спектров АПП, полученных с помощью дуальной

МРС.

№	Рраб, Па	Замкнутая система			Зеркальная система		
		$I_D/I_G$	$L_a$ , нм	$sp^3$ , %	$I_D/I_G$	$L_a$ , нм	$sp^3$ , %
1	0,1	0,85	22,96	46	0,92	20,897	57,7
2	0,13	0,89	21,93	38	0,905	21,35	62,6
3	0,18	0,93	20,98	29	0,902	21,31	60,2

7	1,1	0,87	22,43	25	0,85	22,77	54,81
---	-----	------	-------	----	------	-------	-------

Из результатов видно, что углеродные пленки, полученные с помощью дуальной МРС, относятся к так называемому аморфному углероду (а-С), на это указывает характерный вид рамановских спектров. С увеличением рабочего давления концентрация связей  $sp^3$  уменьшается, что хорошо согласуется с результатами измерения твердости и трибологических свойств.

Кроме того видно, что пленки у МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля имеют большую концентрацию алмазоподобной фазы. Это также хорошо согласуется с измерениями физических характеристик пленок (твердости и коэффициента трения).

**В заключении** к диссертации приведены следующие основные результаты.

1. Дуальная МРС является эффективным инструментом для осаждения пленок оксида титана с высокими фотокаталитическими и оптическими характеристиками.
2. Изменяя конфигурацию магнитной системы, можно управлять свойствами получаемых покрытий за счет изменения степени ионного воздействия на растущую пленку.
3. Дуальная МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля позволяет получать пленки оксида титана с наиболее высоким ( $\Delta ABS = 0,011$ ) коэффициентом фотокаталитической активности. Это достигается за счет более пористой структуры и наличием в составе покрытия фаз рутила и анатаза.
4. Замкнутая конфигурация магнитного поля дуальной МРС позволяет получать более плотные покрытия оксида титана, т.к. плёнки в процессе роста подвергаются более интенсивному ионному воздействию. Это подтверждается высоким коэффициентом преломления. Полученные пленки обладают лучшими оптическими характеристиками и подходят для использования в качестве просветляющего слоя низкоэмиссионных покрытий.
5. Использование дуальной МРС в качестве инструмента для осаждения пленок а-С позволяет избежать проблемы дугообразования из-за взаимодействия углеродной мишени с присутствующим в рабочей камере водородом.
7. Конфигурация магнитного поля не оказывает существенного влияния на скорость осаждения пленок а-С. Она мало влияет на твердость и модуль упругости. Наиболее твердые пленки получены при минимальном давлении (0,1 Па).
8. Пленки а-С, осажденные с помощью дуальной МРС с замкнутой конфигурацией магнитного поля, имеют меньшие коэффициенты трения и

большую стойкость к скрэтч-тесту, чем образцы, полученные с помощью дуальной МРС, обладающей зеркальной конфигурацией магнитного поля.

9. Содержание  $sp^3$ -фазы в пленках а-С падает с увеличением давления рабочего газа. Пленки, полученные с помощью дуальной МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля, обладают более высоким содержанием алмазоподобной фазы.

### **Основные работы, опубликованные по теме диссертации**

1. Юрьев Ю.Н. Напыление пленок диоксида титана с помощью дуального магнетрона / Юрьев Ю.Н. Юрьева А.В., Янин С.Н., Кривобоков В.П. // Известия вузов. Физика. – 2007. – №9. – С.483-486.

2. Юрьев Ю.Н. Свойства нанесенного магнетронным распылением  $TiO_2$  покрытия на поверхность циркониевого сплава / Березнеев Д. В. , Березнеева Е. В., Евтеева Н. А., Шулепов И. А., Чернов И. П., Юрьев Ю.Н. // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54 – №. 11/2 – С. 186-189.

3. Юрьев Ю.Н. Структура и свойства  $TiO_2$  покрытий на циркониевый сплав / Березнеев Д.В., Березнеева Е.В., Шулепов И.А., Иванова С.В., Чернов И.П., Юрьев Ю.Н. // Известия вузов. Физика.– 2012. – Т. 55 – №. 11/2 – С. 260-265.

4. Yurjev Y. N. The Deposition thin Films of Dioxide Titanium by Means of Dual Magnetron Sputtering / Sidelyov D. V., Yurjev Y. N. // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55 – №. 12/3. – С. 133-137.

5. Юрьев Ю.Н. Оптические свойства тонких пленок диоксида титана / Юрьев Ю.Н., Сиделёв Д.В., Кривобоков В.П. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т.56 - №4/2 – С.350-354.

6. Юрьев Ю. Н. Оптимальные режимы работы дуальных магнетронов для осаждения тонких пленок  $TiO_2$  / Сиделёв Д. В., Юрьев Ю. Н. // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – №. 10/1. – С. 22-24.

7.Юрьев Ю. Н. Магнетронное осаждение просветляющих слоев в низкоэмиссионном покрытии типа  $TiO_2-Cu-TiO_2$  / Юрьев Ю. Н., Сиделёв Д. В., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56 – №. 11/3. – С. 26-29.

8. Юрьев Ю.Н. Влияние конфигурации магнитного поля дуальной МРС на свойства тонких пленок диоксида титана / Сиделёв Д.В., Юрьев Ю.Н. // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57.– №. 3/3. – С. 248-252.

9. Yurjev Y. N. The Reactive Deposition of  $TiO_x$  Thin Films / Sidelyov D. V., Yurjev Y. N. // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 748-752.

10. Юрьев Ю. Н. Осаждение пленок диоксида титана с помощью дуального магнетрона: оптические и фотокаталитические свойства / Сиделёв Д.

В., Юрьев Ю. Н., Кокова Д. А., Пенкова Д. А. // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 10/3. – С. 264-268.

11. Yurjev Y. N. Deposition of Diamond-like Carbon Films from the Magnetron Discharge Plasma / Yurjev Y. N., Korzhenko D. V., Yurjeva A. V., Stepanova O. M. // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST – 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18-21, 2012. – Tomsk: TPU Press, 2012 – Vol. 1 – p. 384-387.

12. Yurjev Y. N. Effect of Magnetic Field Configuration of Dual Magnetron on Carbon Based Films Properties / Yurjev Y. N., Zaytsev D. A., Sidelyov D. V., Tupikova O. S. // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 721-725.

13. Юрьев Ю. Н. Осаждение DLC покрытий из плазмы магнетронного разряда / Юрьев Ю. Н., Зайцев Д. А., Сиделёв Д. В., Корнева О. С. // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 10/3. – С. 327-331.

### Список цитированной литературы

1. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6. – № 11. – С. 52-56.

2. Martonez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A., Magana C.R. Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 228. – № 1-2. – P.183-188.

3. Zeman P., Takabayashi S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO films sputtered on unheated substrate // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V.153. – P. 93–99.

4. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. – 2000. – V.61. – №20. – P.14095-14097.

5. Yadav V.S., Sahu D.K., Singh M., Kumar K. Study of Raman Spectra of Nano-crystalline Diamond Like Carbon (DLC) films Composition (sp<sup>2</sup>:sp<sup>3</sup>) with Substrate Temperature // Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science. – 2009. – V.1. – P.78-81

6. Khalid Alamgir M., Zaka Ansar M., Arif S., Arif M. Deposition of Diamond like Carbon Thin Film by Pulse Laser Deposition for Surgical Instruments // World Applied Sciences Journal. – 2014. – V. 32. – P. 1110-1114.