

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»**

На правах рукописи

Киселева Евгения Сергеевна

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК
ДИОКСИДА И ОКСИНИТРИДА ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ
РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, с.н.с.
Никитенков Николай Николаевич**

Томск 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Оглавление.....	2
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА И ОКСИНИТРИДА ТИТАНА.....	11
1.1. Область применения пленок диоксида титана TiO_2	11
1.2. Область применения пленок оксинитрида титана $TiO_{2(1-x)}N_x$	12
1.3. Способы нанесения тонких пленок диоксида и оксинитрида титана	13
1.4. Реактивное ионно-плазменное распыление	14
1.5. Адсорбция реактивного газа на поверхности твердых тел.....	18
1.6. Отравление катода магнетрона.....	18
при реактивном магнетронном распылении	18
1.7. Особенности метода импульсного РМР	21
1.8. Ионная бомбардировка растущих пленок при импульсном распылении	27
1.9. Процесс формирования наноструктурных покрытий, изготовленных реактивным магнетронным напылением при подаче отрицательного напряжения смещения на подложку.....	28
1.10. Исследования физико-механических характеристик нанокристаллических покрытий.....	30
1.11. Методы исследования состава и кристаллической структуры пленок диоксида титана TiO_2 и оксинитрида титана $TiO_{2(1-x)}N_x$	33
Выводы к главе 1	37
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В НАСТОЯЩЕЙ ДИССЕРТАЦИИ.....	39
2.1. Приготовление образцов.....	39
2.2. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния.....	42
2.3. Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС).....	48
2.4. Метод рентгенофазового анализа.....	52
2.5. Оже-электронная спектроскопия	52

2.6.Растровый электронный микроскоп	55
2.7.Методы исследования механических характеристик	55
2.7.1.Высокотемпературный трибометр (PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000).....	55
2.7.2. Нанотвердомер (Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X).....	56
2.7.3.Трехмерный бесконтактный профилометр (Micro Measure 3D Station) ..	57
Выводы к главе 2	58
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК TiO ₂ И Ti-O-N.....	59
3.1.Приготовление образцов.....	59
3.2. Определение микротвёрдости TiO ₂ и Ti-O-N покрытий.....	61
3.3.Триботехнические характеристики оксинитридных покрытий.....	66
Выводы к главе 3	71
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ TiO ₂ И Ti-O-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ.....	73
4.1. Результаты исследования элементного состава покрытий диоксида титана, полученных реактивным магнетронным распылением	74
4.2.Результаты исследования элементного состава покрытий Ti-O-N, полученных методом реактивного магнетронного распыления	77
4.3.Результаты исследования структурного состава покрытий TiO ₂ , полученных методом реактивного магнетронного распыления.	80
4.4.Исследование фазового состава оксинитридных покрытий Ti-O-N, полученных методом реактивного магнетронное распыления.	90
Выводы к главе 4.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	97

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

РМР – реактивное магнетронное распыление

ИМР – импульсное магнетронное распыление

АСМ – атомно-силовой микроскоп

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ЭОС – оже-электронная спектроскопия

ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия

E – модуль упругости твердого тела

H – твердость вещества

d – диаметр зерна (кристаллита)

$U_{см}$ – напряжение смещения, подаваемой при распылении на подложку

P – рабочее давление в камере

P_R – парциальное давление

$R_{расп}$ – скорость распыления материала

$R_{ох}$ – скорость образования химических соединений

M_r – масса реактивного газа

R_{sprut} – коэффициент распыления металлов

W – мощность разряда

ИМР – импульсное реактивное магнетронное распыление

$E_{ион}$ – энергия ионов

$W_{ион}$ – поток бомбардирующих ионов

$U_{пл}$ – потенциал плазмы

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы: Диссертационная работа посвящена исследованию структурно-фазового состояния и физико-механическим свойствам покрытий диоксида и оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления.

Актуальность работы:

Спектр применения технологий осаждения пленок диоксида и оксинитрида титана очень широк: от медицины до различных областей техники, в том числе в антиотражающих покрытиях и диффузионных барьерах. Диоксид титана из-за его высокой фотокаталитической активности используют для очищения от вредных органически сложных соединений. Покрытия TiO_2 обладают разными фотокаталитическими свойствами. Однако до сих пор не было достоверных корреляций, связывающих активность с каким-либо свойством поверхности.

Экспериментально установлено, что только пленки диоксида титана со структурой анатаз обладают фотоактивностью. Для их изготовления используют в основном химические методы, в частности золь-гель метод, но у них имеются недостатки. Нагрев температуры подложки выше $600^\circ C$ вредит экологии, так как происходит выброс вредных веществ в окружающую среду. Они имеют ограничения по форме и площади изготовления изделий. Однако таких недостатков лишен метод реактивного магнетронного распыления, к тому же ему присуща высокая скорость напыления, что является одним из его преимуществ.

Известно, что функциональные возможности наночастиц диоксида титана определяются их свойствами. Переход к наноразмерной форме диоксида титана расширяет возможности его использования в различных областях промышленности. Управлять размерами кристаллитов при напылении возможно:

- а) подачей отрицательного напряжения смещения на подложку;
- б) управляя соотношением смеси рабочего и реактивного газа.

Метод напыления с подачей отрицательного смещения на подложку позволяет получать пленки более высокой чистоты и варьировать параметрами кристаллической структуры. Кроме того, в настоящее время интенсивно развивается способ увеличения эксплуатационных свойств рабочих слоев изделий путем создания износостойких нанопокровов на основе оксинитридов и диоксидов титана, обеспечивающих снижение коэффициента трения. Как известно, для повышения износостойкости материала следует увеличить его твердость. В настоящее время проблема улучшения износостойкости материалов остается открытой. Для этих целей широко исследуются оксинитридные покрытия с различными способами их нанесения в связи с тем, что они обладают высокой твердостью, антикоррозионными свойствами, биологической индифферентностью, совместимостью с тканями человека.

При подаче на подложку отрицательного потенциала смещения одновременно с процессом осаждения покрытия происходит направленное движение к ней положительно заряженных ионов с высокой энергией, как ионов рабочего газа, так и ионов распыляемой мишени. Увеличивается количество адсорбированных атомов на поверхности подложки, а вследствие этого возрастает их энергия и время миграции. Это приводит к распылению растущего покрытия, интенсивному перемешиванию атомов поверхности и напыляемых на ней частиц, способствуя утолщению переходного слоя пленка – подложка. Используя подачу отрицательного напряжения смещения на подложку, можно управлять процессом роста покрытия при напылении. Выбор параметров и режимов напыления влияет на формирование покрытий оксинитрида и диоксида титана с определенными свойствами. В связи с этим необходимо проведение экспериментальных исследований для решения вопросов, связанных с влиянием тех или иных параметров напыления на структуру, фазовый и элементный состав, физико-механические свойства покрытий.

Степень разработанности: В литературе встречается ряд работ [1–7], посвященных обсуждению значений подаваемого напряжения отрицательного смещения на подложку при напылении и приводятся результаты этих

исследований. Соответственно, опираясь на имеющиеся в настоящее время данные, были выбраны оптимальные режимы реактивного магнетронного напыления покрытий диоксида и оксинитрида титана. Актуальной задачей для спектроскопии комбинационного рассеяния является получение новых методов для идентификации спектров наноматериалов различных модификаций. В настоящее время определены спектры комбинационного рассеяния диоксида и оксинитрида титана, выполненные в виде крупнозернистых порошков и массивных кристаллитов, изготовленных химическими методами [8]. На сегодняшний день в библиотеке данных рамановской спектроскопии отсутствует информация по идентификации спектров наноструктурированных покрытий диоксида и оксинитрида титана.

Цель диссертационной работы: разработка наноструктурированных покрытий диоксида и оксинитрида титана с повышенными эксплуатационными характеристиками методом реактивного магнетронного распыления.

В соответствии с этой целью были поставлены следующие задачи:

1. Исследование влияния отношения смеси газов O_2/Ar и отрицательного электрического напряжения смещения ($U_{см} = -60; -100$ В) на элементный и структурный состав пленок TiO_2 .

2. Исследование твердости, модуля упругости, коэффициента трения и модуля упругого восстановления покрытий TiO_2 и $TiON$, осажденных методом реактивного магнетронного распыления как в режиме заземленной подложки, так и при подаче отрицательного напряжения смещения на неё.

3. Исследование закономерностей влияния структурно-фазового состояния покрытий $TiON$ на их физико-механические свойства (твердость, модуль упругости, коэффициент трения).

Положения, выносимые на защиту:

1. В зависимости от отношения содержания газов O_2/Ar при напылении изменяется стехиометрия покрытия (при изменении отношения O_2/Ar от 3.5:0.05 до 1:1 уменьшается содержание кислорода в покрытии в три раза) и размер наночастиц TiO_2 (от 13.6 нм до 8.2 нм).

2. Покрытия оксинитрида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке ($U_{см} = -60$ В), обладают более высоким значением микротвердости (увеличивается в два раза), низким значением коэффициента трения (уменьшается в три раза) и высоким значением упругого восстановления (увеличивается в 1.5 раза) по сравнению с покрытиями оксинитрида титана, осажденными в режиме отрицательного смещения на подложке ($U_{см} = -100$ В).

3. При подаче отрицательного напряжения смещения на подложку ($U_{см} = -60$ В) при напылении покрытий оксинитрида титана вместо структуры анатаза (как в большинстве химических методах и в методе реактивного магнетронного распыления в режимах без смещения ($U_{см} = 0$) и со смещением (-100 В)) формируется пленка со структурой рутила.

Научная новизна:

1. Впервые показано, что использование метода реактивного магнетронного распыления со смещением ($U_{см} = -60$ В) при напылении покрытий оксинитрида титана приводит к значительному изменению физико-механических свойств (твердости, коэффициента упругости, коэффициента трения) по сравнению с покрытиями TiON, изготовленными со смещением ($U_{см} = -100$ В) и без смещения на подложке. Твердость для таких покрытий увеличилась примерно в 2 раза и составила 29.3 ГПа, коэффициент трения уменьшился в три раза, равен 0.16, а коэффициент упругого восстановления увеличился примерно в 1.5 раза и достиг значения 85%.

2. Установлена зависимость влияния размера частиц на частоту (ν) колебаний оптических фононов линии E_{g1} в спектре рамановского смещения наноразмерного анатаза, полученного методом реактивного магнетронного распыления в режиме отрицательного напряжения смещения (-60 В) на подложке. В зависимости от отношения содержания газов O_2/Ar при напылении изменяется как стехиометрия покрытия (при уменьшении этого отношения уменьшается содержание кислорода в покрытии), так и размер наночастиц TiO_2 .

3. Впервые установлено, что характер спектра комбинационного рассеяния света в покрытиях диоксида титана, изготовленных реактивным магнетронным распылением, определяется двумя причинами:

а) отклонением от стехиометрии основных компонентов покрытия TiO_2 (при уменьшении содержания кислородсодержащих компонентов в покрытии TiO_2 наблюдается уширение линий рамановского спектра);

б) дисперсией размеров частиц (при уменьшении размеров частиц TiO_2 в нанометровой области наблюдается уменьшение интенсивности, размытие и смещение линий спектра).

4. Впервые с помощью рамановской спектроскопии были определены режимы осаждения анатазной и рутильной формы покрытий оксинитрида титана, изготовленных методом реактивного магнетронного напыления.

Объектом исследования являлись наноструктурированные покрытия диоксида и оксинитрида титана, осажденные методом реактивного магнетронного напыления.

Предмет исследования: закономерность формирования фазового состояния наноструктурированных покрытий диоксида и оксинитрида титана от режимов осаждения реактивного магнетронного напыления.

Методология и методы исследования: экспериментальное исследование структуры и свойств покрытий диоксида и оксинитрида титана.

Методами исследования структурного, элементного и фазового состава покрытий являлись: спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеноструктурный фазовый анализ, атомно-силовой микроскоп, растровый электронный микроскоп, оже-электронная спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия. Были проведены исследования механических характеристик (микротвердость, коэффициент трения, модуль упругости, модуль упругого восстановления).

Теоретическая значимость работы: Полученные результаты позволили установить закономерности изменения физико-механических свойств и

параметров кристаллической структуры покрытий TiON и TiO₂ в зависимости от режимов реактивного магнетронного распыления.

Практическая значимость работы: заключается в возможности использования полученных результатов при разработке технологий изготовления наноструктурированных покрытий на основе оксинитрида и диоксида титана с повышенными эксплуатационными характеристиками в качестве фотокатализаторов и самоочищающихся покрытий.

Степень достоверности и апробации работы подтверждается тем, что все исследования проводились с использованием современного и сертифицированного оборудования и сопоставлением полученных результатов с экспериментальными данными, имеющимися в настоящее время по данной тематике в литературе.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: XXII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, 2015; XXI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Ярославль, 2013; Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 2005; XVII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Звенигород, 2005. И выполнением исследований по следующим темам:

1. Госзадания “Наука” в рамках научного проекта № 1524.
2. Мегагрант по направлению «Технологии водородной энергетики». Договор № 11.G 34.31.0003 от «01» декабря 2010 г. между Минобрнауки РФ и НИ ТПУ и ведущим ученым.

ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА И ОКСИНИТРИДА ТИТАНА

В последнее время имеется отчетливый интерес к созданию оксинитридных покрытий титана, так как соотношение кислород/азот в их составе приводит к появлению неожиданных и многообещающих свойств покрытий. Для осаждения пленок используются различные химические и физические методы, которые позволяют получить покрытия с различным значением отношения O/N. Среди применяемых методов реактивное магнетронное распыление является весьма перспективным, так как позволяет гибко и в широком интервале менять как отношение O/N в составе покрытия, так и получать покрытия с детерминированной структурой и свойствами [9–15]. Варьируя содержанием азота в пленке $TiO_{2(1-x)}N_x$, можно получать покрытия оксинитрида титана с различными оптическими и электрическими свойствами. В данной главе приведен обзор результатов работ, посвященных изучению состава, структуры, морфологии пленок оксинитрида и диоксида титана с различным содержанием азота и кислорода, применению их в различных сферах промышленности и методам их получения. Проведен анализ достигнутых результатов, определены задачи, требующие решения. В последнее десятилетие актуальной задачей является получение покрытий оксинитрида титана со структурой рутила, потому что они имеют пористую поверхность и высокие значения удельной поверхности. Из литературных источников известно, что фотокаталитической активностью обладают те покрытия диоксида титана, у которых доминирующей фазой является фаза анатаза. Переход к наноразмерной форме диоксида титана позволяет использовать его в различных областях промышленности: от сорбентов до носителей катализаторов. Анализ зависимости спектра рамановского рассеяния от дисперсии размеров частиц TiO_2 позволяет выявить конкретную технологическую область применения покрытий диоксида титана.

1.1. Область применения пленок диоксида титана TiO_2

Пленки диоксида титана относятся к группе оксидов переходных металлов, которые обладают свойствами широкозонных полупроводников. Они обладают высоким показателем преломления и низким поглощением в видимом диапазоне света. В связи с этим пленки успешно используются в качестве многослойных зеркал, планарных волноводах [16]. Покрытия TiO_2 также применяют в качестве фотокатализаторов [17, 18–24], кроме того их используют в микроэлектронике, благодаря высокому значению диэлектрической проницаемости оксидов переходных материалов [26–29]. Для применения покрытий диоксида титана в качестве биокатализаторов важна их сорбционная способность, которая определяется структурой и толщиной пленок.

1.2. Область применения пленок оксинитрида титана $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$

Благодаря уникальным свойствам титана, покрытия на его основе успешно используются как в различных областях промышленности, так и в медицине. Изменяя содержание азота в составе $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$, можно варьировать оптическими и электрическими свойствами покрытий. Наибольший интерес в настоящее время представляют собой пленки $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$ с $x < 0.2$. Для таких пленок характерен сдвиг края фундаментального поглощения к 460 и более нанометров и соответственно будет наблюдаться уменьшение ширины запрещенной зоны до 2.7 электронвольт. Материалы, изготовленные на основе соединений этой группы, являются широкозонными. Изменение показателя преломления и поглощения пленок оксинитрида титана позволяет их применять в солнечных батареях [22–26]. Кроме этого, варьируя оптическими свойствами покрытий оксинитрида титана, их можно использовать в качестве фотокатализаторов. Пленки оксинитрида титана успешно применяются в качестве диэлектрического слоя в резисторах [27–29, 30–32]. Благодаря высоким значениям прочности и стойкости к

коррозии, изделия из оксинитрида титана успешно применяются в авиапромышленности. В последнее время оксинитридные покрытия широко используются в качестве покрытий для стентов в сердечно-сосудистой хирургии.

1.3. Способы нанесения тонких пленок диоксида и оксинитрида титана

Для создания слоев диоксида титана и оксинитрида титана применяют различные методы. Используя ту или иную технологию изготовления покрытий можно получить нужный состав и структуру пленок. Для осаждения покрытий $TiO_{2(1-x)}N_x$ в настоящее время используют как физические, так и химические методы.

К физическим методам относят: реактивное магнетронное распыление на постоянном токе [41, 42, 43, 44, 45–53], магнетронное распыление на переменном токе [46,47,48,49], электронное лучевое испарение [58,59], ионно-лучевое распыление [60–62] и молекулярно-пучковая эпитаксия [63], а к химическим: осаждение из газовой фазы [64,67], осаждение из жидкой фазы [66,67,68,69–70], осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений [72,73], золь-гель метод [74, 75–77], анодное окисление [78].

Можно выделить работу Молодечкиной Т.В. [79], посвященную химическим методам. На рисунке 1.1 показан внешний вид пленки TiO_2 , сформированной термическим окислением металлического Ti : а) термообработка при температуре $550^\circ C$ в течение 60 секунд, б) термообработка при температуре $800^\circ C$ в течение 10 минут. Так же методом химического осаждения из газовой среды авторы работ [72] получили покрытия с составом от $TiO_{1,9}N_{0,3}$ до $TiO_{1,5}N_{0,6}$.

Химические методы получения пленок оксинитрида титана обладают следующими недостатками:

- 1) высокий контроль чистоты компонентов используемых реактивов, для того, чтобы исключить загрязнение получаемых пленок;

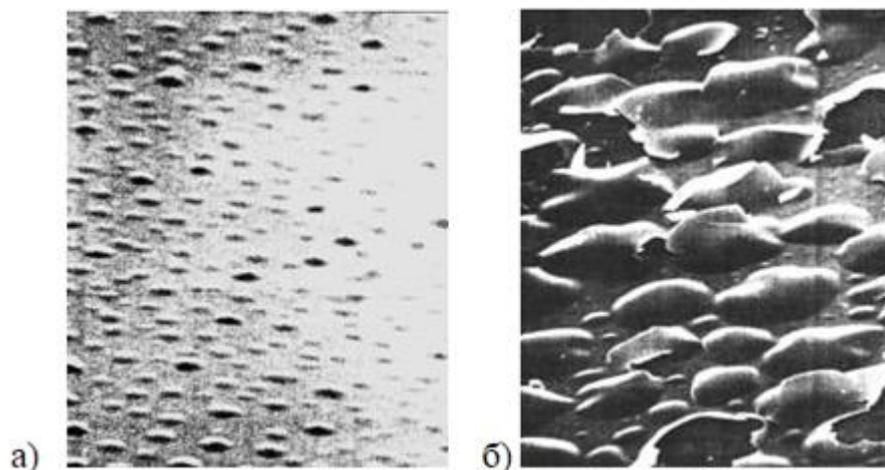


Рисунок 1.1. ЭСМ – изображение пленки TiO_2 , сформированной термическим окислением металлического Ti : а) термообработка при температуре 550°C в течение 60 с, б) термообработка при температуре 800°C в течение 10 мин. [71].

- 2) управление свойствами получаемых пленок затруднено, так как они образуются в результате сложных термодинамических химических реакций;
- 3) нельзя получить изделия сложных геометрических и крупных форм (размер подложки ограничен размером реактора);
- 4) требуется нагрев подложки свыше 800°C , а это вредит экологии из-за выброса вредных веществ в окружающую среду.

1.4. Реактивное ионно-плазменное распыление

В основе ионно-плазменного метода лежит зависимость параметров осажденных пленок от состава газовой смеси при напылении. Так в процессе напыления к рабочему газу (в основном аргону) добавляют либо азот, либо кислород или любой другой газ в качестве реактивного газа для целенаправленного выращивания пленок с определенным составом. Пленка образуется в результате взаимодействия атомов реактивного газа с атомами мишени. В итоге образуется пленка с заданным химическим соединением. Управляя параметрами напыления: температура подложка, давление в камере,

энергия ионов, можно получать покрытия диоксида или оксинитрида титана с разными характеристиками.

Существуют три стадии образования химических связей при реактивном напылении (рисунок 1.2):

Первая стадия: В реактивном распылении применяется смесь инертного и активного газа, поэтому на мишень поступают как атомы, так и ионы. Ионы и атомы рабочего и реактивного газа не только бомбардируют мишень, но и

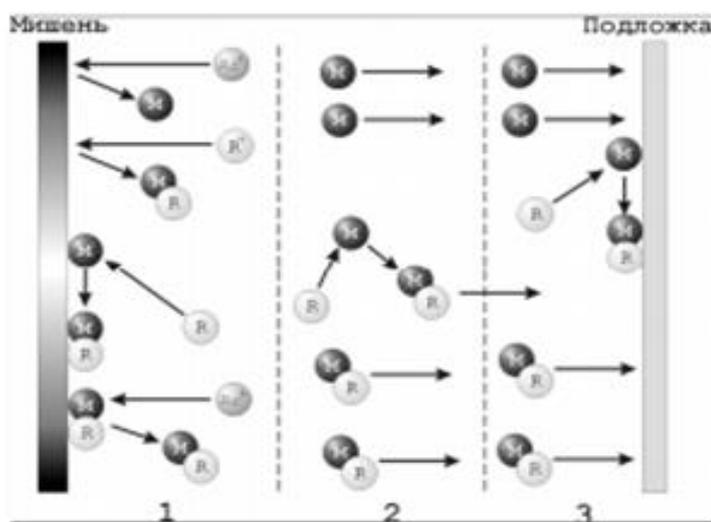


Рисунок 1.2. Стадии процесса реактивного распыления:
1 – первая стадия, 2 – вторая стадия, 3 – третья стадия (М – атом материала мишени, R и R+ – атом и ион активного газа, Ar+ – ион атома аргона [33].

создают на ее поверхности химическое соединение. В итоге в процессе распыления распыляется и образованное соединение, и чистый материал мишени. *Вторая стадия:* Атомы, распыленные с поверхности мишени при движении к подложке, могут взаимодействовать с атомами реактивного газа и атомами рабочего газа, создавая при этом химические соединения. *Третья стадия:* Атомы на подложке взаимодействуют как с атомами поверхности, так и между собой.

Разберём более детально стадии реактивного распыления:

Первая стадия: При распылении мишени в плазме рабочего газа на ее поверхности может сформироваться соединение. На мишень поступают из плазмы, как частицы рабочего газа, так и реактивного газа. При этом захват

ионов кислорода вероятнее, чем нейтральной молекулы. Окислы кислорода создают диэлектрический слой, который в свою очередь снижает скорость распыления мишени. Коэффициенты распыления у металлов выше, чем у окислов, например, энергия связи титана составляет 4.9 эВ, а энергия связи оксида титана равна 6.8 эВ [81].

Зависимость скорости распыления алюминия, оксида кремния, хрома, кремния от парциального давления, полученная в работе [82], показана на рисунке 1.3. Анализ рисунка (рисунка 1.3) позволяет выделить три промежутка. В

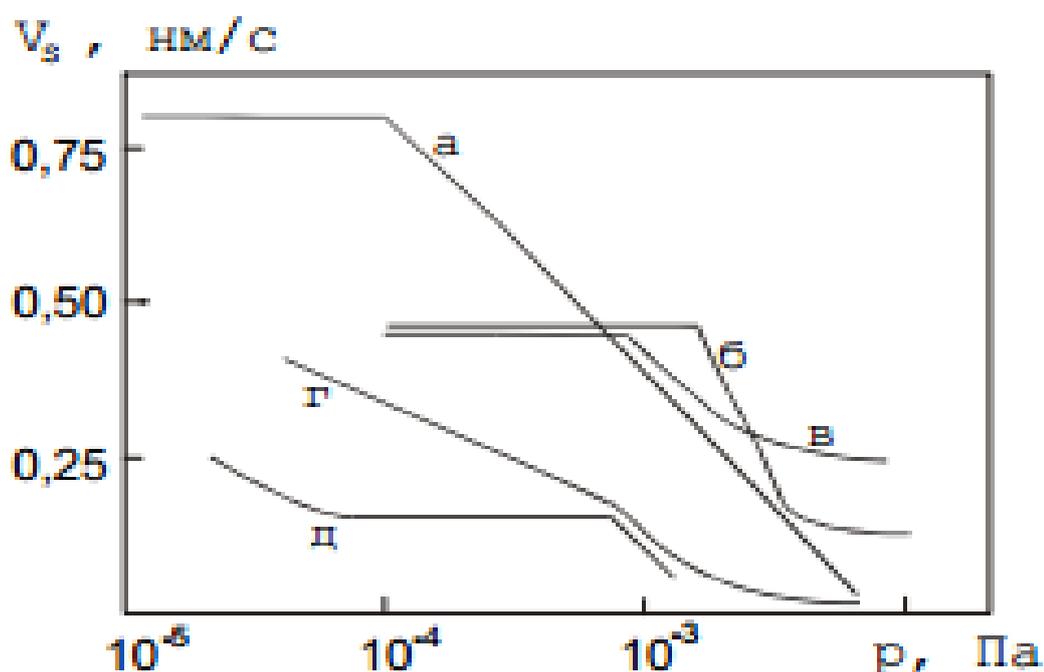


Рисунок 1.3. Зависимость скорости распыления алюминия, кремния, оксида кремния, хрома от давления реактивного газа: а – алюминий, б – кремний, в – диоксид кремния, г – хром, д – ванадий [82].

первом промежутке скорость распыления не изменяется. Во втором промежутке наблюдается резкое падение скорости распыления мишени. При повышении давления реактивного газа выше критического значения скорость окисления будет равна скорости распыления мишени. На третьем промежутке происходит распыление оксидной пленки на мишени и скорость падает. Следует учитывать, что отношения значений скоростей распыления при разных давлениях реактивного газа для разных материалов различаются. Данный эффект объясняется теорией адсорбции газов на поверхностях мишеней. Процесс

распыления может замедляться также в зависимости от отношения массы ионов реактивного и рабочего газа [83].

Вторая стадия – пролетный синтез. Частицы, распыленные с мишени, представляют собой в основном отдельные атомы, ибо перенос материала в виде кластера или молекул происходит только в том случае, если соединение обладает для этого достаточной энергией связи. При движении атомов, распыленных с мишени к подложке, могут возникать их столкновения с атомами рабочего газа с образованием химических соединений. Такая вероятность существует только при наличии необходимой энергии связи и плотности плазмы. В связи с этим она в большинстве случаев ничтожна [84].

Третья стадия – в ней рассматриваются химические процессы, возникающие непосредственно на поверхности подложки. Атомы, осажденные на поверхности изготавливаемой пленки, обладая достаточной энергией связи, взаимодействуют с атомами поверхности и между собой. Так создаются кластеры, которые в дальнейшем могут объединиться с образованием сплошной пленки.

При этом в настоящее время обсуждаются три возможных механизма зарождения и роста пленки:

- 1) островковый;
- 2) послойный;
- 3) послойно-островковый.

Островковый рост пленки наблюдается в том случае, когда адатомы взаимодействуют в основном между собой. Послойный рост происходит, когда преобладает связь между адатомами и атомами подложки. Послойно-островковый возникает, когда сначала образуется пленка толщиной в несколько атомных слоев, затем начинают расти островки.

1.5. Адсорбция реактивного газа на поверхности твердых тел

Существует два вида адсорбции молекул на поверхности покрытий [85,86]. Химическая адсорбция (сокращенное название хемосорбция) обусловлена ковалентной (или химической) связью между молекулой и поверхностью. При этом количество энергии, выделяемой при хемосорбции, равно энергии связи. В отличие от химической адсорбции количество энергии, выделяемое при физической адсорбции, меньше. И объясняется это тем, что связь между адсорбированной молекулой и поверхностью осуществляется Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, при котором не происходит ни разрыва, ни образования новых химических связей. При физической адсорбции особенной чертой является тесное взаимодействие между молекулой и ионами или атомами поверхности.

1.6. Отравление катода магнетрона

при реактивном магнетронном распылении

В этом подразделе будут рассмотрены процессы, протекающие на мишени при РМР. В системах РМР плазма находится в области магнитной ловушки, а это обуславливает неравномерное распределение ионного тока на поверхности мишени. Отсюда следует, что скорость распыления зависит от плотности ионного тока. Формула, описывающая скорость поглощения реактивного газа мишенью, имеет вид: $F_r = \frac{P_r}{4} \left(\frac{8}{\pi m_r} kT \right)^{1/2}$, где P_r – парциальное давление реактивного газа, m_r – масса реактивного газа, T – температура поверхности мишени. При РМР [79, 80] скорость распыления материала мишени S_p и скорость образования соединения S_{ox} на поверхности мишени никогда не будут постоянными величинами. Различают существование металлического, окисленного и частично окисленного состояния поверхности мишени.

На 1.4а показана фотография реального изображения мишени (материал титан) диаметром 101 мм после РМР в среде Ar/N_2 газов, а на рисунке 1.4б фотография мишени из того же материала, но после магнетронного распыления без добавления реактивного газа (кислорода). Видно, что при РМР зона распыления меньше и выделяются три области:

1. Первая зона находится в металлическом состоянии (здесь наблюдается максимальная эрозия катода);



Рисунок 1.4. Фотография изображения (а) мишени титана после РМР в среде Ar/N_2 газов (а) и после процесса магнетронного распыления уже без реактивного газа (б) [87].

2. Переходные зоны, покрытые тонкой пленкой соединения, которые находятся с обеих сторон металлической зоны. В пределах этих зон Θ увеличивается от нуля до единицы;
3. Области в отравленном состоянии, где образовалась макроскопическая толстая пленка соединения, не удаляемая в процессе распыления.

На рисунке 1.5а представлено распределение коэффициентов распыления металлов от их положения на мишени (РМР). Исходя из данных рисунка, наибольшее значение коэффициент распыления достигает при $x = 0$. Если распыление происходит при низком парциальном давлении, то в зоне, где наблюдается максимум эрозии мишени, все равно происходит образование

химических соединений с последующим их разрушением. Но, если подается высокое значение парциального давления, то вся поверхность катода будет покрыта оксидной пленкой ($\Theta \approx 1$) (рисунок 1.5в). При этом пленка, образуемая на поверхности мишени, будет обладать низкой скоростью распыления, так как соединение, из которого она образуется, обладает низким коэффициентом распыления.

При снижении парциального давления область пленки будет уменьшаться (рис. 1.5г), до тех пор, пока плотность ионного тока не достигнет максимального значения ($x = 0$), и область катода будет освобождена от пленки (рисунок 1.5д). При дальнейшем снижении давления зона, свободная от соединений, будет увеличиваться (рисунок 1.5е). Такой эффект был получен на мишенях магнетрона при реактивном магнетронном распылении и в других работах [88–93] при разных

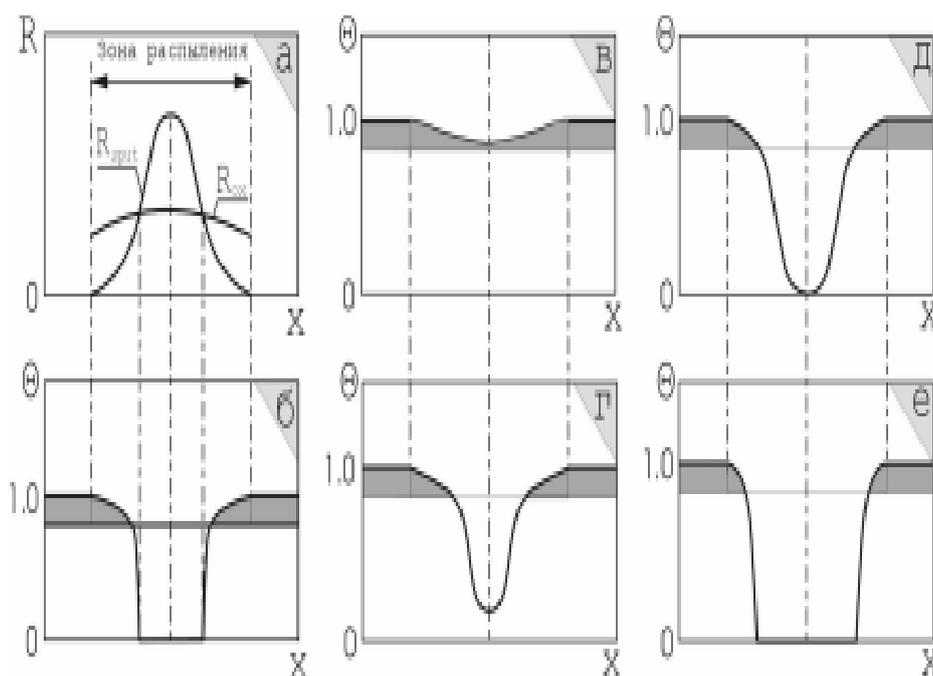


Рисунок 1.5. Отравление мишени магнетрона при разных значениях парциального давления газа:

- а – распределение скорости поглощения активного газа мишенью и скорости ее распыления,
- б – зоны покрытия мишени пленкой и ее толщина в процессе распыления,
- в – зона покрытия оксидной пленки при повышенном значении парциального давления,
- г, д и е – постепенное снижение зоны покрытия пленкой при снижении значения парциального давления [93].

значениях парциального давления в рабочей камере.

1.7. Особенности метода импульсного РМР

1.7.1. Формирование дуг при РМР

Проблемой создания плотных, бездефектных пленок методом РМР является возникновение микродуг на мишени, которые приводят к выбросу микрокапельной фазы. В процессе образования оксидной пленки на мишени происходит скопление заряда на ее поверхности. В результате, если накопленный заряд приобретет значение напряжения пробоя пленки, то образуется дуга. Явление появления дуги заметно уменьшает качество получаемого покрытия. Для преодоления таких проблем часто использовалось ВЧ-распыление (высокочастотное распыление), но его применение осложнено использованием системы согласования, которое увеличивает стоимость его использования и кроме этого осложняет процесс его применения. Стоит отметить, что скорость нанесения слоев покрытия в два раза выше при РМР распылении, нежели при ВЧ-распылении [94]. Определение появления дуги происходит по резкому уменьшению напряжения разряда либо по возрастанию его тока. При обнаружении дуги источник питания должен обесточить установку от питания до момента ее полного исчезновения. Время, проходящее от определения появления дуги до ее исчезновения, должно быть минимальным. Так авторы [95] определили, что это время должно быть не более одной миллисекунды при напылении диоксида титана на подложке больших размеров. Если не уложиться в минимально дозволенное время, то процесс может обрести лавинообразный характер. Но даже в том случае, когда дуга будет обнаружена и питание будет отключено, сохранится заряд в цепях питания магнетрона, который необходимо рассеять до момента образования микродуги.

Для устранения данного процесса применяется токовая защита. Ее принцип заключается в следующем: при обнаружении дуги защита срабатывает и ключ

замыкается, а размыкается до начала нового импульса. Ток срабатывания защиты может подстраиваться в широких пределах. При срабатывании защиты ключ закрывается и остается закрытым до прихода следующего управляющего импульса.

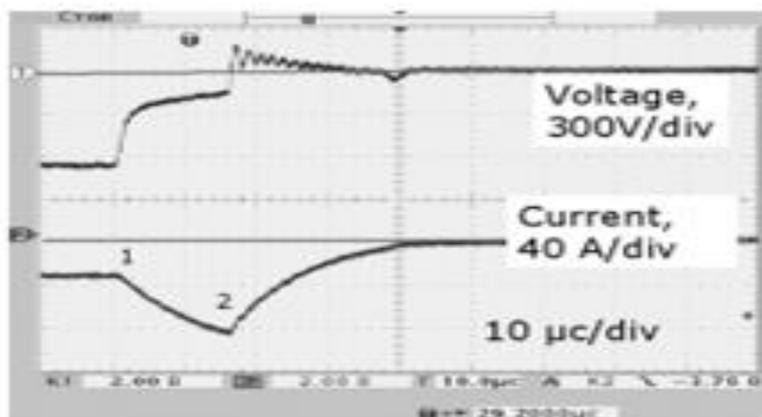


Рисунок 1.6. Осциллограммы тока и напряжения: 1 – при появлении дуги; 2 – во время срабатывания защиты (2) [94].

Пример срабатывания токовой защиты представлен на рисунке 1.6. Здесь показаны осциллограммы напряжения и тока во время появления дуги и срабатывания защиты. Под цифрой 1, показания тока и напряжения во время появления дуги и ее рост, который определяется напряжением на выходе питания источника. Под цифрой 2 показано значение напряжения и тока разряда, когда значение тока достигает максимума, срабатывает защита, ключ замыкается. В этот момент наблюдается уменьшение тока.

1.7.2. Импульсное реактивное магнетронное распыление

Как показывает опыт эксплуатации, использование блоков питания с системами дугогашения, не позволяет полностью устранить дуги. Кроме того, при отключении источника питания, используя РМР, может нарушиться стехиометрический состав напыляемых слоев пленок. В последнее время для решения проблемы дугообразования наиболее актуальным является использование метода импульсного магнетронного распыления (puls magnetron

puttering (ИМР)) [96–101]. Его применение в реактивном магнетронном распылении позволяет избежать появления дуг. Пример работы импульсного источника питания показан на рисунке 1.7. Катод магнетрона распылялся при длительности импульса от -300 до -500 В.

При этом длительность импульса осуществляется за время меньше, чем то, за

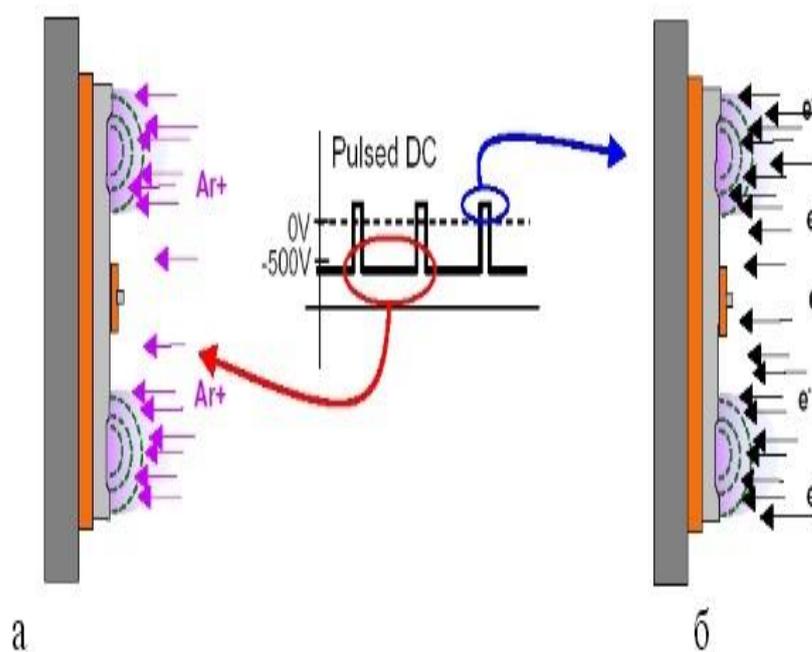


Рисунок 1.7. Схема работа импульсного питания: а – процесс распыления катода в течение импульса, б – процесс устранения разряда в течение изменения времени импульса [101].

которое может образоваться дугообразование. Различают два вида питания в режимах импульсного напряжения магнетрона: биполярное, при котором напряжение на мишени становится положительным (в период отсутствия рабочего отрицательного напряжения) и униполярное импульсное питание при таком питании рабочее напряжение на мишени становится равным нулю. Если напряжение на мишени не изменяется, то такой режим называют ассиметричным биполярным импульсным напряжением (рисунок 1.8).

Реальный вид импульсного питания при ассиметричном биполярном питании показан на рисунке 1.9.

В приведенном примере взято среднее напряжение на мишени порядка -500 В,

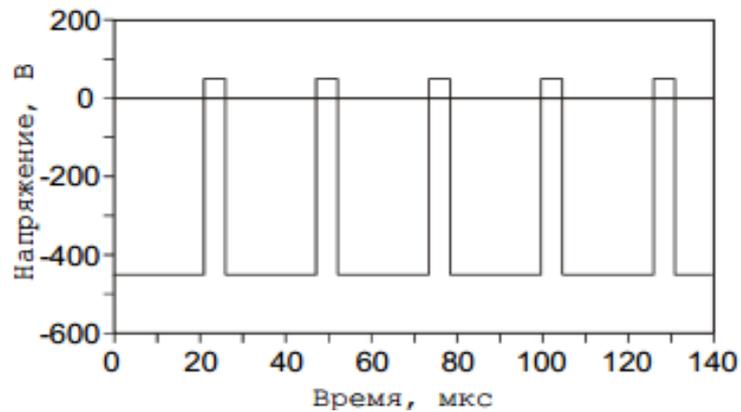


Рисунок 1.8. Изображение вида напряжения источника питания при асимметричном биполярном питании [101].

но в реальности может и увеличиваться, что влечет к изменению основных параметров потоков частиц, попадающих на мишень.

Биполярное импульсное напряжение имеет симметричную форму, разделенную на равные размахи отрицательных и положительных импульсов (рисунок 1.10).

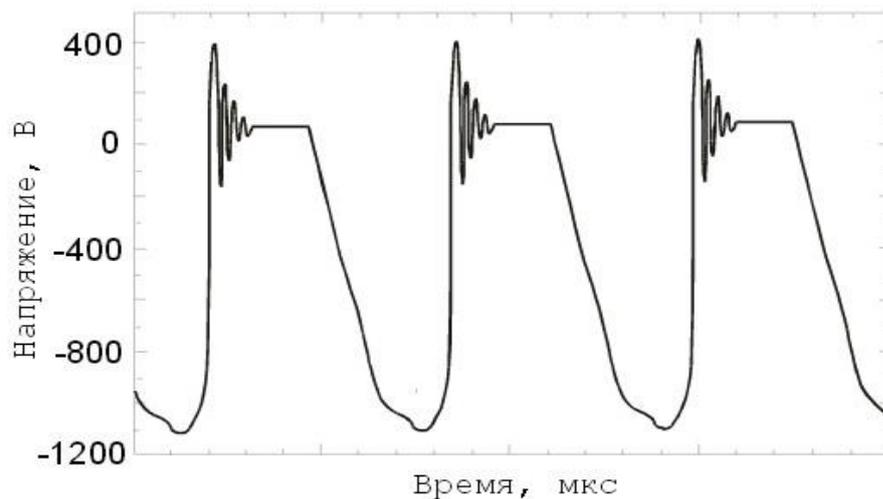


Рисунок 1.9. Вид напряжения при асимметричном биполярном питании [101].

Впервые метод двойного магнетронного распыления был опубликован в статье авторов Este и Westwood в 1988 году [94]. Два магнетрона располагались рядом друг с другом и подключались к источнику питания в противофазе. Один магне -

трон использовался в виде катода, а второй в качестве анода. В течение анодной части цикла, области, где был накоплен заряд, разряжаются.

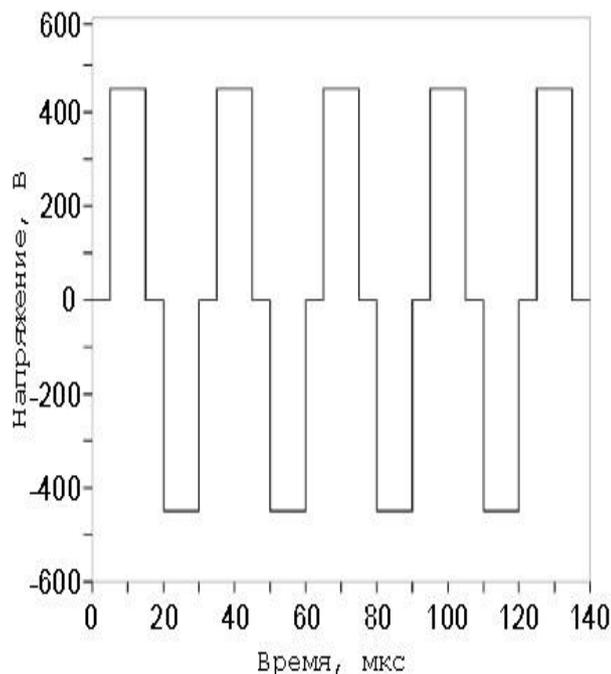


Рисунок 1.10. Форма симметричного биполярного импульсного напряжения [101].

Это позволяет избежать проблемы исчезновения анода, необходимого для вытягивания электронов из разряда в том случае, когда вся поверхность в камере покрыта слоем диэлектрика. Управление мощностью в блоках питания происходит путем изменения скважности импульса при определенной частоте. Особенно широко метод двойного магнетронного распыления нашел свое применение в промышленности при производстве материалов, когда для их изготовления требуется непрерывный и стабильный процесс на протяжении длительного периода времени. Этот метод имеет недостаток – использование двух магнетронов.

Поэтому в настоящее время приобрел популярность метод биполярного импульсного питания для систем, использующих один магнетрон. В таких системах берется один магнетрон с двумя дополнительными элементами (рисунок 1.11). При этом применяются источники питания, в которых выходная обмотка силового трансформатора имеет отвод от средней точки.

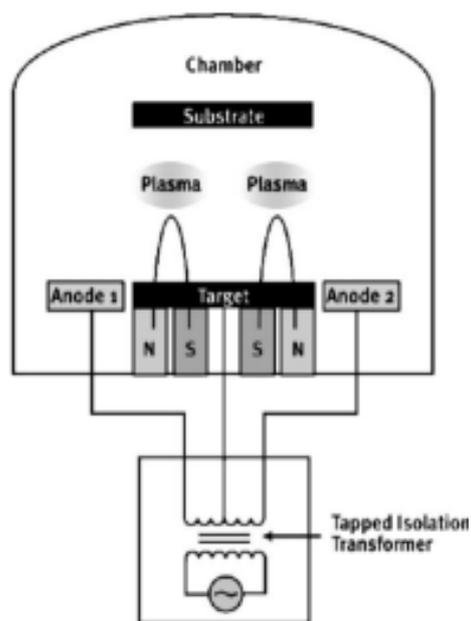


Рисунок 1.11. Схема напыления с одним магнетроном [97].

Дополнительные элементы подключены к концам выходной обмотки силового трансформатора, а катод магнетрона – к среднему выводу. Их можно использовать и как анод и как катод. Накопление заряда и возникновение дугообразования не происходит из-за инверсии постоянного напряжения. Катод относительно плазмы отрицателен, напряжение подается на протяжении обоих полупериодов выходного напряжения. Зоны, в которых накопился заряд, разряжаются вследствие того, что электроны начинают двигаться к положительно заряженной мишени. В результате, использование магнетронной системы с одним элементом, позволяет избавиться от накопления зарядов на мишени, не используя дополнительный анод. И соответственно затраты на такую систему гораздо меньше, чем на систему магнетронного напыления с двумя элементами. Но при использовании системы необходимо учитывать, что материал катода и мишень должен быть из одного материала, в связи с тем, что при распылении будет происходить загрязнение получаемого покрытия.

1.8. Ионная бомбардировка растущих пленок

при импульсном распылении

Процесс импульсного распыления имеет две важные особенности:

1. Можно варьировать разностью между потенциалом плазмы и потенциалом смещения подложки ($U_{\text{пл}} - U_{\text{подл}}$).
2. Воспроизводство ионов частиц материала катода.

Используя эти особенности, можно получать пленки с помощью ионной бомбардировки. В настоящий момент времени является актуальным исследование таких методов по получению пленок из ионизированных атомов материала мишени в связи с тем, что полученные пленки обладают уникальными свойствами.

Любая частица, попавшая в плазму, приобретает отрицательный относительно потенциала плазмы $U_{\text{пл}}$ потенциал смещения $U_{\text{см}}$. Поскольку при $U_{\text{подл}}$ меньше нуля, положительно заряженные ионы вещества из плазмы направляются к подложке с отрицательным смещением. Поэтому энергия падающих ионов формируется разностью потенциала плазмы и потенциала смещения подложки. Таким образом, распределение электронов по энергиям можно описать, опираясь на распределение Максвелла, и оно будет равно:

$E_{\text{ионов}} = e(U_{\text{пл}} - U_{\text{подл}}) = (k \times T_e / 2) \ln(m_i / 2.3m_e)$, где k – постоянная Больцмана и e – заряд электрона. Полная же энергия, которая передается ионами растущему покрытию, определяется энергией ионов и потоком бомбардирующих ионов $W_{\text{ион}}$. И записывается:

$E_{\text{полная}} = E_{\text{ион}} W_{\text{ион}} = E_{\text{ион}} N_e V_B = E_{\text{ион}} N_e (kT_e / m_{\text{ион}})^{1/2} \alpha T_e^{3/2} N_e [\text{Дж}/\text{см}^2] / v_D [\text{см}/\text{с}]$, где N_e – концентрация электронов, V_B – Бомовская скорость, и v_D – скорость формирования пленки. Исходя из формулы, полная энергия, которая передается бомбардирующими ионами растущему покрытию, пропорциональна произведению электронной температуре на их концентрацию. Эти величины являются меняющимися во время напыления. Как только образуется импульс,

концентрация электронов в начале импульса при возникновении плазмы N_e имеет небольшое значение и находится в обратной зависимости от T_e . В процессе распыления электронная температура снижается. В литературе пока нет конкретных данных, как протекает данная зависимость для высоких значений импульсов плазмы, но их зависимость от времени приводится в работе [102]. В ней отмечено, что в начальный момент образования импульса электронная температура будет равна и 1 кэВ. На протяжении времени в стационарном состоянии она будет определяться энергией, которая будет передана плазме, уже будет иметь значение нескольких эВ. Следует учесть, что при ИМР ионная бомбардировка будет зависеть так же от рабочего давления в камере.

Как было описано ранее, второй особенностью импульсного магнетронного разряда является воспроизводство ионов распыленного металла, но для этого магнетрон должен обладать высокими значениями мощности.

Ионизация атомов металла будет происходить в том случае, если выполняется условие, при котором температура нагреваемого газа будет восполняться уменьшением плотности атомов металла.

1.9. Процесс формирования наноструктурных покрытий, изготовленных реактивным магнетронным напылением при подаче отрицательного напряжения смещения на подложку

Современные методы исследования позволили определить способы получения наноструктурных покрытий, обобщенных в трех стадиях формирования:

1. зародышеобразование;
2. слияние островков, объединение их в кластеры;
3. образование за счет объединения кластеров межкристаллитной фазой, с образованием диссипативной структурой.

В результате разрастания зародышей образуются островки, при соприкосновении их между собой происходит слияние. Благодаря коалесценции, увеличивается плотность островков, что приводит к образованию пустот на

поверхности подложки. На месте этих пустот может снова возникнуть процесс зародышеобразования. Заключительной стадией является заполнение этих пустот с образованием диссипативной структуры.

Образование диссипативной структуры затрудняет прогнозирование ее дальнейшего структурно-фазового состояния. Поэтому важной задачей является определение конкретных технологических параметров для управления составом и кристаллической ориентацией зерен при напылении покрытий. Это возможно достигнуть следующими путями:

1. осаждением многослойных пленок;
2. изменением энергии осажденных частиц;
3. внедрением легирующего вещества при напылении материала.

Внедрение легирующего вещества замедляет рост напыляемой пленки, из-за встраивания его в поверхность. При этом надо учитывать факт того, что легирующее вещество не должно растворяться в материале. Существует модельная диаграмма структурных зон [87], с помощью которой можно определить будущий путь развития микроструктуры получаемой пленки. Ценность данной модели заключается в определении зависимости формирования микроструктуры от параметров процесса напыления. Известно [87], что главным параметром является гомологическая температура для определения структурно-зонной диаграммы. Гомологическая температура – это отношение (T_s/T_m) температуры подложки к температуре плавления материала пленки. Процесс роста пленки при напылении с подачей отрицательного напряжения смещения на подложку можно описать как массоперенос и атомное упорядочение растущей пленки. Обе эти стадии также зависят от гомологической температуры. С увеличением температуры подложки возрастает время миграции адсорбированных атомов по поверхности подложки. Увеличение времени миграции адатомов возможно и без использования увеличения температуры, заменяя ее бомбардировкой ионов инертного газа, которая в свою очередь возникает при приложении отрицательного напряжения смещения на подложку.

Кроме этого, используя дополнительную бомбардировку ионами инертного газа, можно удалять примеси с поверхности растущей пленки. Это в свою очередь приводит к упорядоченности ее роста. Из литературных данных известно [87], что плотные пленки формируются при напылении при низких давлениях (0.1 Па или ниже) и при этом соответствуют зоне Т в модели Тортона (рисунок 1.12).



Рисунок 1.12. Структурно-зонная модель Тортона [87].

Напыление при низких давлениях сдвигает переходную зону Т в область низких значений гомологической температуры, тем самым позволяя получать плотные пленки, отвечающие зоне Т при низкой температуре подложки.

1.10. Исследования физико-механических характеристик нанокристаллических покрытий

Актуальной задачей для многих областей промышленности является изготовление высокопрочных нанокристаллических покрытий, используя представление о соотношении размера зерна и твердости при подавленном зерно - граничном проскальзывании, то есть путем уменьшения размеров кристаллитов при напылении растущей пленки происходит подавление роста зародышевых

трещин и дислокаций. В результате этого можно повысить твердость получаемых покрытий. В работе [98] был исследован такой эффект для покрытий Ti–Si–B–N. Покрытия были нанесены магнетронным напылением. Увеличение твердости авторы работ [98] добились путем уменьшения роста кристаллитов, внедрением при напылении высокого содержания легирующих веществ. Твердость увеличилась примерно на 15 процентов, а размер зерен уменьшился от 10 нм до 5 нм.

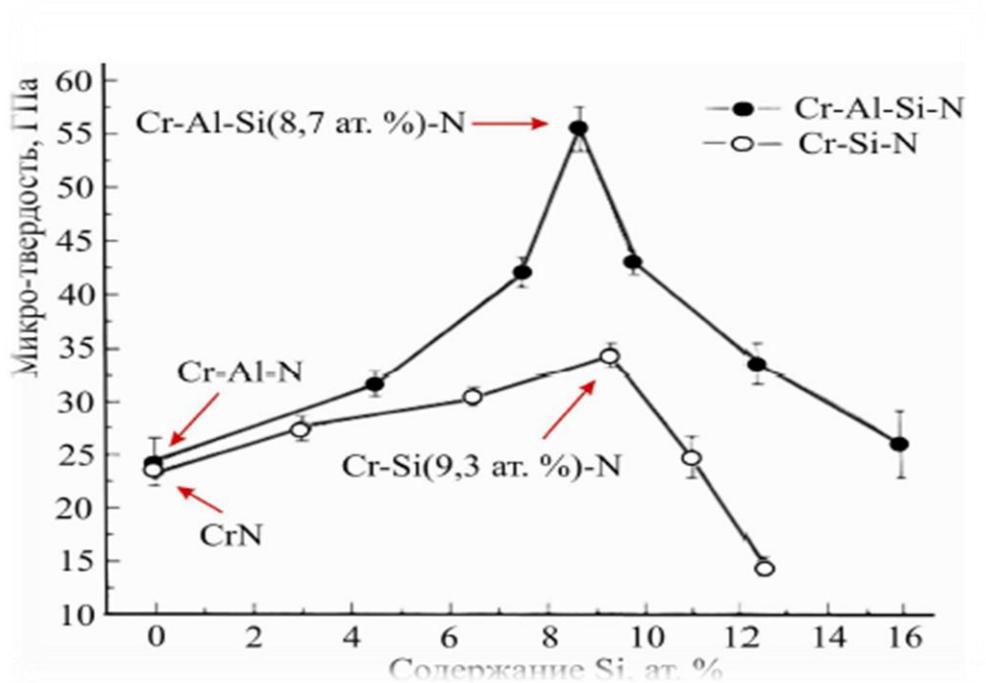


Рисунок 1.13. Зависимость значения микротвердости в образцах Cr–Si–N и Cr–Al– Si–N от концентрации S [98].

Рассмотрим результаты работ [99] по исследованию структуры и свойств пленок Cr–Si–N и Cr–Al–N, а также Cr–Al–Si–N. Увеличение содержания кремния на уровне 9.4 ат.% в пленках Cr–Si–N приводит к увеличению твердости этого покрытия от 24 ГПа до 36 ГПа (рисунок 1.13). При дальнейшем увеличении концентрации кремния в растущей пленке твердость уменьшалась. Кроме этого коэффициенты трения Cr–Si–N с содержанием кремния (9.4 ат.%) уменьшились от 0.5 до 0.3 и для Cr–Al–Si–N с содержанием кремния (8.3 ат.%) до 0.85 до 0.5 (рисунок 1.14).

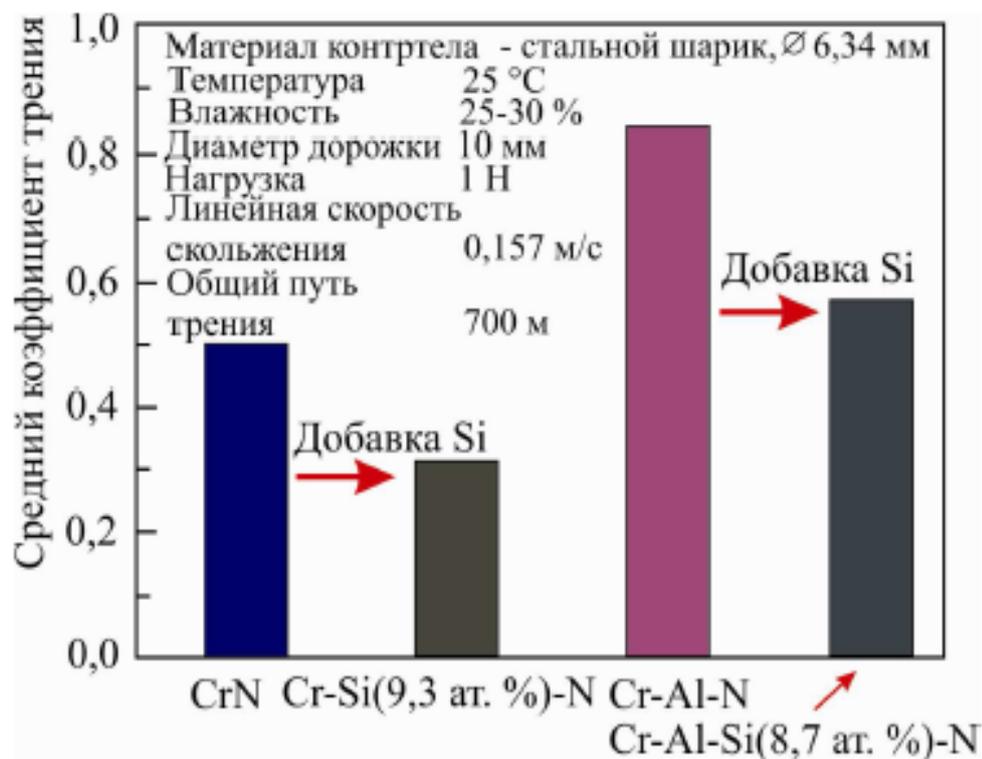


Рисунок 1.14. Зависимость коэффициента трения образцов Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N от добавления Si [99].

Влияние подачи отрицательного напряжения смещения при напылении на изменение стехиометрического состава основных элементов в получаемом покрытии было исследовано в работах [92]. Авторами работ [92] рассматривалось изменение отношения Ti/Al в покрытии Ti-Al-N. Было установлено, что с увеличением потенциала смещения на подложке, содержание Al уменьшается.

При значении ($U_{см} = -300$ В) содержание алюминия было уменьшено примерно на 50 процентов.

Такой эффект авторы работ связали со степенью ионизации основных элементов (титана и алюминия). Как известно, ионы титана сильнее притягиваются к подложке при подаче к ней отрицательного напряжения смещения. Соответственно, соотношение Ti/Al при напылении покрытия изменяется.

1.11. Методы исследования состава и кристаллической структуры пленок диоксида титана TiO_2 и оксинитрида титана $TiO_{2(1-x)}N_x$

Основным средством получения информации о перераспределении основных компонентов и примесей является послойный анализ с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). С помощью метода ВИМС изучено влияние механической обработки на десорбцию водорода [105] и меди в работе Нагаи И. и др. [95]. Для применения слоев TiO_2 в микроэлектронике важно оценивать их барьерные свойства. В работе Молодечкиной Т.В. [79] были исследованы тонкопленочные слои диоксида титана, полученные путем анодного окисления, традиционного длительного отжига и импульсного термического окисления. Для проведения исследований были сформированы образцы на подложках кремния КЭФ ориентации (001). Перед нанесением металлической пленки Ti подложки обрабатывались в смеси ($H_2SO_4+H_2O_2$), а затем в смеси ($NH_4OH+H_2O_2$) с последующей отмывкой в деионизованной воде. По результатам исследований, проведенных на вторично-ионном масс-спектрометре, сравнивали покрытия диоксида титана полученного анодным (температура $800^\circ C$, время 1 минута) и термическим окислением. Пленки титана наносились методом магнетронного распыления. Параметры давления порядка 30 Па, напряжение на подложке составляло 170 В. Мишенью служил титан чистотой 99,98%. Образцы подвергались термообработке, которая позволяет управлять структурными, фазовыми и другими свойствами материалов. Термообработка применяется для создания тонкопленочных покрытий в микроэлектронике, оптике, технологии порошковых и конструкционных материалов. При ее использовании уменьшается концентрация дефектов кристаллической структуры, таким образом, система приходит в термодинамическое устойчивое состояние. Известно [79], что варьируя режимами термообработки, можно получать пленки различной структуры, управлять свойствами покрытий. Подложки, с нанесенной пленкой Ti , подвергались термообработке на воздухе при различных режимах. Длительный

отжиг проводился в муфельной печи на воздухе. Температура отжига всех образцов составляла 650°C , время отжига варьировалось от 5 до 15 минут. Сравнивали покрытия диоксида титана полученного анодным (температура 800°C , время 1 минута) и термическим окислением металлической пленки титана (температура 800°C , время 5 минут). Структурные свойства тонкопленочных покрытий TiO_2 на кремниевых подложках оценивались по распределению Ti , O , Si по глубине пленок диоксида титана.

Из анализа полученных зависимостей установлено, что количество атомов кремния, проникшего в формируемый оксид, больше в случае длительного окисления металлической пленки титана. Очевидно, что микротрещины, возникающие в слое диоксида титана, при длительном окислении способствуют проникновению атомов кремния в формируемый образец. Проводили оценку барьерных свойств покрытий диоксида титана, полученных методом высокотемпературного окисления слоев Ti с образцами анодного TiO_2 (отжиг при температуре 750°C , в течение 3 с.). Сравнение проводили по распределению атомов титана, кислорода и кремния по толщине пленок. Установлено, что в случае анодного оксида проникновение кремния в глубину формируемого слоя происходит в меньшей степени. Из этого был сделан вывод, что пленки TiO_2 , полученные высокотемпературным импульсным отжигом как тонких пленок Ti , так и тонких пленок анодного TiO_2 , имеют состав, близкий к стехиометрическому составу и могут служить удовлетворительным барьерным слоем для предотвращения проникновения атомов кремния в формируемый оксид. Для определения состава получаемых пленок также используется метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Этот метод основан на явлении внешнего фотоэффекта. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – на облучении материалов пучком рентгеновских лучей. На рисунке 1.15 показан типичный спектр РФЭС пленок TiO_2 , полученных в работе Masahico [106]. На этом рисунке видны наиболее интенсивные пики, соответствующие испусканию $2p$ электронов Ti и $1s$ электронов O . Пик титана $2p_{3/2}$ с энергией связи 461 эВ (рисунок 1.15 а) соответствует состоянию титана Ti^{4+}

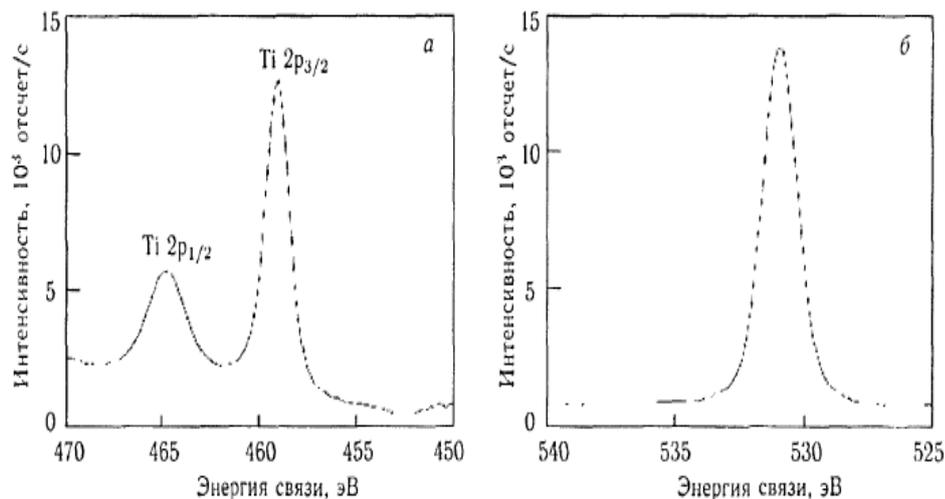


Рисунок 1.15. Спектры РФЭС TiO₂ [106].

в структуре диоксида титана, а пик с энергией связи 532 эВ (рисунок 1.15 б) отвечает кислороду O² в металлическом оксиде. Для изучения фазового состава и строения веществ используется метод комбинационного рассеяния (КР). Метод комбинационного рассеяния – это неупругое рассеяние света, при котором происходит обмен энергией между светом и веществом. Существует стоксово (частота рассеянного света уменьшается) и анти-стоксово рассеяние (частота рассеянного света увеличивается). Наиболее интенсивными линиями в спектре КР являются стоксовы линии. Частоту комбинационного рассеяния находят путем вычитания частоты стоксовой линии из частоты релеевского рассеяния (её принимают за “ноль”). Так в 2010 году Шульга Ю. М. и другие [107] исследовали наноструктурированный анатаз диоксида титана (образец 1 – изготовленный золь-гель методом, 2 – порошок, закупленный по каталогу фирмы Aldrich) с помощью комбинационного рассеяния. В работе [107] было установлено, что после ударного сжатия имеет место фазовое превращение (из фазы анатаза в фазу колумбит) частиц порошка диоксида титана, полученных золь-гель методом. Спектры КР порошков показаны на рисунке 1. 16. Спектры обоих образцов соответствуют фазе анатаза: присутствуют 3 E_g пика, которые располагаются при 144, 197 и 639 см⁻¹ [59], 2 B_{1g} пика при 399 и 519 см⁻¹ и A_{1g} пик (513 см⁻¹).

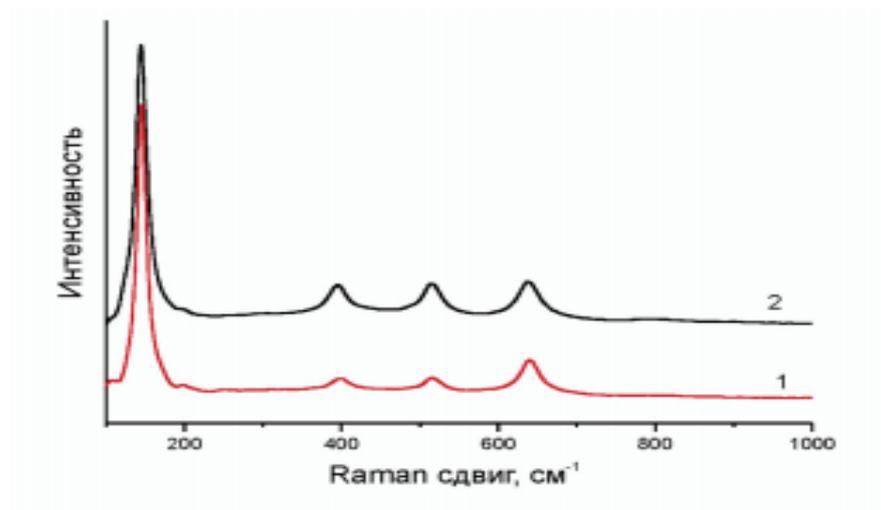


Рисунок 1.16. Спектры КР исходных образцов диоксида титана TiO_2 [107].

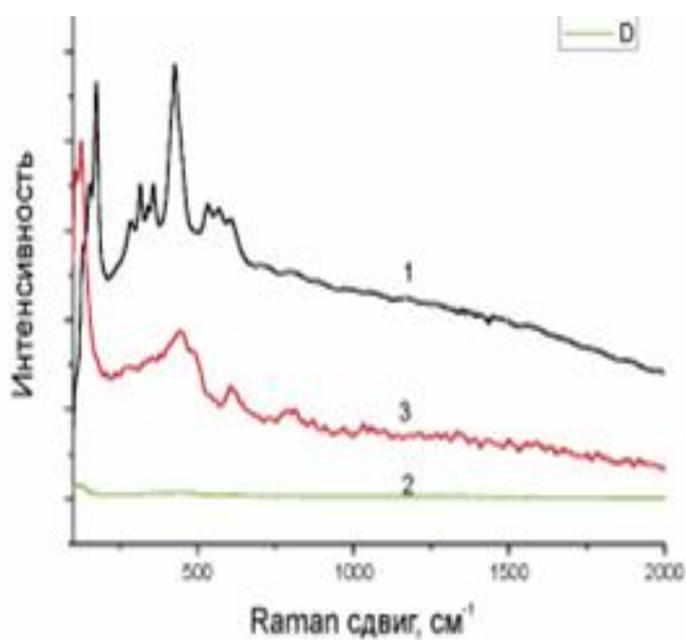


Рисунок 1.17. Спектры КР образцов диоксида титана TiO_2 после ударного сжатия [107].

Для обработки ударным сжатием образцы спрессовывали в виде таблетки. Интенсивность линий в спектре комбинационного рассеяния образцов уменьшилась (рисунок 1.17).

На основании выводов, сделанных в работе [108,109] уменьшение интенсивности линий в спектре КР говорит об аморфизации образца. Кроме того в спектре образцов были обнаружены два пика, которые находятся при 443.4 и 604.6 см⁻¹. Эти пики характерны для фазы рутила. Таким образом, можно утверждать, что после ударного сжатия, исследуемые авторами образцы, превратились в аморфный рутил.

Выводы к главе 1

Резюмируя вышеизложенное, можно утверждать, что для напыления пленок диоксида и оксинитрида титана целесообразнее использовать импульсное реактивное магнетронное напыление, так как оно позволяет получать химически чистые пленки, без ограничений по их размерам и геометрическим формам. И кроме того важной характеристикой такого метода является высокая скорость напыления. Однако при применении РМР необходимо учитывать ряд факторов, таких как:

- 1) стоимость источника питания (для биполярных симметричных источников она минимальна);
- 2) скорость нанесения (при ассиметричном импульсном питании она выше).

Большое преимущество двойного магнетронного распыления по сравнению с ассиметричным импульсным питанием и системой с одним магнетроном состоит в том, что процесс масштабирования происходит до сравнительно высоких уровней мощности. В принципе возможно изготовление униполярных источников питания с такими же уровнями мощностями, но сложность и стоимость таких источников будет значительно выше, чем биполярных импульсных источников питания. В процессе распыления с дополнительным анодом в течение разного полупериода биполярного импульсного питания отсутствует выброс напряжения, что значительно снижает уровень помех в процессе по сравнению с двойным магнетронным распылением и процессом ассиметричного импульсного

распыления. Система с применением одного магнетрона все еще мало используется в наше время, так как для таких систем предлагают источники питания с максимальной мощностью до 30 кВт. Еще одним ограничением для использования систем с одним магнетроном является применение двойного водоохлаждаемого анода.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В НАСТОЯЩЕЙ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационная работа посвящена исследованию структуры, элементного состава, фазового состава, модуля упругости, твердости, коэффициента трения для покрытий диоксида и оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления как в режиме с заземленной подложкой, так и при подаче отрицательного напряжения смещения на нее. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Исследование влияния отношения смеси газов O_2/Ar и отрицательного электрического напряжения смещения (- 60; -100 В) на элементный и структурный состав пленок TiO_2 .
2. Исследование твердости, модуля упругости, коэффициента трения и модуля упругого восстановления покрытий TiO_2 и $TiON$, осажденных методом реактивного магнетронного распыления, как в режиме заземленной подложки, так и при подаче отрицательного напряжения смещения на неё.
3. Исследование закономерностей влияния структурно-фазового состояния покрытий $TiON$ на их физико-механические свойства (твердость, модуль упругости, коэффициент трения).

Следовательно, необходимо было выбрать наиболее приемлемые методики для решения этих задач. В этой главе описываются предметы исследования, метод получения, методики их исследования и приведено описание оборудования, использованного в работе.

2.1. Приготовление образцов

Покрытия диоксида и оксинитрида титана были изготовлены с помощью реактивного магнетронного распыления. На рисунке 2.1 представлена фотография установки реактивного магнетронного напыления, с помощью которой и были

изготовлены использованные в работе образцы. Как описывалось в предыдущей главе, образование зарядов ведет к возникновению дугообразования. Вследствие

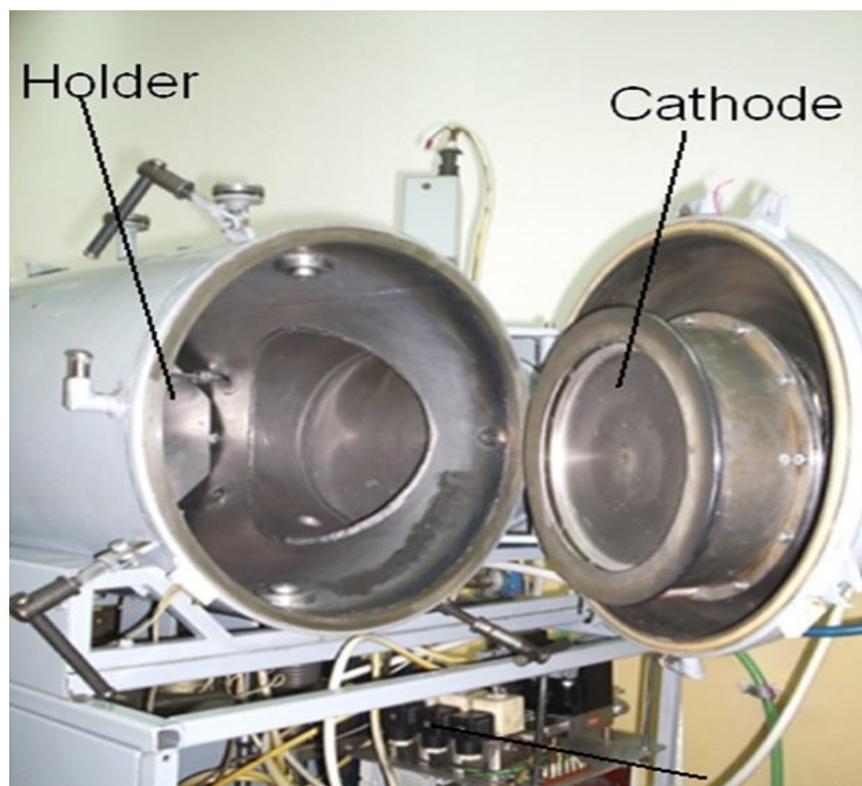


Рисунок 2.1. Фотография установки реактивного магнетронного распыления.

этого образуются “капли” и дефекты на пленке, поэтому для решения такой проблемы при изготовлении пленок используют импульсное напыление. При РМР происходит непрерывная разрядка подложки, тем самым обеспечивается сохранность пленки. Используя импульсное напряжение, вероятность образования микродуг падает с увеличением частоты импульсов, поэтому в работе использовалось импульсное магнетронное напыление (раздел 1.7.2). Изображение принципа работы магнетрона показано на рисунке 2.2. При подаче на подложку отрицательного потенциала смещения одновременно с процессом осаждения покрытия происходит направленное движение к ней положительно заряженных ионов с высокой энергией, причем как ионов рабочего газа, так и мишени. Одновременно с процессом напыления, происходит и распыление растущей пленки.

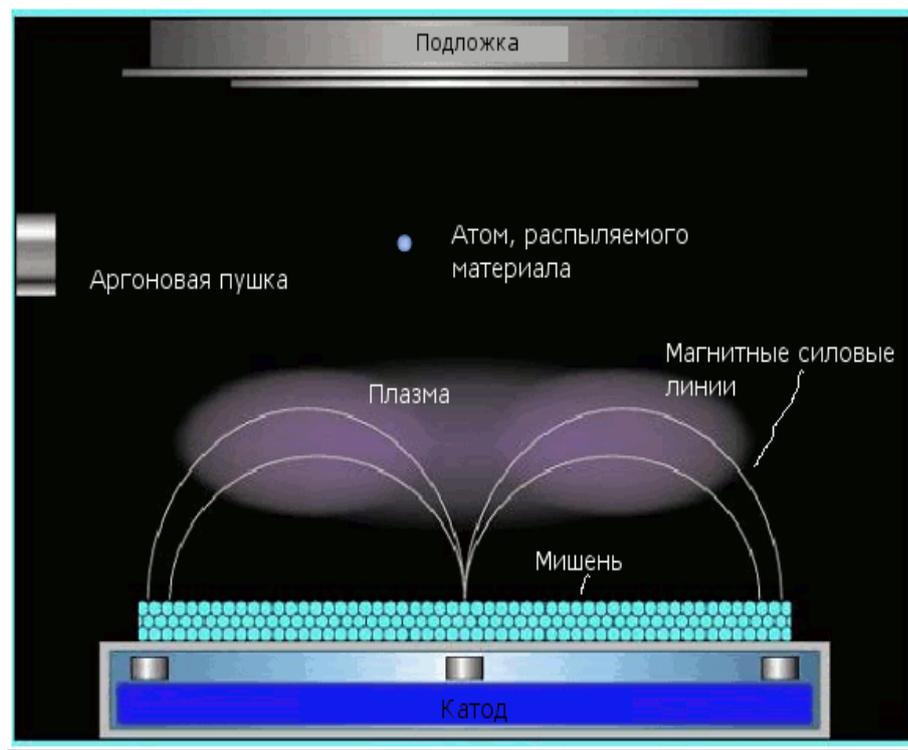


Рисунок 2.2. Схема принципа работы магнетрона.

Однако бомбардировка поверхности подложки заряженными частицами приводит к более интенсивному перемешиванию поверхностных и напыляемых частиц, способствуя утолщению переходного слоя и повышению однородности образуемых поверхностных слоев.

Энергия ионов, бомбардирующих растущую поверхность, определяется ее потенциалом относительно плазменного потенциала, а плотность ионного потока – плотностью прилегающей к подложке плазмы. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода (O_2) и азота (N_2), либо (O_2+N_2). В качестве подложки для нанесения покрытий использовались образцы нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Для получения покрытий использовались следующие параметры напыления: материал катода – Ti (марка ВТ 1-0), давление в камере – 10^{-1} Па, мощность источника питания магнетрона 1кВт. Температура поверхности подложки при осаждении составляла 380 К. Скорость натекания рабочего газа – 5 мл в минуту, значения напряжения смещения, подаваемого на подложку составляли $U_{см} = -60$ В, -100 В. Соотношения смеси газов N_2/O_2 : 1/1. Частота следования импульсов – 60 кГц. Контроль процесса осаждения пленок

осуществлялся с использованием спектрометра Avaspec 3648 в режиме реального времени в диапазоне 200–1000 нм с разрешением 1.5 нм и времени записи спектра 800 мс. Линии оптических спектров были идентифицированы на основании базы данных NIST. Толщины покрытий измерялись на спектральном комплексе “Эллипс-1891 САГ”, угол падения составлял 70° в диапазоне длин волн 250–1000 нм.

2.2. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния, основанная на неупругом рассеянии света, позволяет идентифицировать колебательные состояния молекул. В результате спектроскопия комбинационного рассеяния дает бесценный аналитический инструмент для получения «отпечатков пальцев» молекул, а также мониторинг изменений в структуре молекулярных связей (например, изменения состояния напряжений и деформаций). По сравнению с другими колебательными методами спектроскопии такими, как ИК-Фурье и БИК, комбинационное рассеяние имеет несколько основных преимуществ. Они связаны с тем, что эффект Рамана проявляется в рассеянном, а не в поглощенном образце света. В результате, спектроскопия комбинационного рассеяния практически не требует подготовки образцов и нечувствительна к полосе поглощения воды. Поэтому с помощью комбинационного рассеяния света можно исследовать как твердые тела, так и жидкости и газы, через прозрачные контейнеры из стекла или пластика. Луч от волны лазера рассеивается на исследуемом образце. В спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которые отсутствуют в возбуждающем пучке света. Эти лучи с помощью собирающей линзы формируются в один пучок и попадают на светофильтр, где линии слабой интенсивности (рамановские) отделяются от линий сильной интенсивности (релеевские). Рамановские линии усиливаются и подаются на детектор, который определяет частоту их колебания.

Используя спектральные библиотеки, легко увидеть, что спектры комбинационного рассеяния могут быть применены для идентификации и проверки состава материалов. В настоящей работе структура осажденных пленок исследовалась методом рамановской спектроскопии. Рамановские спектры получены с использованием комплекса Centaur HR, включающего в себя спектрометр с разрешением 0,01 нм, получаемым за счет использования монохроматора с двойной дисперсией. В качестве источника излучения применялся одномодовый лазер с длиной волны 538.2 нм, мощностью 50 мВт. Centaur HR – комплекс [105], сочетающий сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный микроскоп/спектрометр с двойной дисперсией для получения спектров рамановского рассеяния и флюоресценции спектральных изображений, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп. Комплекс Centaur HR (рисунок 2.3) [114] предназначен для проведения исследований свойств поверхности методами оптической микроскопии, спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Он позволяет получать спектры рамановского рассеяния и/или флюоресценции, конфокальные лазерные и конфокальные спектральные изображения (картирование поверхности). Конструкция комплекса Centaur HR дает возможность работать как с отдельными методиками (например, с конфокальной лазерной микроскопией), так и проводить совмещение методик (включая совмещение полей сканирования).

Centaur HR совмещает в себе:

- сканирующий зондовый микроскоп (атомно-силовой микроскоп в базовой комплектации) для получения топографии поверхности и других её характеристик;
- традиционный прямой оптический микроскоп исследовательского класса для визуализации поверхности объекта исследований и совмещения методик исследования;
- конфокальный лазерный микроскоп (конфокальная сканирующая лазерная микроскопия в отраженном свете, в качестве детектора используется ФЭУ);



Рисунок 2.3. Фотография установки АСМ/Раман спектрометра Centaur HR.

- конфокальный микроскоп комбинационного (рамановского) рассеяния с высоким спектральным разрешением (конфокальная спектральная микроскопия) за счет использования монохроматора с двойной дисперсией;
- конфокальный флуоресцентный микроскоп с высоким спектральным разрешением (конфокальная спектральная микроскопия) за счет использования монохроматора с двойной дисперсией;
- спектрометр комбинационного (рамановского) рассеяния (спектроскопия в точке) с высоким спектральным разрешением за счет использования монохроматора с двойной дисперсией;
- спектрометр флуоресценции (спектроскопия в точке) с высоким спектральным разрешением за счет использования монохроматора с двойной дисперсией;

С помощью данного комплекса можно получать спектрально-топографические данные образцов, в том числе и отдельные спектры в каждой точке. С помощью рамановской спектроскопии на основании сравнения топографии поверхности, возможно, определить структуру исследуемых веществ. В комплексе Centaur HR сочетается и спектроскопия комбинационного рассеяния, и сканирующая зондовая микроскопия. Благодаря этому, проводят исследования в области физики, химии, биологии, междисциплинарных наук,

таких как: материаловедение, фармацевтика, биотехнологии и нанотехнологии. Это изучение состава, структуры и взаимодействия органических и неорганических веществ, особенностей структуры биологических клеток и микроэлектромеханических систем (MEMS) и многое другое.

Главной отличительной особенностью Centaur HR является возможность измерения рамановских спектров вблизи линии возбуждения до 20 см^{-1} , и высоким спектральным разрешением 0.01 нм . Все имеющиеся на рынке аналоги имеют возможность измерения спектров $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ в силу классической конструктивной особенности, связанной с применением краевых режекторных фильтров, что и ограничивает их возможности. Монохроматор в Centaur HR имеет уникальную оптическую схему, устраняющую этот недостаток без использования краевых фильтров.

Принципиальная схема прибора показана на рисунке 2.4.

Преимущества Centaur HR:

- совместная работа сканирующего основания Ratis (сканирующий пьезостол) и сканирующей головки СЗМ Certus для проведения сканирования и позиционирования, как зондом, так и образцом;
- две независимые конфокальные схемы для получения лазерных конфокальных изображений и конфокальных (рамановских и флуоресцентных) конфокальных изображений;
- использование ёмкостных датчиков для точного позиционирования и обеспечения высокой точности удержания и перемещения зонда или образца при сканировании. Высокая точность при операциях подвода/отвода и сканировании участков с различным разрешением и/или размерами;
- функция автоматической фокусировки (автофокус) на поверхности или в объёме по оптическим изображениям и по интенсивности сигнала, отраженного лазерного излучения, благодаря использованию однокоординатной пьезоподвижки Vectus;

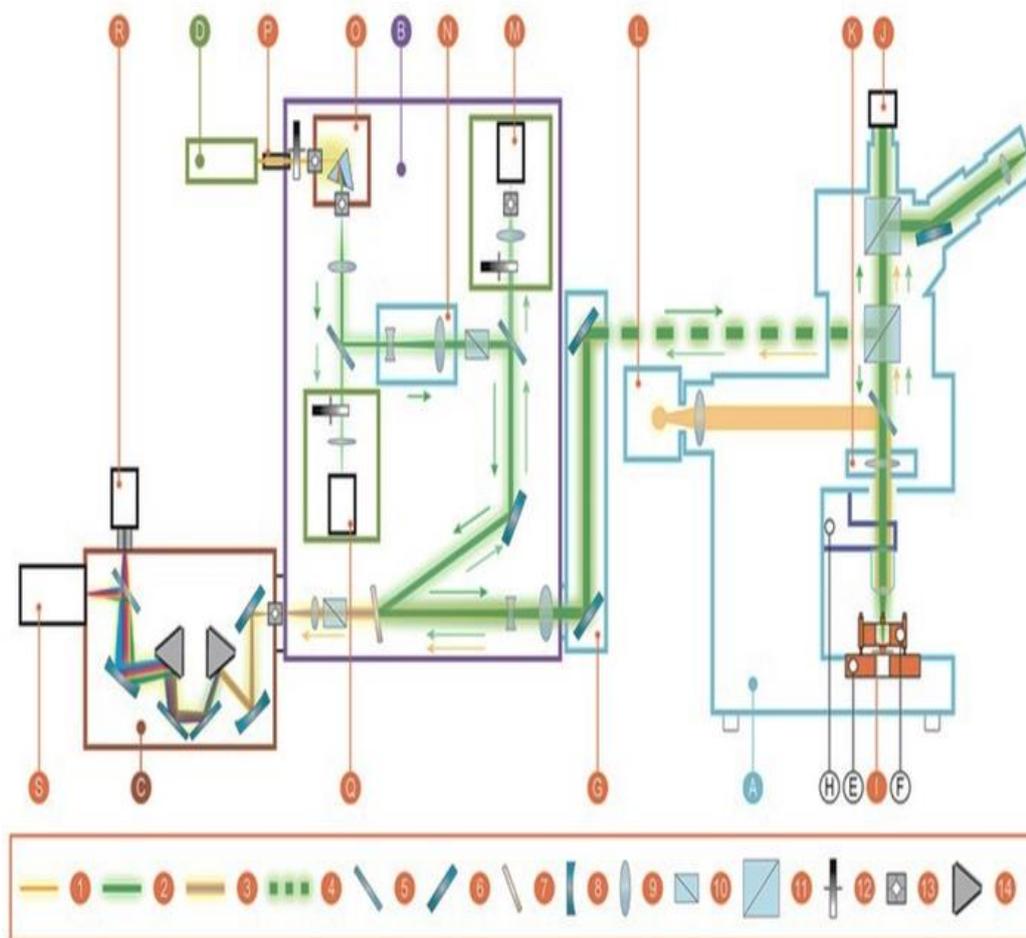


Рисунок 2.4. Принципиальная схема прибора комплекса Centaur HR, где А – оптический микроскоп, К – конденсатор, В – оптико-механический модуль, L – осветитель, С – монохроматор, D – лазер, М – ФЭУ для конфокальной лазерной микроскопии, Е – сканирующее основание, О – предмонохроматор, N – уширитель пучка, Р – коллиматор, Е – сканирующее основание, 1 – входящее излучение, 2 – входящее очищенное излучение, 3 – вторичное излучение (раман/флюоресценция), 4 – вход/выход излучения перпендикулярно устройству на схеме, 5 – расщеплитель.

- получение послойных 3D оптических и конфокальных оптических и спектральных изображений;
- одновременное получение информации о топографии поверхности, спектральных и оптических характеристиках при использовании методик сканирования по разным каналам и при совмещении полей сканирования (СЗМ/Раман/конфокальная микроскопия);

- получение спектра флюоресценции и/или комбинационного (рамановского) рассеяния с высоким спектральным разрешением в каждой точке поверхности сканирования;
- использование методик традиционной оптической микроскопии для визуализации поверхности исследуемых образцов;
- низкий уровень шумов за счет горизонтального расположения оптико-механического модуля;
- получение панорамных спектров с использованием полного диапазона дифракционных решеток для получения полных спектров рамановского рассеяния и флюоресценции;
- единый контроллер и программное обеспечение для полноценной совместной работы оборудования входящего в состав Centaur U HR.

В состав Centaur HR входят:

- сканирующая СЗМ головка Certus для осуществления методик сканирования зондом и позиционирования зонда;
- сканирующее основание Ratis для работы с методиками сканирования образцом и позиционирования образца относительно зонда или лазерного пятна;
- два независимых конфокальных модуля для лазерной конфокальной микроскопии (в качестве детектора используется ФЭУ) и спектральной конфокальной микроскопии/спектроскопии (в качестве детектора используется ПЗС матрица для научных исследований);
- монохроматор с двойной дисперсией для получения спектров с высоким спектральным разрешением;
- источник лазерного излучения (твердотельный лазер с диодной накачкой - DPSS, для рамановской спектроскопии);
- прямой (upright) оптический микроскоп исследовательского класса с набором объективов;
- однокоординатная пьезоподвижка Vectus для автоматической или полуавтоматической фокусировки, оптического сканирования по оси Z;

- механическая подвижка для объектива для грубой полуавтоматической фокусировки (управляемой с компьютера);
- контроллер управления основными частями Centaur HREG-3000;
- рабочая станция (персональный компьютер);
- единое программное обеспечение NSpec.

2.3. Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС)

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и других методов. Методы исследования способны анализировать саму поверхность. Основная информация о составе материала поступает уже из его приповерхностной области (толщиной порядка 10 \AA). Чувствительность методов должна быть достаточной для обнаружения малых долей моноатомного слоя большинства элементов.

Взаимодействие быстрых ионов с твердым телом приводит к выбиванию атомов и молекул материала, как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. На таком явлении сравнительного эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и на принципе высокочувствительных масс – спектрометрических измерениях и основан метод ВИМС. У него, имеются свои недостатки, но только он один дает столь широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе. Наиболее важными его характерными особенностями, являются: очень низкий порог чувствительности для большинства элементов (меньше 10^{-4} моноатомного слоя), измерение профилей концентрации малых долей примесей с разрешением по глубине меньше 50 \AA , разрешение по поверхности порядка микрометра, возможность изотопического анализа и обнаружение элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т. д.). Все это вызывает повышенный интерес к нему.

Метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) – это один из физических методов, применяющийся для исследования твердых тел. В нем

исследуются практически все элементы периодической системы Менделеева. Основан он на идентификации вторичных ионов элементов, входящих в состав исследуемого вещества. Для диссертационной работы при выборе методов исследования элементного состава одним из важных критериев было получение информации, как с приповерхностных слоев покрытий, так и с глубины. Кроме того, с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии были получены профили распределения вторичных ионов основных элементов, входящих в состав покрытия. Установка ВИМС состоит из четырех основных блоков: источника первичных ионов и системы формирования пучка, держателя образца и вытягивающей вторичные ионы линзы, масс-спектрометра для анализа вторичных частиц по отношению массы к заряду (m/e) и высокочувствительной системы регистрации ионов. Для получения первичных ионов в большинстве установок используются газоразрядные или плазменные источники. Совместно с соответствующей системой формирования и транспортировки пучка эти источники обеспечивают широкие пределы скорости распыления поверхности – от 10^{-5} до 10^3 Å/с. Разделение вторичных частиц по m/e производится либо магнитными, либо квадрупольными анализаторами. Наиболее широко распространенным анализатором в установках ВИМС, очень удобным при анализе состава образцов и обнаружении малых количеств (следов) элементов в них, является магнитный спектрометр с двойной фокусировкой (в котором осуществляется анализ по энергии и по импульсу), что связано с его высокой чувствительностью к относительному содержанию. Для таких многоступенчатых магнитных спектрометров фоновый сигнал, возникающий из-за хвостов основных пиков материала матрицы (рассеяние стенками, на атомах газа и т. д.), может быть сведен к уровню менее 10^{-9} для общего фона и всего 10^{-6} для масс, близких к основному пику. Все же в отдельных конкретных случаях более практичным может оказаться менее дорогой квадрупольный анализатор. Весь эксперимент осуществляется в режиме сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумная часть масс-спектрометра MS-7201M состоит из: двух ионного источника, иммерсионного объектива, масс-сепаратора, вторично-

электронного умножителя, шлюзовой камеры с держателем образцов, ионно-электронного преобразователя, функциональная схема которого представлена на рисунке 2.5.

Исследуемый образец бомбардируется пучком ионов аргона с энергией 4,5 кэВ плотностью тока 10 мкА/см^2 , площадь сечения с поверхностью составляет $2,5 \text{ мм}^2$. Первичные ионы аргона выбивают вторичные ионы с поверхности

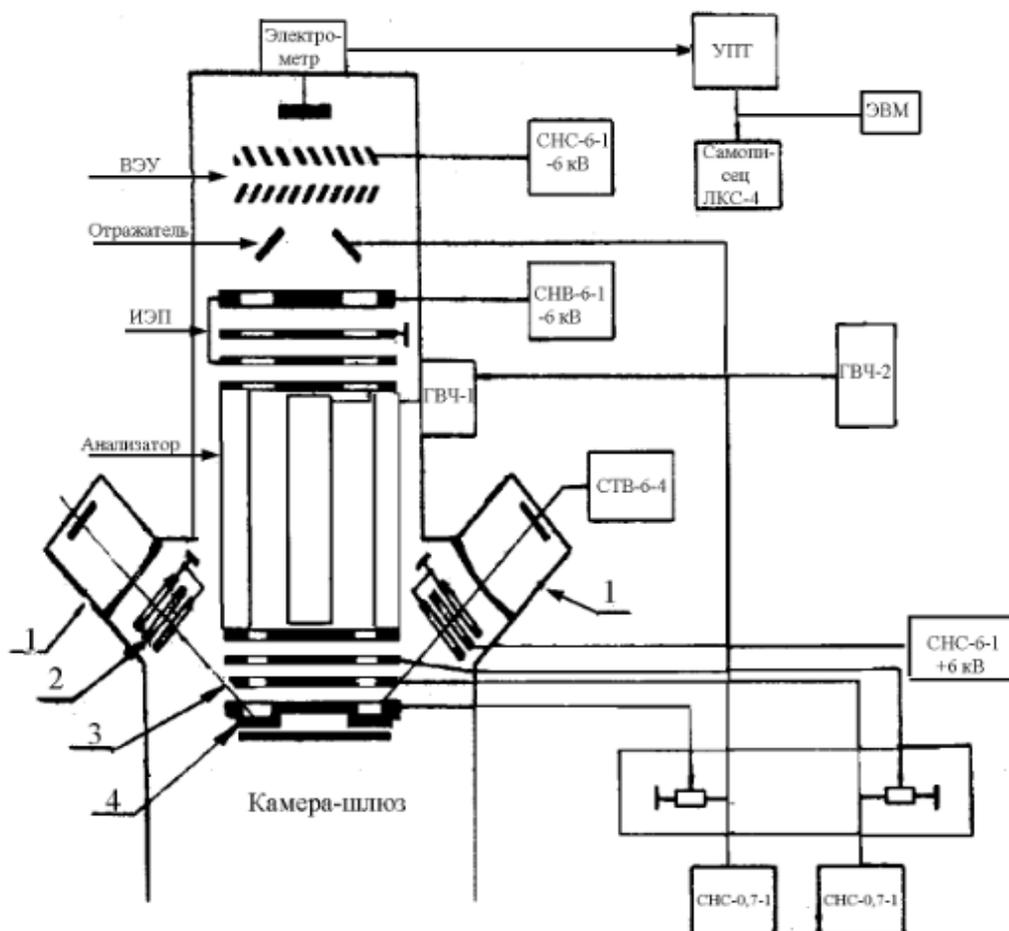


Рисунок 2.5. Функциональная схема масс-спектрометра вторичных ионов MS-7201M: поз.1 – два ионных источника, поз. 2 – оптическая система фокусировки первичного пучка, поз.3 – двухканальный иммерсионный объектив, поз. 4 – шлюзовая камера с держателем образцов, ВЭУ – вторично-электронный умножитель, ИЭП – ионно – электронный преобразователь.

исследуемого образца. Скорость распыления примерно 0.03 нм/с . Затем они попадают в масс-анализатор, где происходит разделение по отношению массы к заряду. После чего вторичные ионы попадают в детектор, где определяется их интенсивность тока с последующей подачей автоматической регистрации на

компьютер для дальнейшей обработки информации об исследуемом веществе [114–118]. Используя известные данные о массах ионов, коэффициентах элементной чувствительности, можно выполнить качественный и количественный анализ исследуемого вещества. Напряжение анодов ионного источника составляло 4 кВ, напряжение на образцах 150 В, напряжение ускоряющего электрода ионно-электронного преобразователя минус 2.1 кВ, предельный вакуум анализатора 6.5×10^{-3} Па.

Кроме того с помощью метода ВИМС можно построить профиль распределения основных элементов, входящих в состав образца по глубине. На рисунке 2.6 представлена фотография установки вторично-ионного масс-спектрометра МС-7201М [115].

Регистрация данных вторично-ионного масс-спектрометра проводится с



Рисунок 2.6. Фотография установки вторично-ионного масс-спектрометра МС-7201М.

помощью определенной системы, блок схема которой приведена на рисунке 2.7. Система обладает программой записи данных, которая управляется под операционной системой Windows 7, обработка данных осуществляется с

помощью пакета программ (ORIGIN), кроме этого возможен контроль процесса записи спектра на компьютере.

2.4. Метод рентгенофазового анализа

Покрытия в большинстве случаев состоят из нескольких фаз. Задачей рентгенофазового анализа является определение фазового состава твердых тел и количественного соотношения этих фаз в исследуемом веществе. Каждой фазе принадлежит определенная кристаллическая структура, которая в свою очередь обладает только ей соответствующим набором межплоскостных расстояний d_{hkl} . Анализ осуществляется с расшифровки рентгенограмм. Определяется концентрация фазы в смеси по установленной теоретической или экспериментальной зависимости между интенсивностью дифракционного максимума и содержанием фазы. Идентификация фазового состава исследуемого образца осуществляется путем сравнения полученных из эксперимента спектральных данных с табличными значениями 2θ , d_{hkl} и интенсивности линии в картотеке баз данных American Society for Testing and Materials. Фазовый состав покрытия определялся методом рентгенофазового анализа, используя рентгеновский дифрактометр XRD-7000. Дифрактограммы снимались в геометрии скользящего пучка (Cu K α -излучение). Контактный угол смачивания был измерен на установке Easy Drop методом сидячей капли, для расчета поверхностной энергии использовались данные контактного угла смачивания по двум жидкостям (деионизованная вода и глицерин).

2.5. Оже-электронная спектроскопия

В спектре вторичных электронов есть группы электронов, энергия которых определяется атомами, испустившими эти электроны. Они называются оже-электронами, которые являются основой метода электронной оже-спектроскопии.

На рисунке 2.7 продемонстрирована схема процесса оже-эффекта. Первичный электрон с энергией E_p создает вакансию на уровне К. Образовавшаяся вакансия (за время $t \sim 10^{-14} - 10^{-16}$ секунд) заполняется электроном с уровня L_1 (согласно рисунку 2.8).

Энергия, высвобождаемая при таком переходе, реализуется двумя способами: с испусканием гамма-кванта либо будет передана другому электрону ($L_{2,3}$ – уровень, рисунок 2.8), который в свою очередь покидает атом. Такой испускаемый электрон называется оже-электроном. Первый вариант наиболее вероятен при энергии связи электронов, превышающих 1 кэВ, второй не

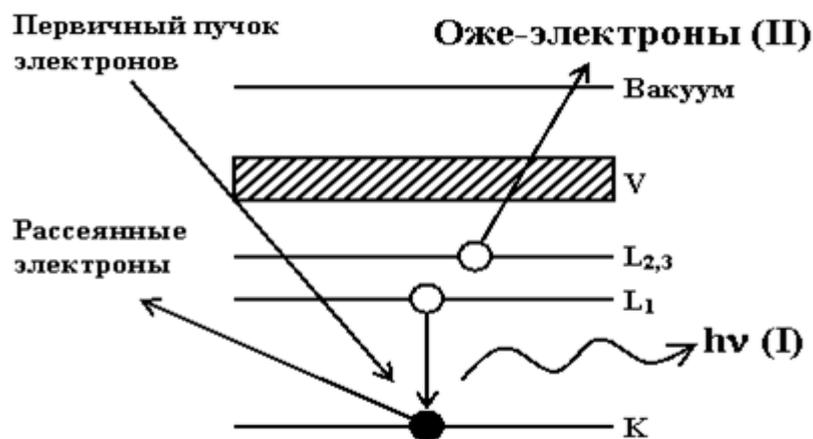


Рисунок 2. 7. Схема образование гамма-излучения (I) и оже-электронов(II).

превышающих 1 кэВ. Главной характеристикой анализа является определение концентрации входящих в состав исследуемых образцов элементов. Относительная атомная концентрация C_x , определяемая в долях единиц для любого вида атомов n равна:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = 1 \frac{I_i}{S_i}, \text{ где } I_i - \text{ ток оже-электронов, } S_i - \text{ фактор чувствительности.}$$

На рисунке 2.8 представлена схема экспериментальной установки в оже-спектроскопии. Пучок электронов формируется электронной пушкой и фокусируется в определенную точку образца. Электроны, эмитированные с

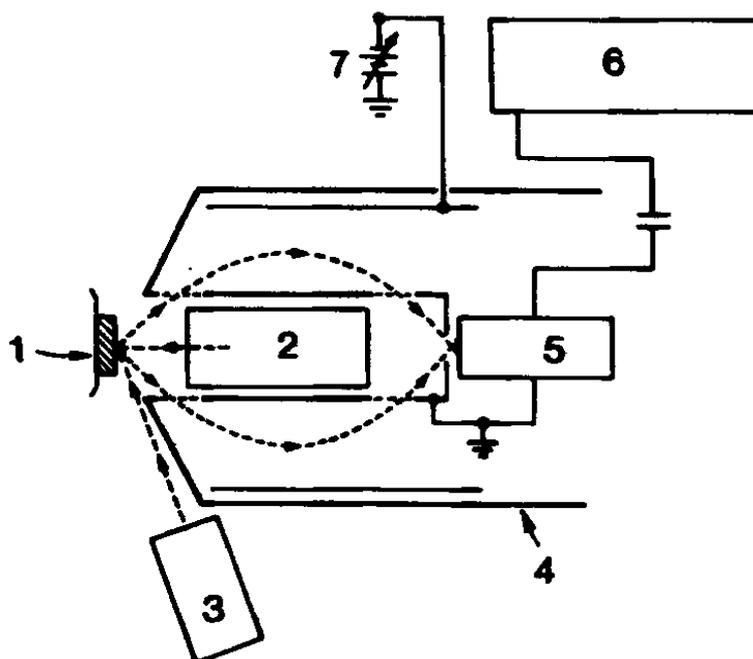


Рисунок 2.8. Схема экспериментальной установки, используемой в оже-спектроскопии 1–мишень, 2 – электронная пушка, 3 – пушка для ионного распыления, 4 – магнитная защита, 5 – детектор, 6 – накопитель данных, 7 – управление разверткой.

поверхности образца, проходят во входную апертуру, затем разбираются анализатором, и уже отобранные электроны по энергиям отправляются к вторично-электронному умножителю и регистрируются. Диапазон энергий электронов определяется разрешением $R = \Delta E/E$ и укладывается в пределы 0.2–0.5%. В работе использовалась установка “Шхуна”. Фотография оже-спектрометра “Шхуна” изображена на рисунке 2.9. Разрешение по глубине достигало до 0.5 нм, чувствительность метода 0.1 ат. %.



Рисунок 2.9. Фотография оже-спектрометра “Шхуна”.

2.6. Растровый электронный микроскоп

Исследование морфологии покрытий диоксида и оксинитрида титана проводилось с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ -103 М. Прибор оснащен компьютерным управлением и программным обеспечением, позволяющим проводить математическую обработку полученных результатов. Изображение поверхности формируется, используя данные о пространственном и энергетическом распределении электронов, эмитированных из приповерхностной области под воздействием луча-зонда. Энергия электронного пучка (40 кэВ), диаметр сканируемой области поверхности образца 1 мкм. В исследуемой области происходит упругое и неупругое рассеяние электронов на мишени, при этом в детекторе появляются характерные сигналы. Интенсивность этих сигналов и дает информацию о топографии исследуемого участка поверхности образца.

2.7. Методы исследования механических характеристик

2.7.1. Высокотемпературный трибометр (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-АХ0000).

С помощью высокотемпературного трибометра (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-АХ0000) измеряли коэффициенты трения и изнашиваемость образцов. Фотография прибора для измерения коэффициента трения представлена на рисунке 2.10.

Его работа полностью автоматизирована и управляется персональным компьютером с возможностью отображения измеряемой величины в режиме реального времени. Образец помещали на вращающемся диске, который во время эксперимента нагревается до температуры $\sim 800^{\circ}\text{C}$. Перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился керамический шарик (диаметр 5 мм). Коэффициент трения в эксперименте определяли по измерению прогиба эластичного рычага. После этого определяли износ покрытий с помощью



Рисунок 2.10. Фотография прибора PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000.

измерения трека, полученного в результате воздействия индентора на образец. Нагрузка на индентор составляла 2 мН, частота вращения 250 об/мин., диаметр диска $r = 55\text{мм}$, $h = 10\text{мм}$.

2.7.2. Нанотвердомер (Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X)

Нанотвердомер использовался для определения микротвердости и модуля Юнга. В нем реализуется измерение нанотвердости материалов с поверхности вглубь образца. Фотография нанотвердомера Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X представлена на рисунке 2.11. Современное программное обеспечение имеет все необходимые опции для управления и обработки данных. Нанотвердость измерялась методом царапания, а модуль Юнга – методом кривых нагружения на приборе Nano Scan при нагрузке 3 и 5 мН. Определение твердости и модуля Юнга проводилось при помощи методик Оливера-Фарра и Виккерса. При этом одновременно со снятием диаграмм, происходило определение твердости и модуля Юнга, что позволило в дальнейшем сравнивать соотношения твердости для покрытий разного структурного состояния. Точность измерения глубины отпечатка составляет $\pm 0.03\text{ нм}$, а нагрузки на индентор $\pm 1\text{ мкН}$. Скорость внедрения индентора в поверхность составляла 6 нм/с. При этом нагрузка индентора линейно увеличивалась от 1 мН до 5 мН при цикле



Рисунок 2. 11. Фотография нанотвердомера Nano Hardness Tester NHT- S- AX- 000X.

нагрузки (1 минута) и разгрузки (1 минута) на глубине до 350 нм. Диаграммы были записаны с помощью компьютерной диаграммы по методу Оливера-Фарра.

2.7.3. Трехмерный бесконтактный профилометр (Micro Measure 3D Station)

С помощью трехмерного бесконтактного профилометра была измерена шероховатость образцов оксинитрида и диоксида титана.

Фотография прибора представлена на рисунке 2.12. Установка, как и

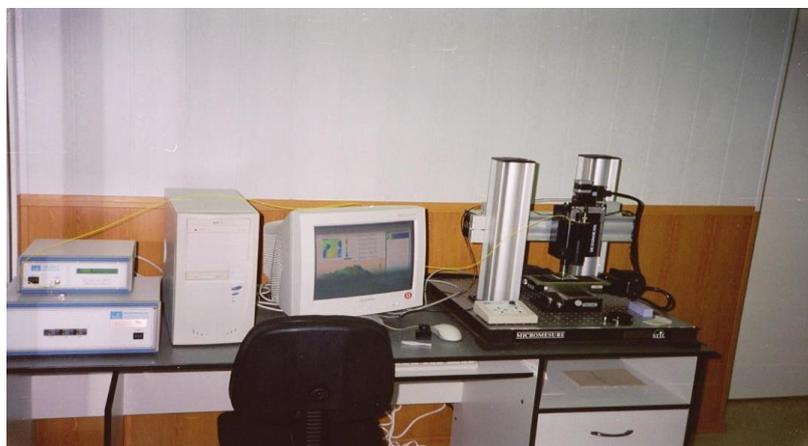


Рисунок 2.12. Фотография профилометра, используемого в работе.

предыдущие приборы для измерения механических характеристик образцов, автоматизирован, поэтому можно автоматически управлять процессом эксперимента. Размер зоны сканирования составлял $X=100$ мм, $Y=100$ мм, $Z= 50$ мм, размер шага (X и Y) 0.1 мкм, максимальная скорость перемещения по осям X и $Y-20$ мм/с. Изображение участка покрытий в 3D форме составляло $80 \times 60 \times 10^6$ м.

Выводы к главе 2

1. Анализ данных литературных источников по методам исследования фазового, структурного и элементного состава и триботехнических характеристик покрытий позволил выбрать наиболее подходящие из них.
2. Описаны технологические параметры получения покрытий диоксида и оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления.
3. Выбраны методы исследования, которые позволяют качественно оценить влияние отношение смеси газов O_2/Ar на изменение элементного состава покрытий диоксида титана, исследовать структурно-фазовые превращения покрытий оксинитрида титана, связанные с изменением режимов при их напылении (вторично-ионная масс-спектрометрия, оже-электронная спектроскопия, рамановская спектроскопия, рентгенофазовый анализ).
4. Предложены методы измерения микротвердости, модуля упругости, коэффициента трения, упругого восстановления, учитывая особенности их физико-механических свойств.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК TiO₂ И Ti-O-N

Срок службы многих изделий определяется состоянием их поверхности (границы раздела пленка–подложка), поэтому для продления их срока эксплуатации в настоящее время развивается много технологий и способов, одним из которых является и обработка растущего покрытия пучками частиц. В работе для улучшения срока годности покрытий диоксида и оксинитрида титана, осаждённых реактивным магнетронным напылением, была предложена бомбардировка растущей пленки во время напыления положительно заряженным ионами титана (мишень) и аргона (рабочий газ), путем подачи отрицательного потенциала смещения на подложку. Значения подаваемых напряжений варьировались от (- 60 В) до (- 100 В). Затем проводили сравнение механических свойств покрытий, изготовленных как в режиме без смещения, так и после подачи отрицательного напряжения смещения на нее. Результаты экспериментов описаны в нижеследующих под главах данного раздела.

3.1. Приготовление образцов

Как известно, покрытие или поверхность изделий определяет долговечность самого изделия. В изделиях авиационной техники практически на все металлические детали и узлы наносят те или иные покрытия с целью защиты их от высоких температур, коррозии. Наряду с различными металлизационными и гальваническими покрытиями получили распространение и другие виды покрытий. В медицине, в качестве имплантатов нужно использовать покрытия, которые обладают прочной адгезией покрытия к металлу. Наиболее востребованной задачей в создании покрытий изделий является создание новых материалов, толщина которых достигает нескольких нанометров, главной механической характеристикой которых является нанотвердость. В настоящее время для этих целей учеными широко исследуются оксинитридные и

Таблица 3.1. Режимы формирования исследованных образцов покрытий: $U_{см}$ – электрическое смещение; O:N – величина отношения кислород/азот в составе реакционного газа; n – показатель преломления.

№ образца	состав	$U_{см}$, В	O:N	толщина, нм	n
#1 ₂	TiON	100	1	230	2,3
#1 ₃	TiON	60	1	199	2,46
#1 ₅	TiON	-	1/3	650	
#1 ₆	TiON	60	1	199	2.2
#1 ₇	TiON	100	1	240	2.25

диоксидные покрытия с различными способами их нанесения в связи с тем, что они обладают высокой твердостью, антикоррозионными свойствами, биологической индифферентностью, совместимостью с тканями человека.

Таблица 3.2. Режимы формирования исследованных образцов покрытий: $U_{см}$ – электрическое смещение; O₂:Ar – величина отношения кислород/аргон в составе реакционного газа; n – показатель преломления.

№ образца	состав	$U_{см}$, В	O ₂ :Ar	толщина, нм	n
#0 ₂	TiO ₂	60	1:1	390	2,6
#0 ₃	TiO ₂	100	1:1	210	
#0 ₄	TiO ₂	-	3.5:0.05	520	
#0 ₆	TiO ₂	-	3.5:0.05	550	
#0 ₇	TiO ₂	-	3.5:0.05	1050	
#0 ₈	TiO ₂	-	3.5:0.05	2000	

В таблицах 3.1, 3.2 приведены режимы формирования исследованных образцов покрытий исследуемых образцов. При напылении покрытий диоксида титана в качестве плазмообразующего газа использовался аргон (Ar), а реактивным газом являлся кислород (O₂). Отношение смеси (O₂:Ar) при напылении покрытий в режиме без смещения составляло 3.5:0.05. Для покрытий, изготовленных в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке было равно 1:1. Для изготовления покрытий оксинитрида титана в качестве реактивных газов при напылении покрытий оксинитрида титана использовалась смесь кислорода (O₂) и азота (N).

3.2. Определение микротвёрдости TiO₂ и Ti-O-N покрытий

Без оценки твердости покрытий нельзя достоверно оценивать эксплуатационные характеристики материалов. В настоящей работе микротвердость оксинитридных и диоксидных покрытий титана измеряли с помощью нанотвердомера NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X. Исследовались серии образцов изготовленных в режиме отрицательного напряжения смещения ($U_{см} = -60$ В; -100 В). На поверхность образца помещали индентор в место, которое выбиралось с помощью оптического микроскопа, встроенного в него. Отслеживание перемещений образцов под индентором происходило с использованием автоматизированного столика, управляемого программированным пультом управления с помощью компьютеризированного программного обеспечения. Как известно, чем выше твердость покрытия, тем на меньшую глубину проникает индентор при нагрузке вглубь материала. Определение твердости и модуля Юнга проводилось при помощи методики Оливера-Фарра, которая заключается в непрерывном измерении величины приложенной силы – P , и глубине отпечатка – h , построении характерных $P(h)$ диаграмм и учете реальной геометрии используемого индентора. В качестве индентора использовалась пирамида Виккерса. Твердость рассчитывалась по формуле $H = P_{\text{макс}}/A_c$, где $P_{\text{макс}}$ – значение максимальной нагрузки, приложенной к материалу; A_c – площадь проекции отпечатка пирамиды Виккерса. Скорость нагружения алмазной пирамидки Виккерса была линейной при силе 5 мН и времени цикла нагружения (1 мин.) – разгружения (1 мин.). Было проведено двадцать точек индентирования поверхности каждого образца, а затем были рассчитаны соответствующие средние значения H , E , S . На рисунке 3.1 представлена зависимость твердости стальных образцов в макродиапазоне от силы сопротивления стальных образцов внедрению пирамиды Виккерса [120]. На рисунке 3.2 показаны результаты исследований по определению микротвердости покрытий оксинитрида титана. Сравнивая рисунки 3.1 и 3.2, можно выявить следующую зависимость (при использовании в качестве индентора пирамиды

Виккерса): с увеличением глубины внедрения индентора, микротвердость

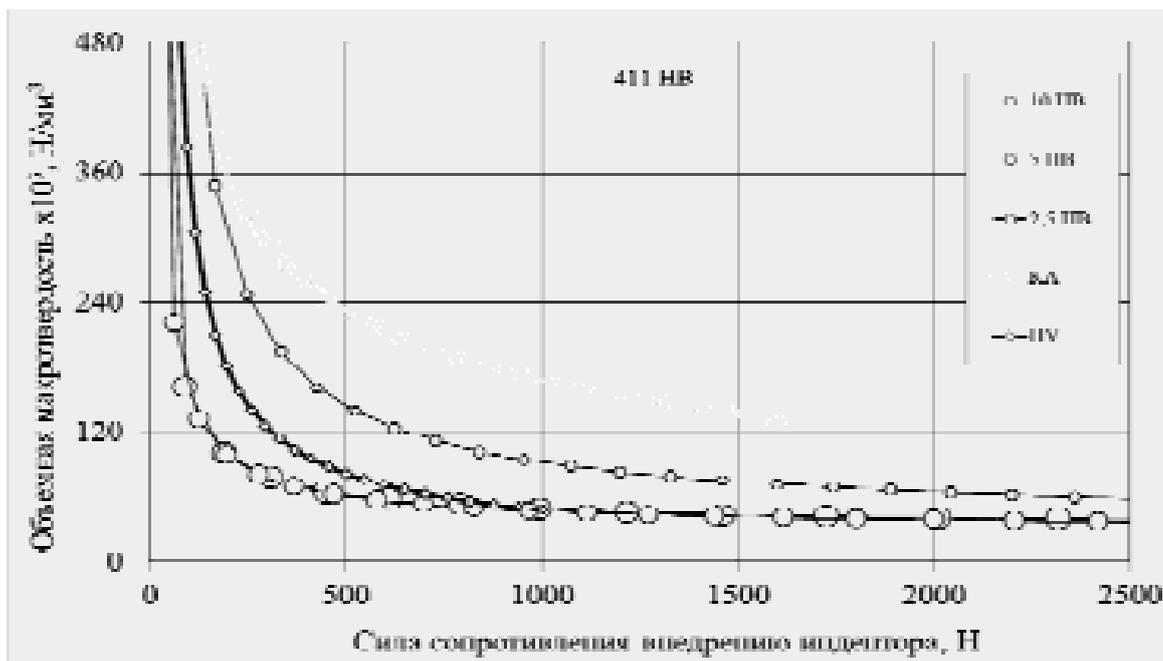


Рисунок 3.1. Зависимость микротвердости стальных образцов от силы сопротивления материала внедрению индентора [120].

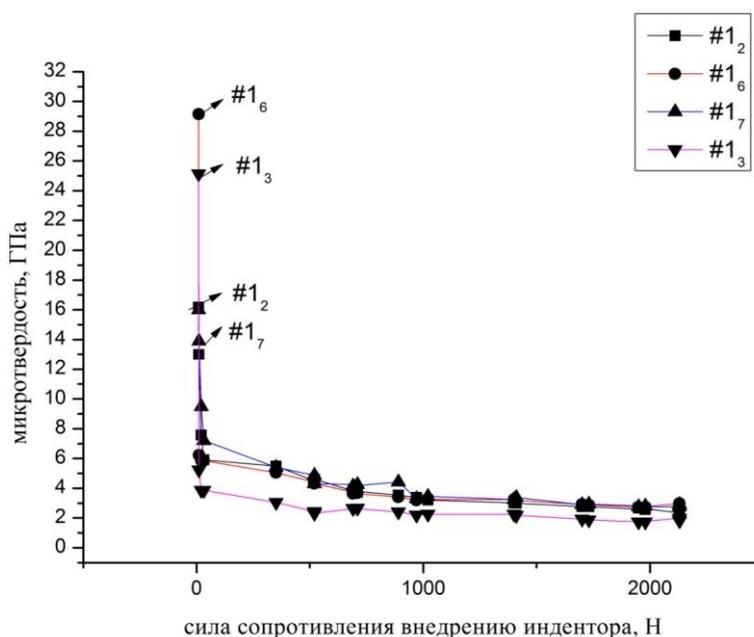


Рисунок 3.2. Зависимость микротвердости от силы сопротивления материала при внедрении индентора в образцы Ti-O-N: #1₂ ($U_{см} = -100$ В), #1₃ ($U_{см} = -60$ В), #1₆ ($U_{см} = -60$ В), #1₇ ($U_{см} = -100$ В).

уменьшается. Полученные в диссертационной работе результаты согласуются с данными работы Мощенко В.И. [120]. Для покрытий оксинитрида титана, осажденных в режиме смещения ($U_{см} = -60$ В) наблюдается увеличение твердости, что свидетельствуют об однородности покрытий.

Наноструктурированные пленки с маленьким размером зерен обладают высокими значениями твердости. Результаты исследования модуля упругости, микротвердости и шероховатости для исследованных в работе образцов

Таблица 3.3. Результаты исследования микротвердости, модуля упругости, коэффициента упругого восстановления для Ti-O-N ($U_{см} = -100$ В).

	Подложка	Режим смещения (-100 В)	
	Образец		
Параметры	12X18Н10Т	#1 ₂ , TiON	#1 ₇ , TiON
L , нм	–	230	240
R_a , нм	32±2	36±2	25±1
$\langle H \rangle$, GPa	2±0,2	13.8	15.9
$\langle E \rangle$, GPa	220±8	56±4	59
R		55	73

оксинитрида титана приведены в таблицах 3.3–3.5.

Таблица 3.4. Результаты исследования микротвердости, модуля упругости, коэффициента упругого восстановления для Ti-O-N ($U_{см} = -60$ В).

	Подложка	Режим смещения (-60 В)	
	Образец		
Параметры	12X18Н10Т	#1 ₆ , TiON	#1 ₃ , TiON
L , нм	–	199	199
R_a , нм	32±2	21±1	26±2
$\langle H \rangle$, GPa	2±0,2	29.3	25.16
$\langle E \rangle$, GPa	220±8	69	65±3
R		85	82

Как видно, из данных таблиц 3.3–3.5 микротвердость покрытий зависит от значения величины подаваемого потенциала напряжения смещения на подложку при напылении покрытий. Значения микротвердости покрытий, осажденных в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке $U_{см} = (-60$ В, -100 В) превышают значения микротвердости для покрытий, осажденных в режиме заземленной подложки (на 48–60 %). Как показывают результаты измерений для покрытий Ti-O-N, осажденных в режиме напряжения смещения ($U_{см} = -60$ В),

значение микротвердости составляет 29.3 ГПа. Публикаций, посвященных исследованию механических характеристик оксинитридных покрытий титана, весьма ограниченное количество.

Таблица 3.5 Результаты исследования микротвердости, модуля упругости, коэффициента упругого восстановления для Ti-O-N (в режиме заземления).

	Подложка	Заземленная подложка
	Образец	
Параметры	12X18H10T	#1 ₅ , TiON
L , нм	–	650
R_a , нм	32±2	35±2
$\langle H \rangle$, GPa	2±0,2	4.3±0,2
$\langle E \rangle$, GPa	220±8	67±3

Кроме того, показатели микротвердости для покрытий Ti-O-N составляют (от 15.9–29.3 ГПа) и подтверждаются результатами в работе [121]. Значение показателя микротвердости 15.9 ГПа, удовлетворяет физиологическим требованиям имплантации [121]. Возрастание микротвердости покрытий связано либо с увеличением дефектности, либо с формированием гетерогенных или аморфных структур. Увеличение микротвердости было обнаружено для покрытий оксинитрида титана, осажденных в режиме смещения (- 60 В). Изменение фазового состава в нанослоях покрытий оксинитрида титана, осажденных в режиме смещения (- 60 В), обнаруженное методом рамановской спектроскопии, приводит к перераспределению элементов и выравнивание гетерогенности по глубине, в связи, с чем наблюдается увеличение микротвердости. Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с данными работ Погребняка [122, 123]. Значения показателей твердости, модуля Юнга, шероховатости для образцов TiO₂ указаны в таблице 3.6. В таблице 3.7 представлены результаты измерений по определению значений упругого восстановления для исследуемых в работе образцов.

Имея высокие значения микротвердости, покрытия обладают высокой механической прочностью и хорошими упругими свойствами (основываясь на показателях модуля упругости). Это также означает, что уменьшается вероятность образования трещин на поверхности покрытия.

Таблица 3.6. Значения показателей твердости, модуля Юнга, шероховатости для TiO₂.

Параметры	Подложка	Образцы					
	12X18H10T	#0 ₃	#0 ₄	#0 ₂	#0 ₆	#0 ₇	#0 ₈
<i>L</i> , нм	–	210	520	390	550	1050	2000
<i>R_a</i> , нм	32±2	39	34	35	38	55	79
< <i>H</i> >, GPa	2±0,2	12	7.3	9	6.5	9.2	8
< <i>E</i> >, GPa	220±8	52±2	61±1	87±10	134,18	148.66	151.85

Таблица 3.7. Значения коэффициента упругого восстановления R для исследованных образцов.

	TiO ₂			TiON				
	#0 ₂	#0 ₄	#0 ₃	#1 ₆	#1 ₂	#1 ₇	#1 ₃	#1 ₅
<i>L</i> , нм	390	520	210	199	230	240	199	650
R, %	38	54	76	85	77	79	82	76

Исследования механических свойств покрытий показывают, что характер деформация покрытий является упруго-пластичным. При снятии нагрузки происходит частичное восстановление отпечатка, при этом степень восстановления увеличивается с ростом толщины покрытия.

По кривым нагрузки – разгрузки определяли упругое восстановление R: $R(\%) = \frac{H_m - H_0}{H_m} 100\%$, где H_m – максимальная глубина внедрения индентора, H_0 – глубина остаточного отпечатка.

Экспериментально измеряемый параметр H_0 – характеризует предел текучести покрытия.

3.3. Триботехнические характеристики оксинитридных покрытий

Исследовались образцы оксинитрида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления с отрицательным потенциалом напряжения смещения на подложке и с нулевым потенциалом напряжения смещения на подложке (описание режимов формирования образцов указано в таблице 3.1). Испытания проводились на высокотемпературном трибометре PC-Operated High Temperature Tribometer [123, 124] (см. также раздел 2.7.1).

Образец закрепляли на вращающемся диске, нагревающийся элемент позволял нагреваться диску до $T \sim 800^\circ \text{C}$. Коэффициент трения определяли во время теста, путем измерения прогиба эластичного рычага [125]. На рисунке 3.3 представлены результаты трибологических испытаний для оксинитридных покрытий TiON (#1₂ ($U_{\text{см}} = -100 \text{ В}$), #1₆ ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$), #1₇ ($U_{\text{см}} = -100 \text{ В}$) и #1₃ ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$)) на подложке из нержавеющей стали.

Как видно из рисунка значения показателей коэффициента трения для образцов Ti-O-N (#1₃, #1₆) со смещением ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$) по сравнению с образцами (#1₂, #1₇) со смещением ($U_{\text{см}} = -100 \text{ В}$) меньше в три раза. Повышение

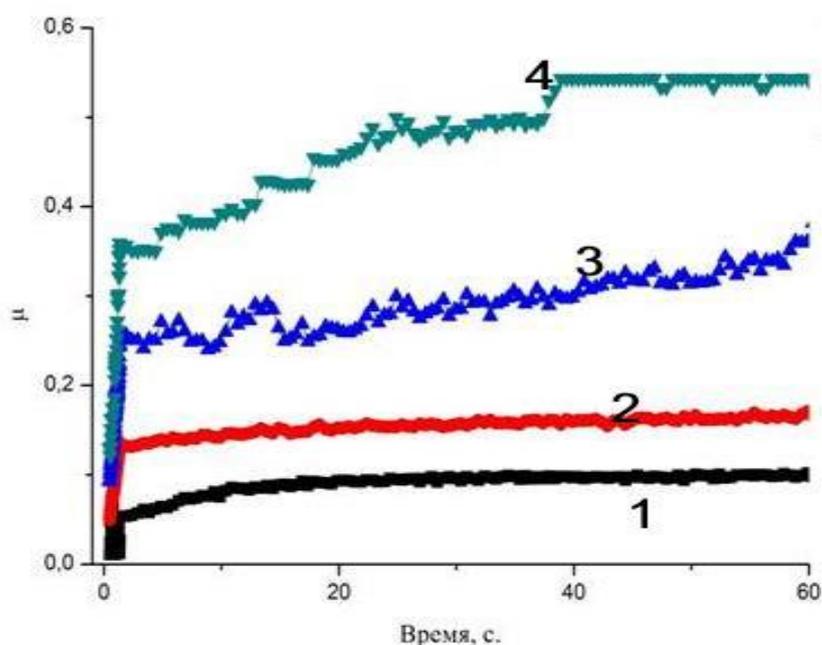


Рисунок 3.3. Зависимость коэффициента трения образцов TiON: кривые 1, 2 – ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$); 3, 4 – ($U_{\text{см}} = -100 \text{ В}$) от времени испытания.

температуры при выполнении работы приводит к возрастанию коэффициента трения для образцов оксинитрида титана осажденных при подаче отрицательного смещения на подложке ($U_{см} = -100$ В), которое возникает в результате образования оксидов титана, обнаруженных методами ВИМС (глава 4.2) на поверхности от 50 нм и в дальнейшем увеличение их концентрации в образцах.

Кроме того, для этих образцов наблюдается рост коэффициента трения, в связи с тем, что образуются слои, насыщенные химическими элементами из окружающей среды. Эти данные позволяют утверждать, что образцы Ti-O-N, изготовленные в режиме потенциала смещения ($U_{см} = -60$ В) на подложке способны повышать износостойкость материалов, изготовленных на их основе.

Был проведен анализ продуктов износа, путем исследования строения бороздок износа на поверхности покрытий после серий испытаний на нанотвердомере и трибометре описанных выше в данной главе. Профилометрические измерения параметров микронеровностей оксинитридных и диоксидных покрытий исследовались на трехмерном бесконтактном профилометре Micro Measure 3D Station. С помощью него определяли высоту неровностей профиля поверхности образцов (пример приведен на рисунках 3.4 и 3.5). Измерения шероховатости проводились контактным методом. По исследуемой поверхности перемещается игла. В местах неровностей она колеблется и вызывает возбуждение ЭДС, регистрируемое гальванометром. Показания, снятые гальванометром, выводятся на монитор компьютера. Номенклатура шероховатости имеет следующие обозначения:

R_z – высота неровностей профилей;

R_a – среднее арифметическое значение отношения профиля;

S – средний шаг местных выступов профиля;

S_m – среднее арифметическое значение шага неровностей;

R_{max} – максимальная высота неровностей профиля.

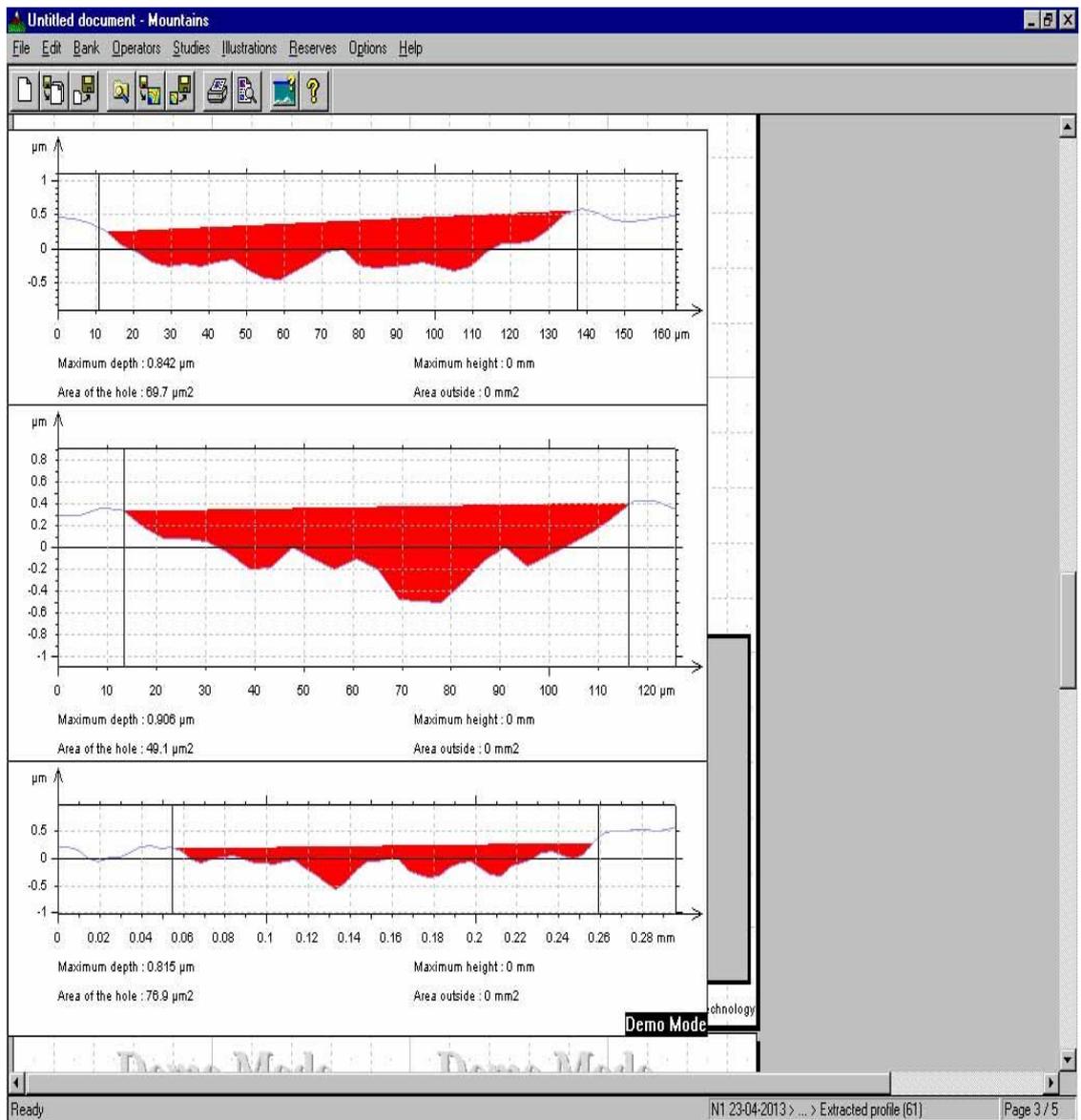


Рисунок 3.4. Профиль поверхности образца Ti-O-N ($U_{cm} = -60$ В).

Высоту неровностей R_z профиля определяли по десяти точкам, как сумму средних абсолютных отклонений пяти наименьших минимумов H_{min} и пяти наибольших H_{max} максимумов профиля в пределах базовой длины. Для расчета была использована формула:

$$R_z = \frac{1}{5} (\sum_{i=1}^5 H_{imax} - \sum_{i=1}^5 H_{imin}),$$

где H_{min} и H_{max} – расстояние до указанных точек профиля прямой, параллельной средней линии и не пересекающей профиль. Результаты

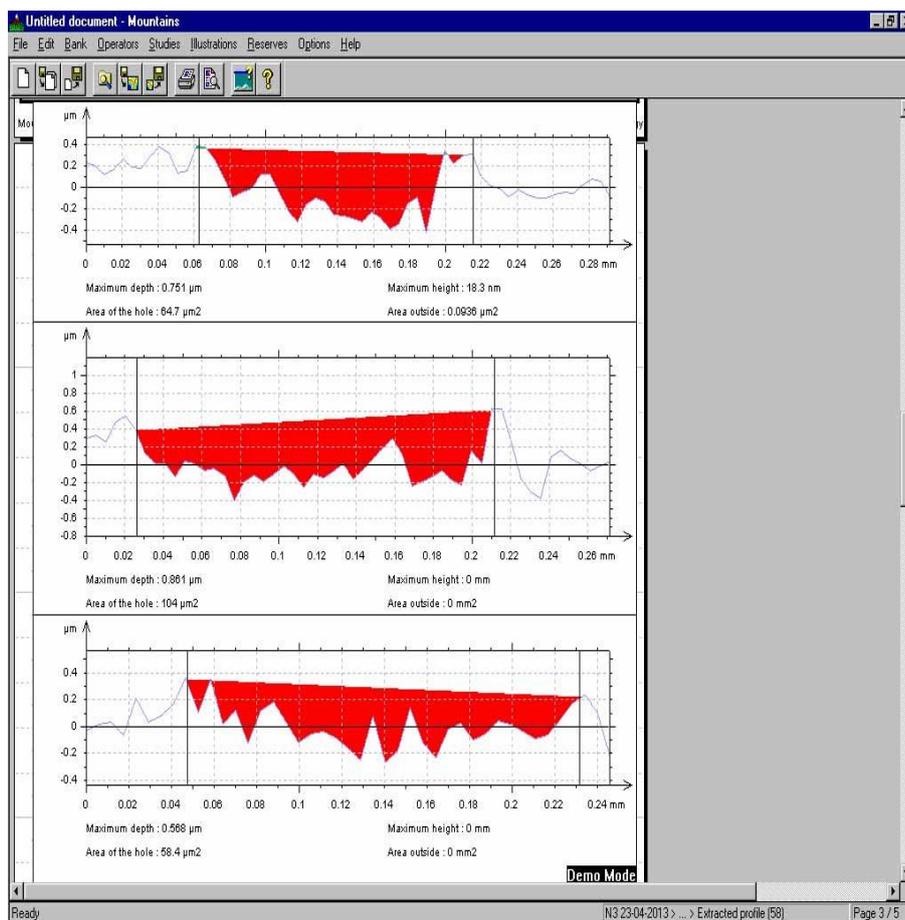


Рисунок 3.5. Профиль поверхности образца Ti-O-N ($U_{\text{CM}} = -100$ В).

вычислений приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Результаты исследований неровностей.

Высота неровностей	#1 ₇	#1 ₆	#1 ₅	#1 ₃	#1 ₂
R _Z , мкм	0.76	1.82	0.66	1.44	1.06

Согласно ГОСТ 2789-59 “Шероховатость поверхности. Параметры, характеристика и обозначения”, исследуемые покрытия оксинитрида титана относятся к десятому классу шероховатости.

На рисунке 3.6 изображена фотография 3D изображения бороздок износа образца #1₇ Ti-O-N ($U_{\text{CM}} = -100$ В), после серий испытаний на нанотвердомере (описание приведено выше) и высокотемпературном трибометре, на рисунке 3.7 #1₆ Ti-O-N ($U_{\text{CM}} = -60$ В), на рисунке 3.8 #1₂ Ti-O-N ($U_{\text{CM}} = -100$ В).

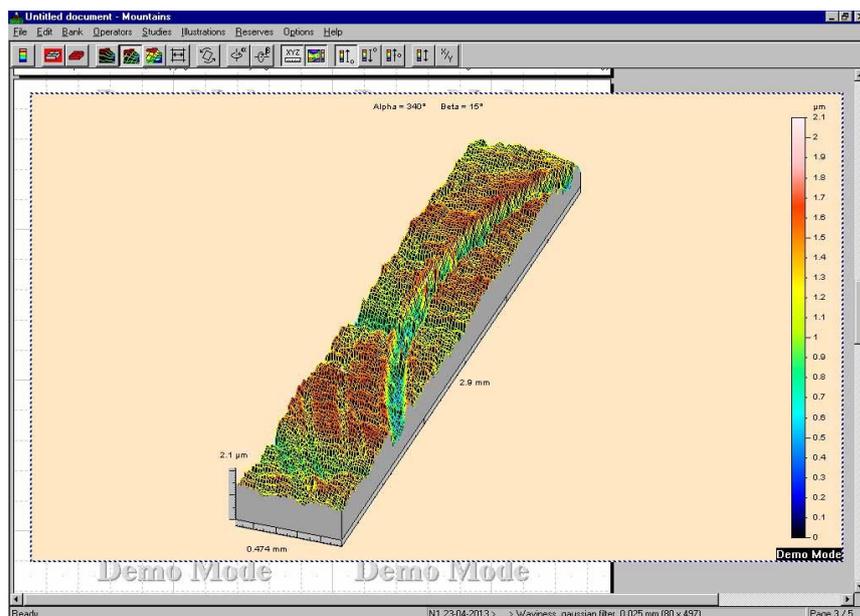


Рисунок 3.6. 3D – изображение бороздок износа поверхности образца #1₇ Ti-O-N ($U_{CM} = -100$ В), после серии испытаний на трибометре и нанотвердометре.

Анализ рисунков 3.6 и 3.7 показал, что среднее значение глубины и ширины бороздок после серий испытаний на трибометре, нанотвердометре составляет 0.4–0.2 мм.

При испытаниях на 1000 оборотов ни одно из исследуемых покрытий не протерлось и не обнажило подложку. Как видно из таблицы 3.4 режим

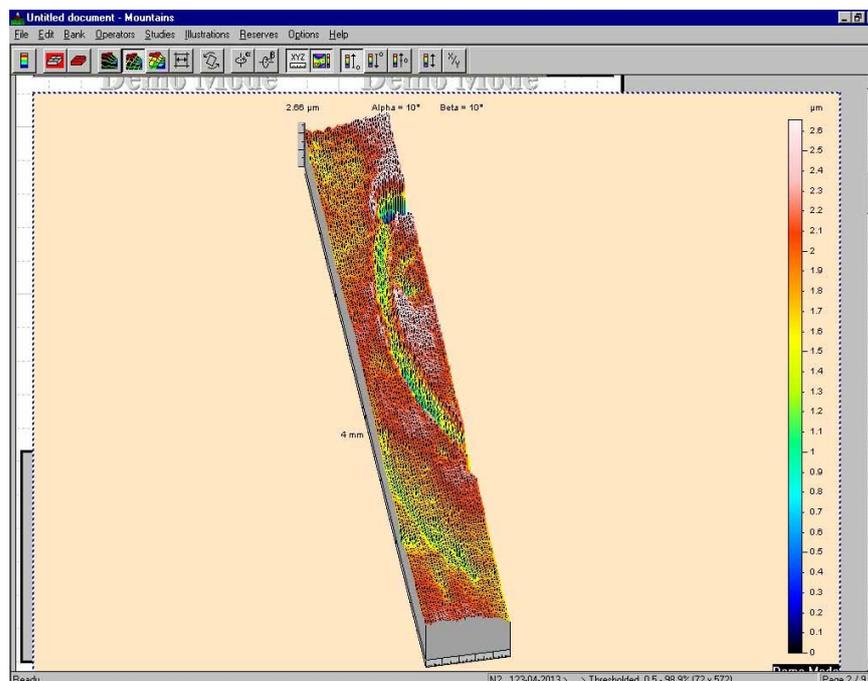


Рисунок 3.7. 3D – изображение бороздок износа поверхности образца #1₆ Ti-O-N ($U_{CM} = -60$ В), после серии испытаний на трибометре и нанотвердометре.

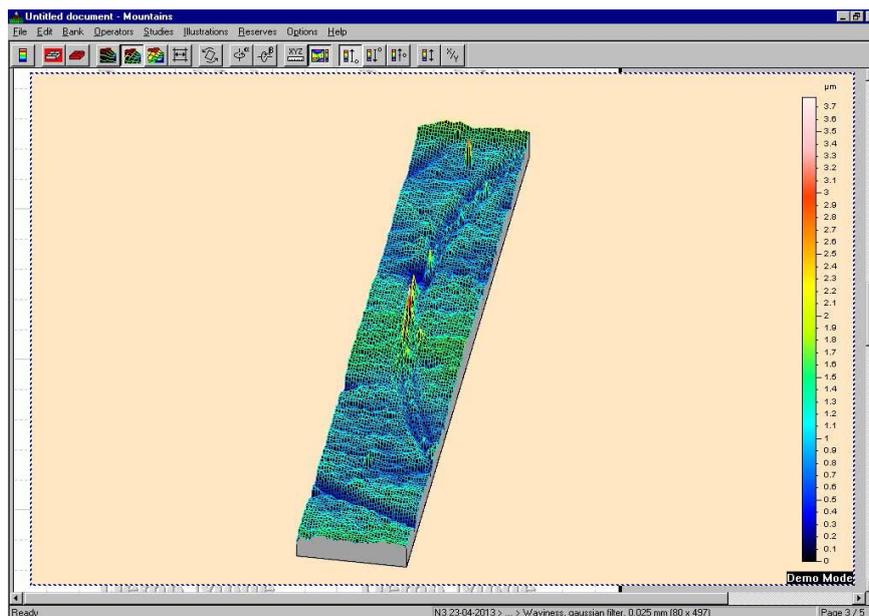


Рисунок 3.8. 3D –изображение поверхности образца #1₂ Ti-O-N ($U_{см} = -100$ В), после серии испытаний на трибометре и нанотвердомере.

отрицательного напряжения смещения ($U_{см} = -60$ В) обеспечивает повышение износостойкости оксинитридных покрытий титана и согласуется с данными в работах [119–120].

Выводы к главе 3

Исследованы механические характеристики (микротвердость, модуль упругости, коэффициент трения, коэффициент упругого восстановления) покрытий оксинитрида титана, изготовленных методом реактивного магнетронного напыления при разных значения отрицательного потенциала смещения на подложке ($U_{см} = -60; -100$ В) и в режиме с заземленной подложкой. Увеличение твердости для покрытий оксинитрида титана ($U_{см} = -60$ В) говорит о том, что произошло изменение фазового состояния в нанослоях покрытий, выравнивание гетерогенности по глубине. Варьируя режимами осаждения при напылении покрытий оксинитрида титана, реактивным магнетронным напылением можно изменять их механические свойства

Показано, что используя подачу отрицательного напряжения смещения на подложку (-100 В), можно увеличить значение микротвердости в два раза, уменьшить значение коэффициента трения в три раза и увеличить коэффициент упругого восстановления в 1.5 раза.

Исследуемые покрытия обладают:

1. высокой твердостью: $H = 15\text{--}29$ ГПа;
2. низким коэффициентом трения: $\mu = 0.14\text{--}0.3$;
3. низким модулем Юнга: $E = 150\text{--}300$ ГПа.

Пленки обладают способностью восстанавливать свою форму после снятия механической нагрузки, причем образцы, изготовленные в режиме отрицательного напряжения смещения ($U_{см} = -60, -100$ В) обладают более выраженными свойствами упруго-пластичной деформации, чем покрытия, изготовленные без смещения. Комбинация высоких значений твердости и упругого восстановления позволяет судить об уникальности полученных покрытий как твердого и в тоже время упругого материала, что является важнейшим фактором для материалов медицинского назначения, работающих под нагрузкой.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ TiO_2 И Ti-O-N , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В данной главе описываются результаты изучения структуры, свойств и элементного состава покрытий диоксида и оксинитрида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления при подаче отрицательного потенциала напряжения смещения на подложку ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$ и $U_{\text{см}} = -100 \text{ В}$), а также в режиме без смещения ($U_{\text{см}} = 0$). Режимы формирования покрытий для оксинитрида и диоксида титана приведены в таблицах 4.1 и 4.2 соответственно. Кристаллическая структура определялась методом рамановской спектроскопии.

Таблица 4.1. Режимы формирования исследованных образцов покрытий: $U_{\text{см}}$ – электрическое смещение; O/N – величина отношения кислород/азот в составе реакционного газа; n – показатель преломления.

№ образца	состав	$U_{\text{см}}$, В	O ₂ :Ar	толщина, нм	n
#0 ₂	TiO ₂	60	1:1	390	2,6
#0 ₃	TiO ₂	100	1:1	210	
#0 ₄	TiO ₂	-	3.5:0.05	520	

Таблица 4.2. Режимы формирования исследованных образцов покрытий: $U_{\text{см}}$ – электрическое смещение; O/Ar – величина отношения кислород/аргон в составе реакционного газа; n – показатель преломления.

№ образца	состав	$U_{\text{см}}$, В	O:N	толщина, нм	n
#1 ₂	TiON	60	1	230	2,3
#1 ₃	TiON	100	1	199	2,46
#1 ₅	TiON	-	1/3	650	
#1 ₆	TiON	60	1	199	2.2
#1 ₇	TiON	100	1	240	2.25

Элементный состав и барьерные свойства покрытий Ti-O-N и TiO_2 определены методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Подробнее о методах исследования см. разделы 2.2. и 2.3.

4.1. Результаты исследования элементного состава покрытий диоксида титана, полученных реактивным магнетронным распылением

Исследовалась серия образцов как в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке ($U_{см} = -60$ В; -100 В), так и в режиме без смещения на ней. Для получения покрытий в качестве плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода (O_2) и аргона (Ar). Для пленки TiO_2 ($U_{см}=0$) соотношение смеси газов при напылении составляло $O_2:Ar = 3.5:0.05$. Для пленок, изготовленных путем подачи отрицательного напряжения смещения на подложку – это соотношение равно 1:1. На рисунках 4.1–4.4 представлены результаты исследования образцов методами ВИС и ЭОС.

На рисунке 4.1 показано распределение выхода вторичных ионов основных элементов при распылении поверхности системы пленка-подложка, для образца

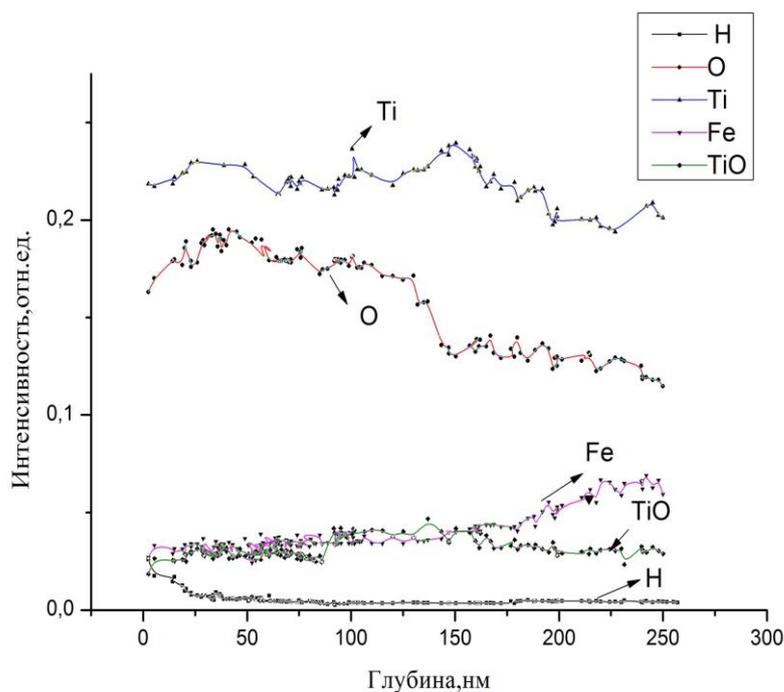


Рисунок 4.1. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов, полученных методом ВИС при распылении верхних слоев для образца #04 TiO_2 ($U_{см} = 0$).

#04 TiO_2 ($U_{см} = 0$). Как видно из этого рисунка интенсивность вторичных ионов

распределена равномерно по всей глубине покрытия. В покрытии кроме вторичных ионов основных элементов присутствуют вторичные ионы водорода. Отмечено небольшое содержание вторичных ионов железа на поверхности и его увеличение на глубине от 200 нм. Это объясняется влиянием подложки. Распределение интенсивности выхода вторичных ионов, полученных методом ВИМС для образца #0₂ TiO₂ ($U_{см} = -60$ В), показано на рисунке 4.2. Для этого образца интенсивность выхода вторичных ионов кислорода примерно в два раза

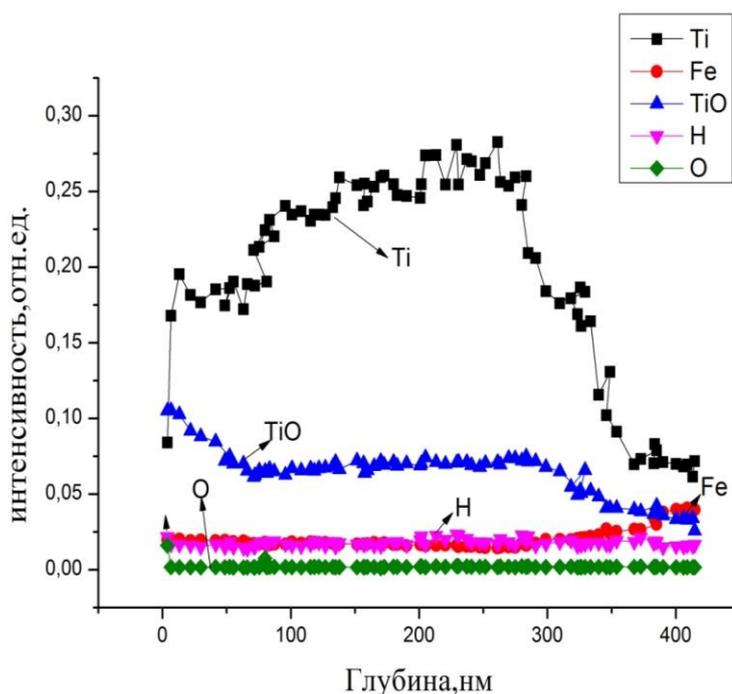


Рисунок 4.2. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов, полученных методом ВИМС при распылении верхних слоев для образца #0₂ TiO₂ ($U_{см} = -60$ В).

меньше интенсивности выхода вторичных ионов кислорода для покрытия #0₄ TiO₂ ($U_{см} = 0$). На поверхности образца было обнаружено и наличие вторичных ионов водорода. Однако, интенсивность выхода вторичных ионов железа для образца #0₂ TiO₂ ($U_{см} = -60$ В) по сравнению с образцом #0₄ TiO₂ ($U_{см} = 0$) меньше ~ 2 раза. Поэтому можно утверждать, что покрытие диоксида титана, полученное при подаче отрицательного смещения на подложку ($U_{см} = -60$ В), обладает лучшими барьерными свойствами, чем покрытие диоксида титана, изготовленное без смещения на подложке. Для образца #0₃ TiO₂ ($U_{см} = -100$ В) интенсивность выхода

вторичных ионов основных элементов, входящих в состав покрытия, показана на рисунке 4.3. В образце по сравнению с предыдущими рассматриваемыми образцами увеличена интенсивность выхода вторичных ионов водорода, на глубине от 10 до 40 нм, то есть на поверхности пленки образца. Напряжение смещения ($U_{см} = -100$ В), подаваемое на подложку при напылении покрытий диоксида титана, позволяет накапливать ионы водорода на поверхности пленки.

Методом ЭОС было определено отношение концентраций основных элементов в покрытиях (рисунок 4.4). Данные измерений показывают, что в пленках присутствуют Ti и O, при этом отношение $O:Ti = 1.95$. Кроме этих элементов были обнаружены концентрации углерода и железа. Оценивали барьерные свойства покрытий диоксида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления в режимах напряжения смещения на подложке ($U_{см} = -100$ В, -60 В) и с заземленной подложкой ($U_{см} = 0$), нанесенные на подложку из нержавеющей стали 112Х18Н10Т. Сравнение проводили по распределению

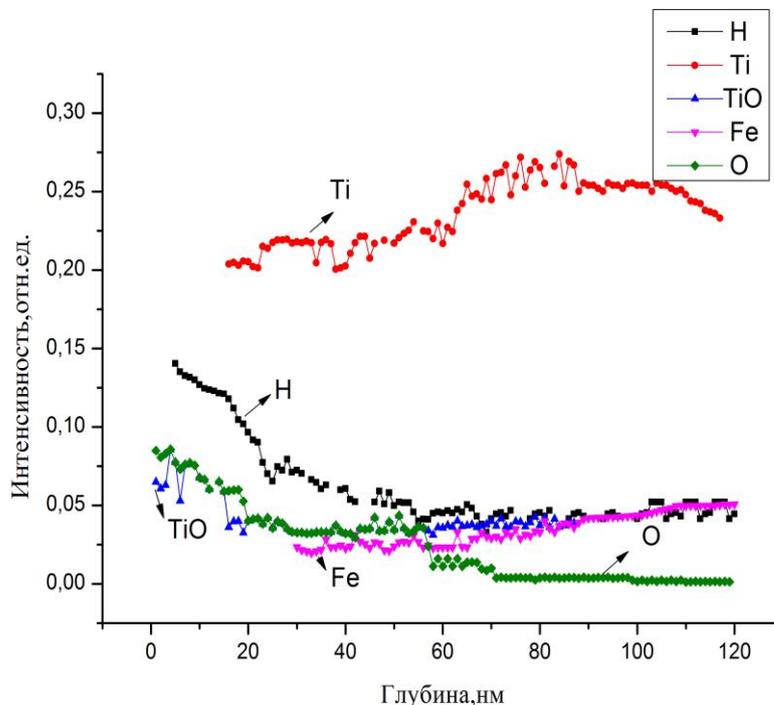


Рисунок 4.3. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов, полученных методом ВИМС при распылении верхних слоев для образца #0₃ TiO₂ ($U_{см} = -100$ В).

атомов титана, кислорода, водорода, железа по толщине пленок. Для этого использовали метод вторичной ионной масс-спектрометрии. Установлено, что в случае напыления в режиме отрицательного потенциала смещения ($U_{см} = -60$ В) на подложке, проникновение железа в глубину формируемого слоя происходит в меньшей степени.

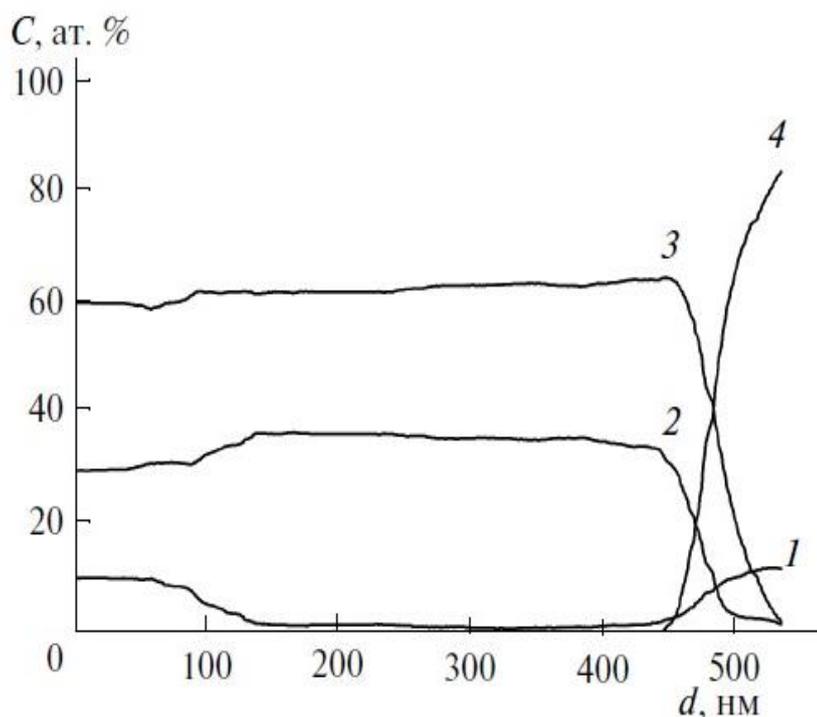


Рисунок 4.4. Распределение концентрации элементов в пленке оксида титана по глубине TiO_2 ($U_{см} = -60$ В), полученное методом электронной оже-спектроскопии: 1 – углерод; 2 – титан; 3 – кислород; 4 – железо.

4.2. Результаты исследования элементного состава покрытий Ti-O-N, полученных методом реактивного магнетронного распыления

В работе были проведены исследования по определению элементного состава пленок оксинитрида титана в режимах отрицательного напряжения смещения на

подложке ($U_{см} = -60, -100$ В) и в режиме с нулевым напряжением на подложке с помощью метода ВИМС.

На рисунке 4.5 приведены распределения выхода вторичных ионов для образца #1₅ Ti-O-N ($U_{см} = 0$). Обнаружены интенсивности вторичных ионов титана и его оксидов (TiO и TiO₂), в спектре наблюдается интенсивность вторичных ионов железа, которая увеличивается на границе пленка подложка. Результаты работы по определению распределения интенсивностей выхода вторичных ионов основных элементов, входящих в состав покрытия #1₆ Ti-O-N ($U_{см} = -60$ В) представлены на рисунке 4.6 при распылении системы пленка – подложка.

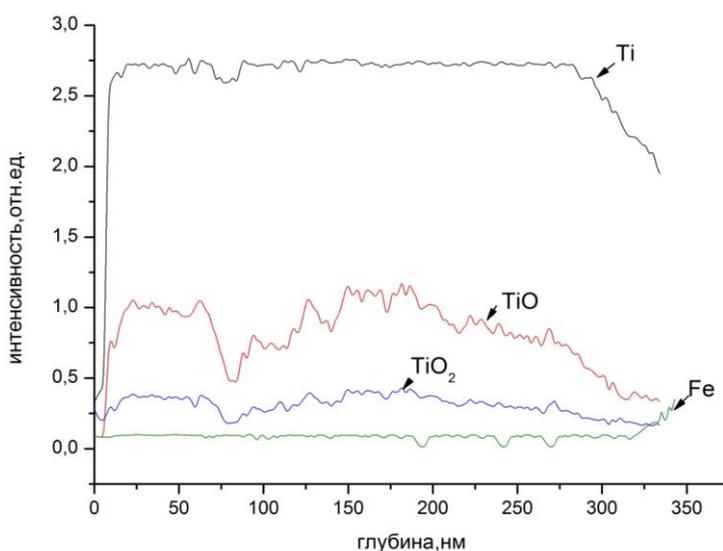


Рисунок 4.5. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов, полученных методом ВИМС при распылении верхних слоев пленки для образца #1₅ Ti-O-N ($U_{см} = 0$).

В спектре были обнаружены вторичные ионы азота и водорода, которые не проявились при исследовании методом ВИМС для образца #1₅ Ti-O-N ($U_{см} = 0$). Объясняется это влиянием подачи на подложку во время напыления отрицательного напряжения смещения. Одновременно с процессом осаждения покрытия происходит направленное движение к ней положительно заряженных ионов с высокой энергией, причем как ионов рабочего газа, так и мишени. Это приводит к распылению растущего покрытия и интенсивному перемешиванию

поверхностных и напыляемых частиц. Рисунок 4.7 демонстрирует распределение

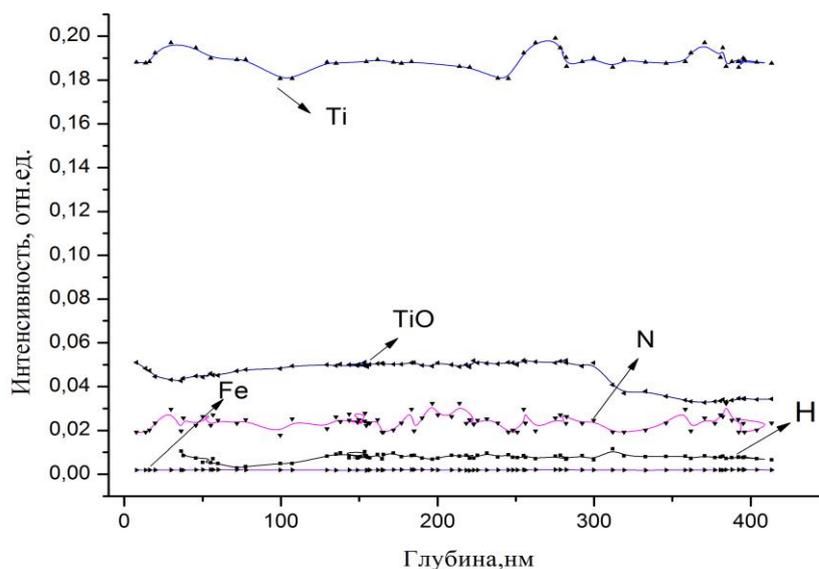


Рисунок 4.6. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов, полученных методом ВИМС при распылении верхних слоев пленки для образца #1₆ Ti-O-N ($U_{cm} = -60$ В).

выхода вторичных ионов основных элементов при распылении поверхности системы пленка-подложка #1₂ Ti-O-N ($U_{cm} = -100$ В). Здесь проявились линии вторичных ионов азота и водорода, что объясняется влиянием бомбардировки

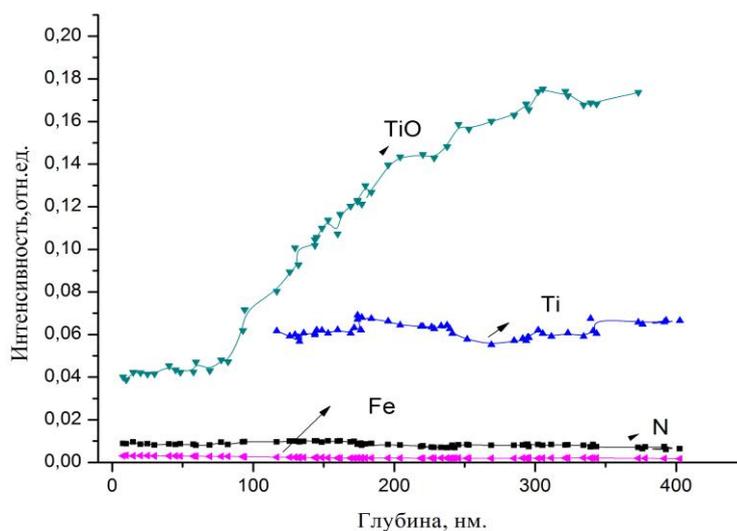


Рисунок 4.7. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов, полученных методом ВИМС при распылении верхних слоев пленки для образца #1₂ Ti-O-N ($U_{cm} = -100$ В).

ионами рабочего газа (азота) растущей пленки. Оценивая барьерные свойства покрытий оксинитрида титана, полученных при разных значениях отрицательного напряжения смещения на подложке, можно отметить, что наиболее лучшими барьерными свойствами обладают покрытия со значением отрицательного напряжения смещением ($U_{см} = -100$ В). Кроме того, для образца оксинитрида титана, осажденных в режиме смещения ($U_{см} = -100$ В), выход вторичных ионов оксидов титана TiO_2 , возрастает примерно в 2.5 раза (рисунок 4.7). Скорее всего, это происходит из-за перераспределения элементов в процессе бомбардировки растущего покрытия при напылении и уплотнения структуры и выравнивания однородностей по глубине покрытия.

Для всех образцов покрытий оксинитрида титана, присуще равномерное распределение выхода вторичных ионов всех элементов, обнаруженных в покрытии по всей поверхности образца.

4.3. Результаты исследования структурного состава покрытий TiO_2 , полученных методом реактивного магнетронного распыления.

Режимы формирования исследованных образцов покрытий указаны в таблице 4.3. Для исследования структурного состава, спектральных зависимостей колебательных мод оптических фононов в пленках диоксида титана, полученных

Таблица 4.3. Режимы формирования исследованных образцов покрытий TiO_2 .

№ образца	состав	$U_{см}$, В	$O_2 : Ar$	толщина, нм	n	θ_w , (град)
#04	TiO_2	-	3.5:0.05	270		101
#02	TiO_2	60	1:1	152	2.6	90
#03	TiO_2	100	1:1	100		92

методом реактивного магнетронного распыления при подаче отрицательного напряжения смещения на подложку (-100 В; -60 В) и без смещения на ней, определялись методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Актуальной

задачей настоящего времени является выявление новых способов получения различных наноматериалов. Поэтому и разработка новых методов по обнаружению спектров рамановского рассеяния для наноматериалов, изготовленных разными методами для спектроскопии комбинационного рассеяния, актуальна. В настоящее время определены спектры рамановского рассеяния для диоксидов титана, выполненных в виде массивных кристаллитов и крупнозернистых порошков. Одним из критериев новизны данной работы являлось то, что была разработана методика получения спектров рамановского смещения для наноструктурированных покрытий диоксида титана, осажденных реактивным магнетронным напылением. На рисунке 4.8 продемонстрирована методика измерения рамановских спектров: они измерялись по склону кратера, полученного распылением пучков ионов аргона с энергией 6 кэВ, с сечением 1 мм под углом 45° . Спектры измерялись при их возбуждении пучком лазерного излучения с длиной волны 538.2 нм и сечением 10 мкм от дна кратера до

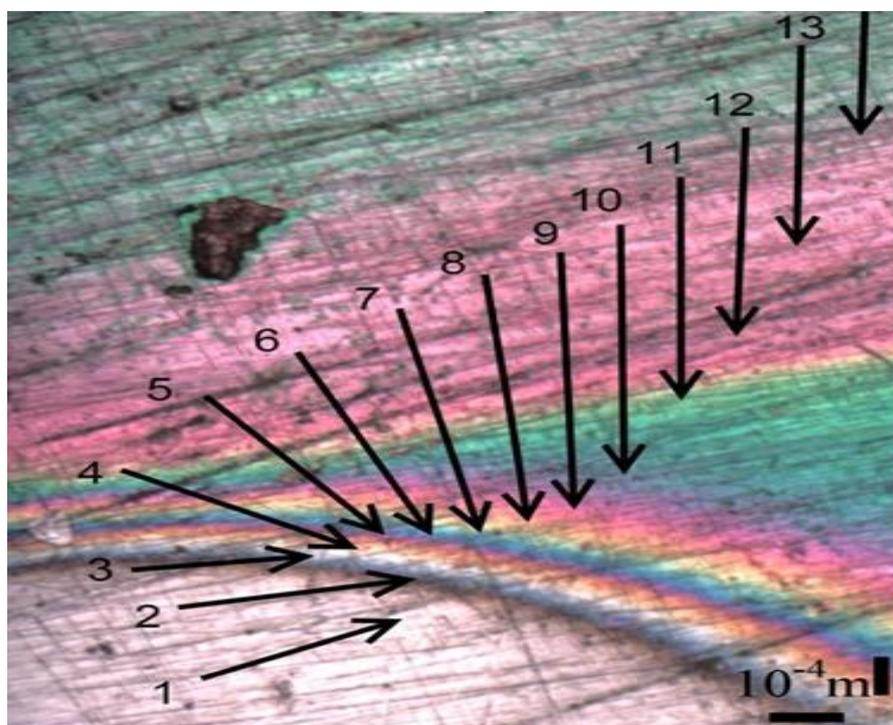


Рисунок 4.8. Изображение склона кратера распыления пленки с указанием точек, в которых получены спектры комбинационного рассеяния (а): 1–14 – порядок точек от дна кратера (1) к поверхности пленки (14).

поверхности образца.

Для сравнения в качестве эталонного образца были взяты результаты работ [138] для крупнозернистого порошка анатаза чистотой 99.9 % фирмы “Aldrich”. На рисунке 4.9 представлен рамановский спектр образца TiO_2 ($U_{\text{см}} = 0$). В спектре комбинационного рассеяния анатаза можно наблюдать 3 E_g пика, которые располагаются при 144, 199 и 640 см^{-1} , принадлежащие дважды вырожденным модам оптических фононов, обозначаются они как E_g (1), E_g (2) и E_g (3) и два пика, принадлежащие невырожденным модам оптических фононов, обозначаемых

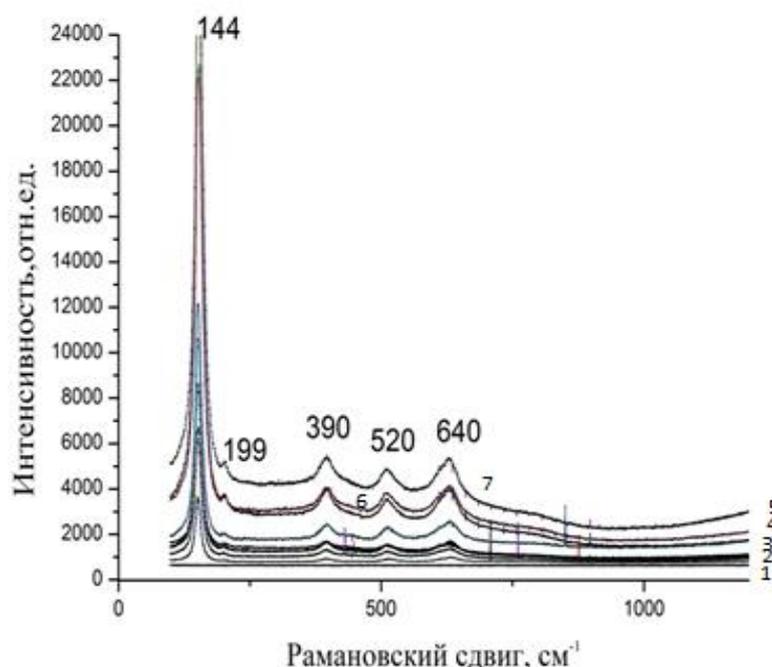


Рисунок 4.9. Спектр рамановского смещения TiO_2 ($U_{\text{см}} = 0$) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (7).

как 2 V_{1g} пика (390 см^{-1} и 520 см^{-1}).

Дифрактограмма образцов диоксида титана показана на рисунке 4.10. Дифрактограммы снимались в геометрии скользящего пучка (Cu K α -излучение).

Контактный угол смачивания был определен на установке Easy Drop ($\lambda = 0.154$ нм, напряжением 40 кВ, ток 4 мА). Средний размер зерен составлял 13.81 нм (см. рисунок 4.11).

Размер частиц рассчитывался по уравнению Шерера, используя данные рентгенофазового анализа. Размер кристаллитов согласно дифракционной

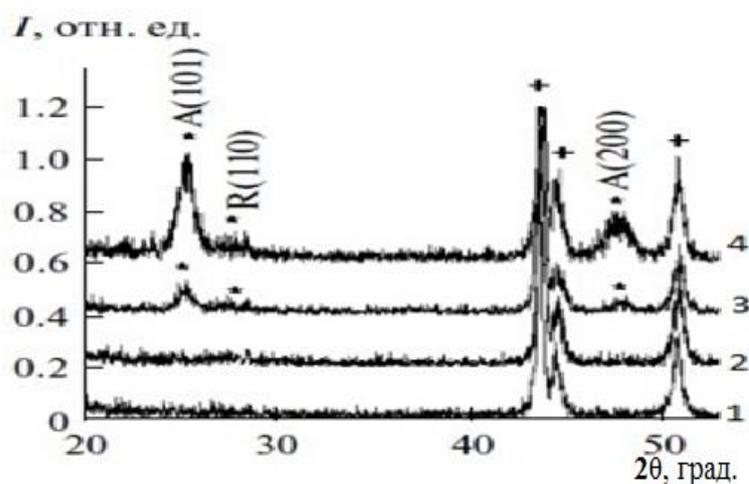


Рисунок 4.10. Дифрактограмма образцов TiO_2 : * – TiO_2 , + – сталь, номер на кривой соответствует обозначением образцов для разного времени напыления (1 – 30 минут, 2 – 60 минут, 3 – 180 минут, 4 – 360 минут).

картине определяется путем измерения уширения конкретного пика, связанного с определенным плоским отражением внутри элементарной ячейки кристалла. Он находится в обратной зависимости от полуширины индивидуального пика, чем больше уширение пика, тем больше размер кристаллитов. Расчет среднего размера частиц проводили по формуле Шерера: $D_{hkl} = k\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}$, где h –

Таблица 4.4. Средний размер частиц TiO_2 .

№ образца	d, нм
#0 ₄	13.81
#0 ₂	8.32
#0 ₃	10.13

константа, которая близка к 1 для кубической решетки, $k = 0.94$, λ длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), θ_{hkl} дифракционный угол, β – полуширина дифракционного пика на половине высоты 2θ (θ – брэгговский угол). Для образца #0₄ – 8.32 нм, #0₂ – 13.81 нм, #0₃ – 10.13 нм (таблица 4.4). Структура покрытия TiO_2 мелкозернистая (рисунок 4.11). Основными элементами являются сферические фрагменты (“зерна”), которые образуют пленки. Размер зерен

варьируется в интервале (8–15 нм). Формирование и рост покрытия идет за счет

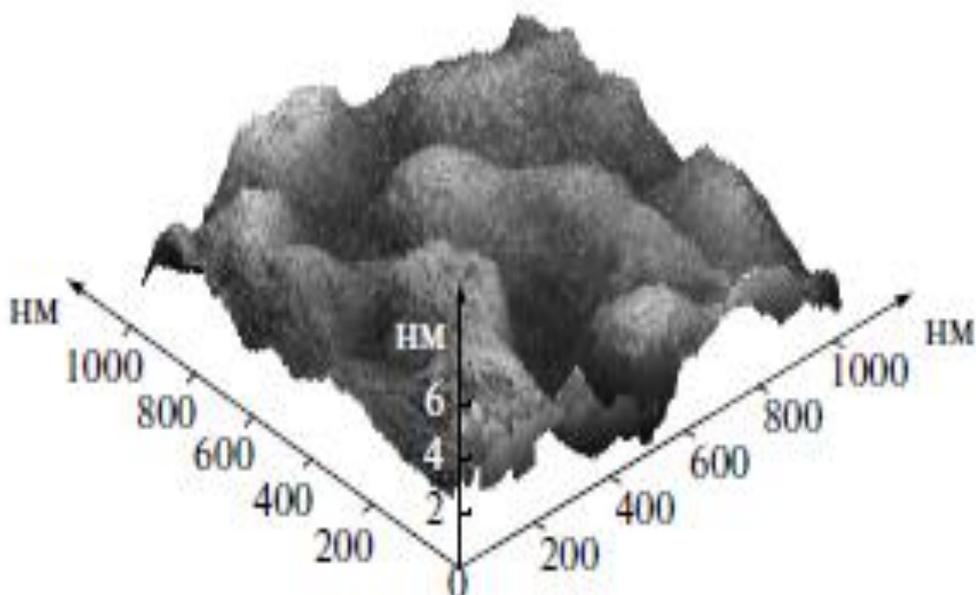


Рисунок 4.11. АСМ – изображение поверхности TiO_2 .

срастания друг с другом. Рассмотрим рисунки 4.12 и 4.13. Спектры рамановского смещения получены с использованием комплекса Centaur HR, в состав которого входит спектрометр с разрешением 0.01 нм.

На рис. 4.12 приведен спектр рамановского смещения образца $\#0_2\text{TiO}_2$ ($U_{\text{см}} = -60$ В). Спектр соответствует фазе анатаза, присутствуют пики, отвечающие дважды вырожденным модам колебаний оптических фононов: E_{g1} (144 см^{-1}), E_{g2} (199 см^{-1}) и E_{g3} (640 см^{-1}). В спектре рамановского смещения $\#0_3 \text{TiO}_2$ ($U_{\text{см}} = -100$ В) доминирующей фазой является фаза анатаза: E_{g1} (143 см^{-1}), E_{g2} (199 см^{-1}) и E_{g3} (645 см^{-1}), B_{1g} (513 см^{-1}) и пики оптических фононов, соответствующие атомам железа. Известно, что оксид титана существует в трех модификациях: брукит, анатаз, рутил [130]. Однако до сих пор нет достоверных корреляций, связывающих фотоактивность с каким-либо свойством поверхности. Только из экспериментальных данных известно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы TiO_2 с кристаллической структурой анатаз [131].

Разные TiO_2 покрытия обладают разными фотокаталитическими свойствами. Изучение ряда фотохимических свойств образцов диоксида титана показывает заметное возрастание их фотокаталитических свойств в окислительно-

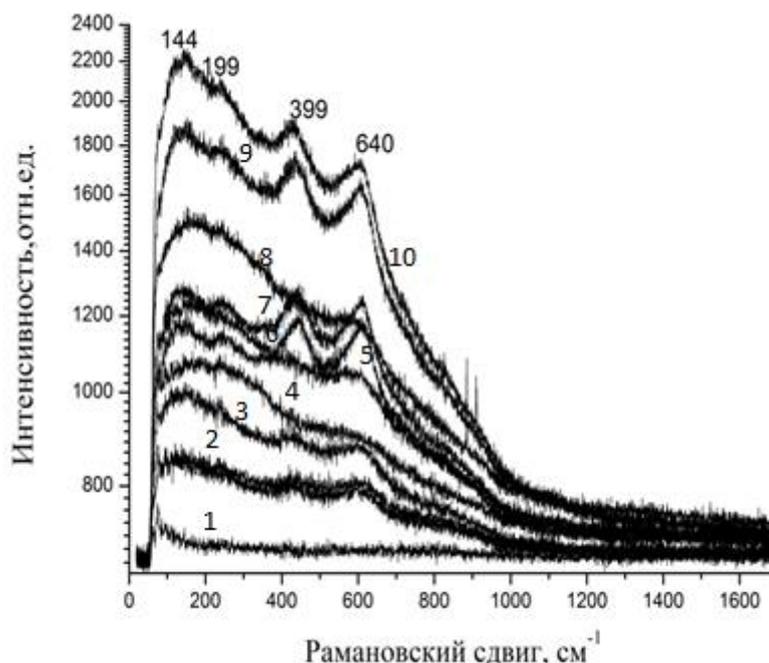


Рисунок 4.12. Спектр рамановского смещения TiO_2 ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (10).

восстановительных процессах (включая фотоминерализацию), направленных на деструкцию токсических органических и неорганических веществ. Это обусловлено высоким значением поверхностной энергии, поэтому к ней с большим преимуществом притягиваются положительно заряженные частицы. Имеется два типа захвата носителей зарядов: дефекты, возникающие на поверхности покрытий и ловушки, связанные с нарушением анатазной структуры диоксида титана, спровоцированные вакансиями O_2 . Глубина расположения энергетических состояний этих точечных дефектов превышает 1 эВ. Поскольку вакансии кислорода могут образовываться как в объеме нанокристаллов, так и на их поверхности, то возможно несколько локализованных электронных состояний, разнесенных по энергии. Таким образом, энергетическая электронная структура в пределах запрещенной зоны в нанокристаллических пленках анатаза TiO_2 сложная.

Это способствует сенсбилизации полупроводниковых наночастиц к видимой области света, соответственно улучшает процессы релаксации электронного возбуждения, поэтому затрудняет понимание природы и динамики

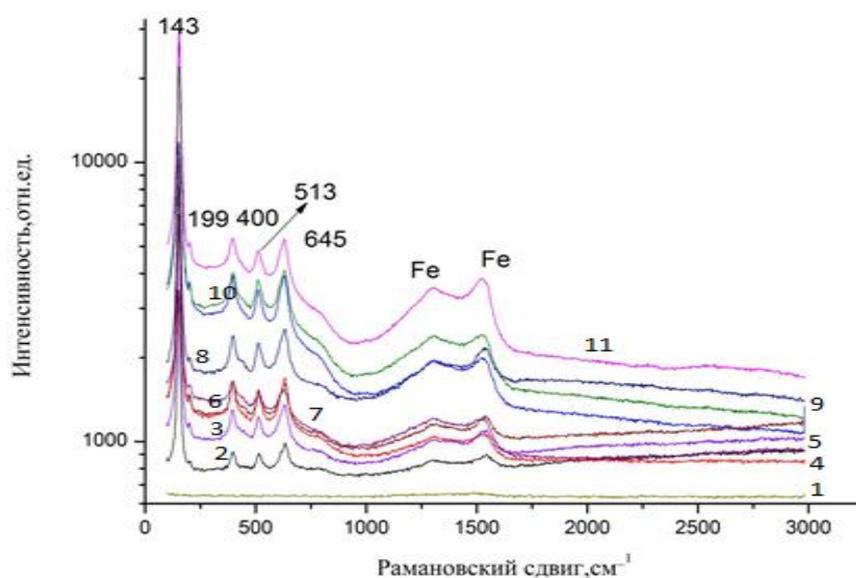


Рисунок 4.13. Спектр рамановского смещения TiO_2 (- 100 В) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (11).

фотохимических превращений, которые необходимы для создания условий, уменьшающих потери фотогенерированных носителей зарядов за счет увеличения времени жизни нерекombинирующих электрон-дырочных пар. В связи с этим могут представлять интерес исследования структуры, нанокристаллических образцов анатаза TiO_2 , которые получены методом реактивного магнетронного распыления. В работе была изучена зависимость влияния размера частиц на частоту колебания E_g (1) наноразмерного анатаза диоксида титана, полученного методом реактивного магнетронного распыления. Кроме этого, исследовалась связь интенсивности, положения и уширения полос рамановского рассеяния с нарушением стехиометрии кислорода за счет образования вакансий. Сдвиг края фундаментального поглощения позволяет применять данные пленки в качестве фотокаталитических покрытий. Установлено, что спектр комбинационного рассеяния для частиц полупроводниковых материалов меняется при изменении их размеров в нанометровой области [132–142]. Эта зависимость всегда бывает разной и

определяется фазовым составом, дисперсионным размером частиц, элементным составом. Согласно литературным данным [132] в спектре рамановского рассеяния анатаза присутствуют три пика дважды вырожденных колебаний оптических фононов, обозначаемых как: E_{g1} , E_{g2} , E_{g3} пики. Они располагаются при 144, 199 и 640 см^{-1} и 2 B_{1g} (390 и 520 см^{-1}) соответствующие невырожденным модам колебаний оптических фононов. Наиболее интенсивным из них является пик 144 см^{-1} (E_{g1}), он же и более информативен (рисунок 4.9 и 4.12). Воспроизводимость измеряемого значения частоты пика E_{g1} в процессе измерений данной работы укладывалось в значение ± 0.01 нм.

Как видно, из спектра комбинационного рассеяния для образца #0₂ TiO₂ (рисунок 4.12) со средним размером частиц 8.2 нм – частота колебания E_{g1} примерно в 10 раз менее интенсивна, чем для образцов #0₄ TiO₂ (рисунок 4.9) и #0₃ TiO₂ (рисунок 4.13). Линии рамановского рассеяния сильно уширены для образца #0₂ TiO₂ (4.12). Такой характер рассеяния связан с несколькими причинами:

1) Авторы работ [132–142] связывают это с наноразмерами частиц. С уменьшением размеров кристаллитов начинает проявляться квантово-механический эффект, заключающийся в том, что огромный вклад в формирование спектра рамановского смещения дают граничные фононы. Интенсивность, частоты колебаний оптических фононов, становятся дисперсионно зависимыми. При этом в спектре комбинационного рассеяния наблюдается смещение, размытие полос, уменьшение интенсивности линий. Такие зависимости были уже получены авторами работ [132–142], но для покрытий, изготовленных химическими методами. В основном в литературе приводятся результаты исследований покрытий диоксида титана, изготовленных золь-гель методом. Отметим, что размер частиц для образца #0₂ TiO₂ ($U_{\text{см}} = -60$ В) составляет 8.32 нм, а для #0₄ TiO₂ ($U_{\text{см}} = 0$) равно 13.81 нм (таблица 4.4).

2) Кроме этого эффекта, на характер формирования рамановского спектра также влияет изменение стехиометрического состава основных компонентов [139–142] и будет наблюдаться смещение полос рамановского рассеяния.

На рисунке 4.14 представлен относительный выход вторичных ионов кислородсодержащих элементов для TiO_2 ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$) и TiO_2 . Его определяли из результатов ВИМС (рисунок 4.9 и 4.12).

Используя соотношение $I_{\text{отн. вых.}} = \frac{\sum I_{\text{кисл. элем.}}}{\sum I_i}$, где в числителе – сумма интенсивностей линий вторичных ионов кислородсодержащих элементов в покрытии, в знаменателе – сумма интенсивностей линий вторичных ионов всех элементов, входящих в состав покрытия. Из рисунка 4.14 видно, что интенсивность линий вторичных ионов кислородсодержащих элементов для пленки диоксида титана, полученной в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$) (кривая 2 рисунка 4.14), примерно в три раза меньше интенсивности линий вторичных ионов тех же элементов для покрытия TiO_2 с нулевым напряжением на подложке. Данное распределение объясняется соотношением кислорода к азоту при напылении образцов (как было описано

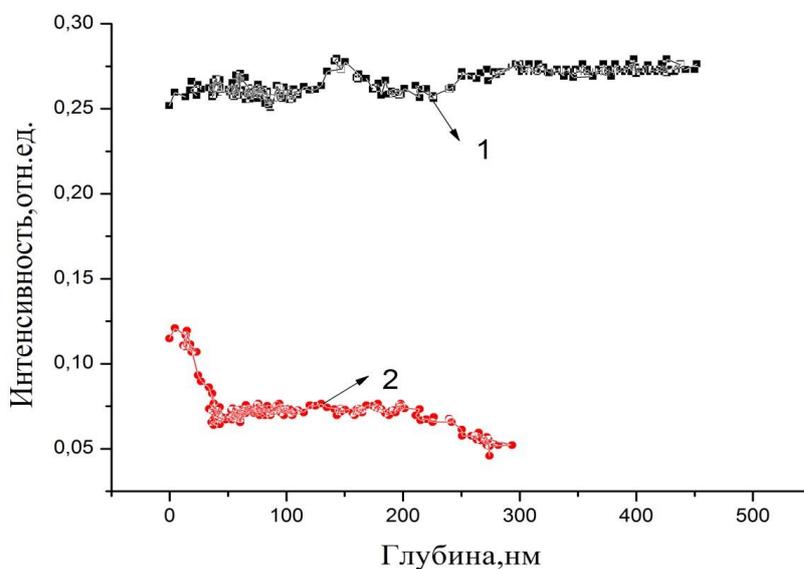


Рисунок 4.14. Относительный выход вторичных ионов кислородсодержащих элементов для образцов TiO_2 : 1 – TiO_2 ($U_{\text{см}} = 0$), 2 – TiO_2 ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$).

ранее: для образцов с отрицательным напряжением смещения на подложке, оно было в три раза меньше, таблица 4.3). Согласно рисунку 4.4 отношение содержания концентраций O/Ti меньше двух. В результате этого в спектре образца TiO_2 ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$) пики рамановского рассеяния смещаются и уширяются,

(так как происходит уменьшение содержания кислорода в покрытии). Таким образом, обе причины влияют на характер рамановского рассеяния образцов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления. На рисунке 4.15 показано РЭМ – изображение поперечного скола покрытия TiO_2 . Покрытие TiO_2 имеет столбчатое строение. Температура плавления TiO_2 равна 2113 К. Отношение температуры подложки к температуре плавления поверхности материала пленки ($T_{\text{подл}}/T_{\text{плав}} = 0.18$). Поэтому согласно модели структурных зон покрытий (классификация Мовчана-Демчишина (рисунок 4.16), зона Т модель Торнтон (рисунок 1.12)), микроструктура покрытия, наблюдаемая на рисунке 4.15, относится к 1 зоне диаграммы Торнтон.

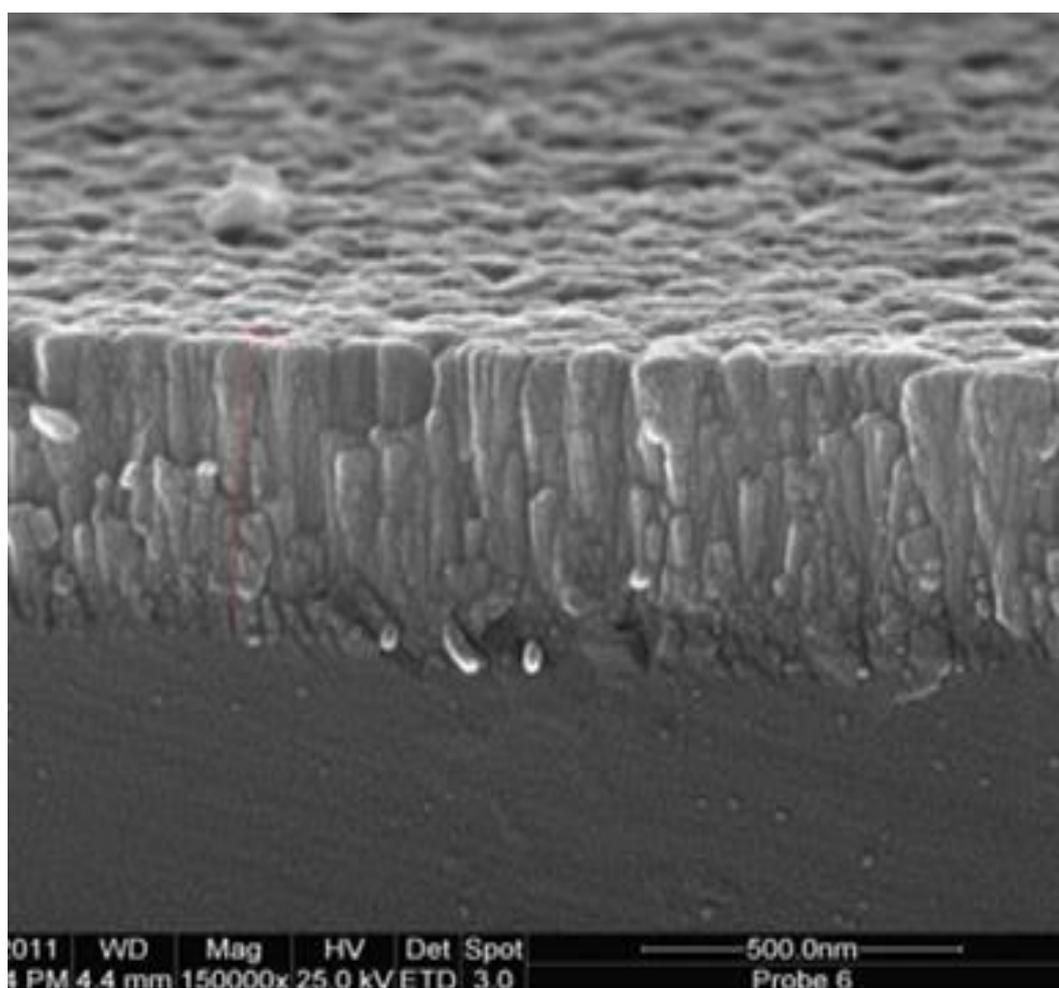


Рисунок 4.15. РЭМ – изображение поперечного скола покрытия TiO_2 ($U_{\text{см}} = -60$ В).

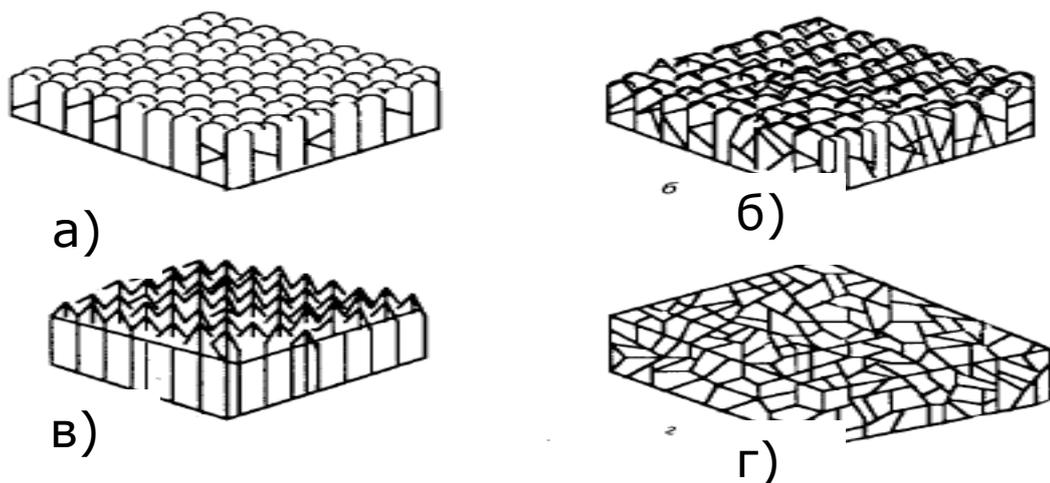


Рисунок 4.16. Модель структурных зон покрытий: а- зона 1, $T=(0.1-0.4)T_M$;
 б – зона T, $T = (0.4-0.7)T_M$;
 в – зона 2, $T = (0.7-0.8)T_M$;
 г – зона 3, $T = (0.8-1.0)T_M$, где T_M – гомологическая температура.

4.4. Исследование фазового состава оксинитридных покрытий Ti-O-N, полученных методом реактивного магнетронное распыления.

Исследование пленок по глубине с применением рамановского спектрометра производилось путем сканирования характерных точек на образцах кратера, полученных на образцах после исследования ВИМС. Режимы формирования покрытий Ti-O-N описываются в таблице 4.2. Рассматривалась серия образцов, полученных при подаче отрицательного напряжения смещения ($U_{см} = -100$ В; -60 В) на подложке, а также в режиме без смещения на ней. Спектры комбинационного смещения образца #15 Ti-O-N в режиме без напряжения смещения на подложке TiON ($U_{см} = 0$) (рисунок 4.17) соответствуют форме анатаза, для него характерны следующие пики оптических фононов: E_{g1} (144 см^{-1}), E_{g2} (199 см^{-1}), E_{g3} (639 см^{-1}), B_{1g} (400 см^{-1}). Видим, что пики NO_2 (1338 см^{-1}) и NO_3 (1615 см^{-1}), отвечают различным формам диоксида азота. На рисунке 4.18

приведены спектры рамановского рассеяния образца # 1₂ TiON. Заметим, что от точки к точке спектры сильно различаются и не всегда проявляются все пики, характерные для анатаза при комнатной температуре [145,146,148]: E_{g1} (144 см⁻¹), E_{g2} (199 см⁻¹), B_{1g} (400 см⁻¹), E_{g3} (640 см⁻¹). Моды E_{g1}, E_{g2} и B_{1g} показывают сдвиг в длинноволновую красную область. А для образца TiON (U_{см}= - 60 В) спектры рамановского смещения показаны на рисунке 4.19. Как видно из рисунка, в спектре присутствуют пики оптических фононов, находящиеся при 443 и 604 см⁻¹.

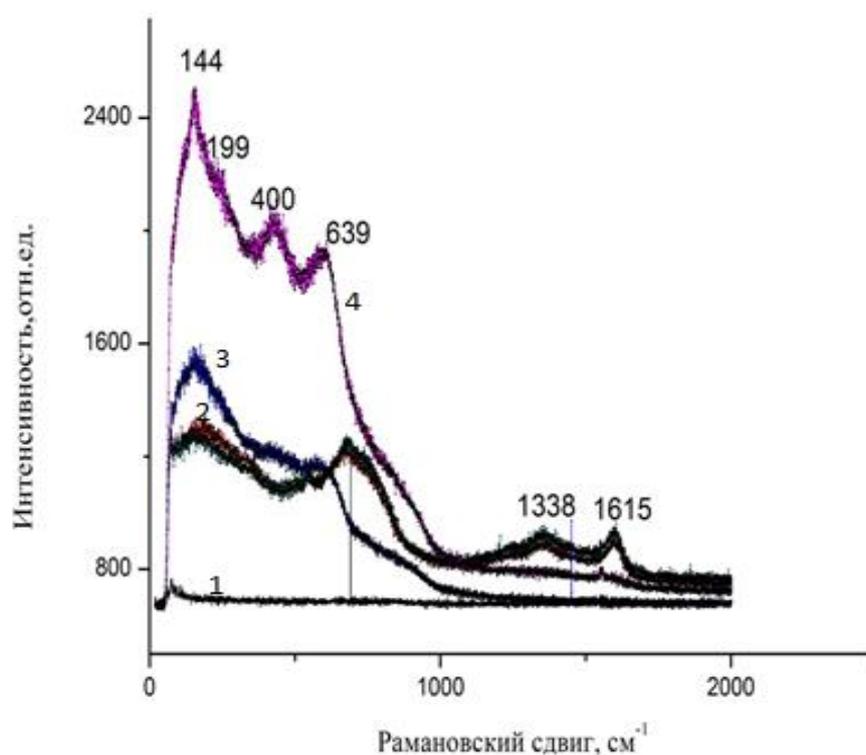


Рисунок 4.17. Спектры рамановского смещения образца #1₅ Ti-O-N (U_{см}= 0) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (4).

Анализ литературных данных [142,143] показал, что доминирующей фазой в структуре образца #1₂ TiON (U_{см}= -60 В) является рутил. Так как пики находящиеся при 443 и 604 см⁻¹ отвечают пикам E_{g1} и A_{1g} наноструктурированного рутила [146,147], можно полагать, что режим смещения приводит к перестройке структуры покрытий оксинитрида титана. Был проведен сравнительный анализ данных, указанных в работе [148] (таблица 4.5) и значений микротвердости, полученных в диссертационной работе.

В результате было выявлено следующее: для покрытий Ti-O-N с ($U_{см} = -100$ В) $H = 15.9$ ГПа в структуре покрытия преобладает фаза анатаза и истинная плотность примерно равно 4960 кг/м^3 , а для Ti-O-N ($U_{см} = -60$ В) $H = 25\text{--}29$ ГПа доминирующей фазой является рутил и истинная плотность равна $5150\text{--}5220 \text{ кг/м}^3$.

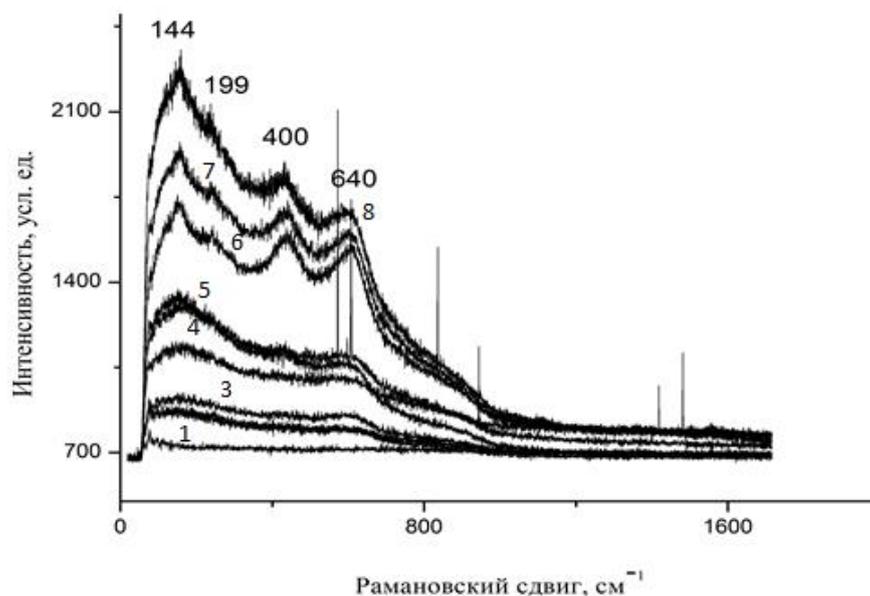


Рисунок 4.18. Спектры рамановского смещения образца #1₂ Ti-O-N ($U_{см} = -100$ В) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (8).

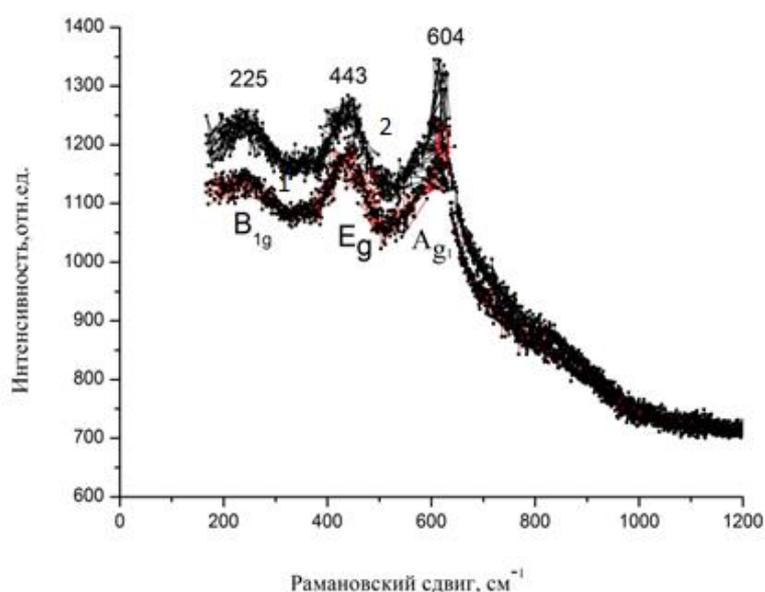


Рисунок 4.19. Спектры рамановского смещения образца #1₆ Ti-O-N ($U_{см} = -60$ В) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (2).

Отметим, что плотность аната меньше, чем плотность рутила. Увеличение твердости покрытий Ti-O-N ($U_{см} = -60$ В) связано с изменением фазового состояния в нанослоях покрытия оксинитрида титана в режиме осаждения с

Таблица 4.5. Характеристики оксинитридов TiON [143].

Истинна плотность, кг/м ³	Микротвердость, МПа
4960	16000
5090	18300
5040	19400
5150	22400
5220	26500
5150	1800

отрицательным смещением, за счет бомбардировки ионами рабочего газа происходит перемешивание напыляемых и поверхностных частиц, способствуя утолщению переходного слоя и повышению однородности образуемых поверхностных слоев, что и подтверждается результатами диссертационной работы. На рисунке 4.20 представлено РЭМ – изображение поперечного скола пленки оксинитрида титана. Структура пленки представлена вертикальными зернами с достаточно плотной морфологией. Процессы диффузии слабо развиты в

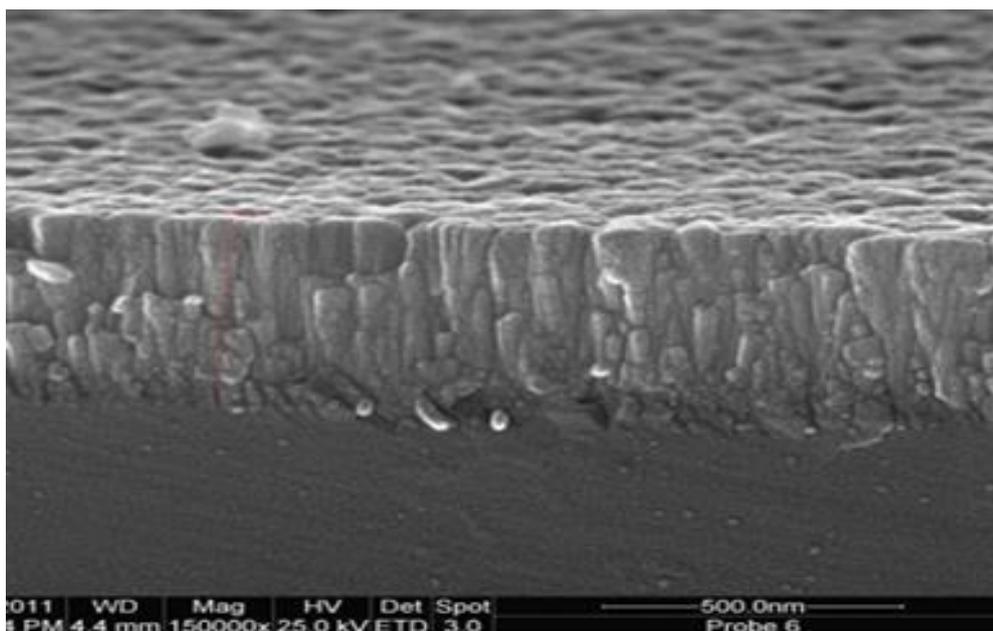


Рисунок 4.20. РЭМ – изображение поперечного скола образца TiON.

этой зоне из-за низкой подвижности атомов. Наличие азота в составе реакционного газа приводит к измельчению структурных элементов покрытия [149, 150].

Выводы к главе 4

1. Морфология покрытий TiO_2 представлена в виде столбчатой микроструктуры. Пленки Ti-O-N также состоят из столбчатых зерен с достаточно плотной упаковкой. Процессы диффузии слабо развиты в этой зоне из-за низкой подвижности атомов. Наличие азота в составе реакционного газа приводит к уменьшению размера структурных элементов покрытия.
2. На спектр комбинационного рассеяния покрытий диоксида титана, полученных в режиме отрицательного потенциала смещения на подложке ($U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$), влияет фононный захват (при размере частиц 8.32 нм – частота (ν) колебания оптических фононов, обуславливающих линию E_g (1) уменьшается).
3. Степень ионизации паров титана выше, чем степень ионизации паров кислорода, подавая, отрицательное напряжение на подложку высокоионизированные ионы титана преимущественно притягиваются к отрицательно заряженной подложке, нежели ионы кислорода. В результате этого концентрация кислорода в покрытии диоксида титана меньше, чем титана.
4. Получены спектры рамановского смещения для наноразмерных покрытий диоксида и оксинитрида титана, осажденных реактивным магнетронным напылением.
5. Установлено, что в зависимости от отношения смеси газов O_2/Ar при напылении покрытий диоксида титана реактивным магнетронным распылением изменяется отношение O/Ti в составе покрытия (при

уменьшении этого отношения уменьшается содержание кислорода в покрытии).

6. Покрытия Ti-O-N, изготовленные в режиме отрицательного смещения ($U_{см} = -100\text{В}$) и в режиме без смещения на подложке, обладают фазой анатаза.
7. При подаче отрицательного напряжения смещения на подложку ($U_{см} = -60\text{В}$) в процессе напыления покрытий Ti-O-N доминирующей фазой в структуре покрытия является рутил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. Разработана методика определения спектров комбинационного рассеяния наноструктурированных покрытий диоксида и оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления.
2. Установлена зависимость влияния размера частиц на частоту (ν) колебаний оптических фононов линии E_{g1} в спектре рамановского смещения наноразмерного анатаза, полученного методом реактивного магнетронного распыления в режиме отрицательного напряжения смещения ($U_{см} = -60\text{В}$) на подложке. В зависимости от отношения содержания газов O_2/Ar при напылении изменяется стехиометрия покрытия (при уменьшении этого отношения уменьшается содержание кислорода в покрытии) и размер наночастиц TiO_2 .
3. Установлено, что формирование спектра комбинационного рассеяния покрытий диоксида титана, изготовленных реактивным магнетронным распылением, определяется как отклонением от стехиометрии основных компонент покрытия TiO_2 , так и квантово-механическим эффектом.
4. Покрытия Ti-O-N, изготовленные методом реактивного магнетронного распыления в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке (-60 ; -100В), обладают:
высокой твердостью: $H = 15\text{--}29\text{ Гпа}$,
низким коэффициентом трения: $\mu = 0.14\text{--}0.3$.

5. Используя режим напыления с отрицательным напряжением смещения ($U_{см} = - 60 \text{ В}$) при напылении покрытий оксинитрида титана, можно увеличить их твердость в два раза, коэффициент трения уменьшить в три раза, а коэффициент упругого восстановления увеличить в 1.5 раза.
6. Исследования фазового состава с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния покрытий оксинитрида титана, изготовленных реактивным магнетронным распылением, позволили определить режимы осаждения анатазной и рутильной формы покрытий оксинитрида титана.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, В. Глэнга. Пер. с англ. – М.: Сов. Радио, 1977. – Т.1. – 662 с.
2. Наумов, В.В. Получение пленок фианита на кремниевой подложке / В. В. Бочкарев, В. Ф. Бочкарев, О. С. Трушин О.С. // Неорганические материалы, 1998.– Т.34. – №.1.– С.51-61.
3. Li, L. Epitaxy Development in thin Superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ Films / L. Li, W. B. Nowak // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1994. – V. 12(4). – P.1584-1594.
4. Misra, A. Structure and mechanical properties of Cu-X (X= Nb, Cr, Ni) nanolayered composites / A. Misra, M. Nastasi // Appl. Phys. Lett., 1999. –V.75. – №. 20. – P. 3123-3125.
5. Chiu, K.-F. Microstructure modification of silver films deposited by ionized magnetron sputter deposition / K.-F. Chiu, M.G. Blanire, Z. H. Barber // J.Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – V. 17(5). – P. 2891-2895.
6. Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наноразмерных пленок диоксида титана, осажденных в плазме магнетронного разряда / А. А., А. А. Гончаров, А.Н. Добровольский и др. // Журнал технической физики. – 2014.– Т. 84.– Вып. 6. – С. 98-106.
7. Трушин, О. С. Контроль стехиометрии тонких пленок методом рентгено-флуоресцентного спектрального анализа / О. С. Трушин, В. В. Наумов, В. Ф. Бочкарев // Заводская лаборатория. –1995, – № 8, – С. 20-22.
8. Киселева, Е.С. Исследование состава, оптических свойств покрытий на основе диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления / Е. С. Киселева, Н. Н. Никитенков, В. Ф. Пичугин и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №.12, – С. 21-25.
9. Xuemei, S. Characterization of titanium oxynitride films deposited by low pressure chemical vapor deposition using amide Ti precursor / S. Xuemei, G. Deepthi, G. T. Christos // Thin Solid Films. – 2008. – P. 6330-6335.

10. Trenczek-Zajac, A. Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti (ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen /A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, K. Zakrzewskab // Journal of Power Source. – 2009. – P. 93-103.
11. Chandra, M. Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering / M. Chandra, P. Sekhara, V. Kondaiaha et al. // Applied Surface Science. – 2011. – V. 258. – P. 1789-1792.
12. Шульга, Ю. М. Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза TiO₂ в результате ударного сжатия / Ю. М. Шульга, Д. В. Матюшенко, А. А. Голышев и др. // Письма в ЖТФ, 2010. – Т. 36, – № 18. – С. 27-30.
13. Lintymer, Jan. Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods: process, properties and applications / Jan. Lintymer, Jean-Marie Chappé, Nicolas Martin // Applied Surface Science. – 2007. – P. 5312-5326.
14. Шаповалов, В. И. Пленки оксида тантала в задачах экологии: технология, состав, структура, свойства // Вакуумная техника и технология, 2007. – Т. 17, – № 3. – С. 233-256.
15. Кудрявцева, Е. Н. Исследование покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана комплексом методов / Е. Н. Кудрявцева, В. Ф. Пичугин, Н. Н. Никитенков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные. – 2012. – №.8. – С. 1-5.
16. Wang, Z. Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Aqueous Sol – Gel Process at Low Temperature // Thin Solid Films, 2002. –Vol. 405. – P. 50-54.
17. Fujishima, A. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis / A. Fujishima, K. Honda // Nature.– 1972. – V. 37. – P. 238.
18. Fujishima, A. Preparation of unique TiO₂ nano-particle photocatalysts by a multi-gelation method for control of the physicochemical parameters and reactivity / A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk // J. Photochem. Photobiol. C. – 2000. – V. 1, – N.1, – P. 1-21.

19. Thin titanium oxide films deposited by e-beam evaporation with additional rapid thermal oxidation and annealing for ISFET applications / K. Barros, K. Albertin, J. Miyoshi et al. // *Microelectronic Engineering*. – 2010. – V. 87. – P. 443-446.
20. Patterning titania with the conventional and modified micromolding in capillaries technique from sol-gel and dispersion solutions / H. Fukuda, S. Maeda, K. M. Salam et al. // *Jpn. Appl. Phys.* – 2002. – V. 41. – P. 6215-6217.
21. Neurogenesis, angiogenesis, and more indices of functional recovery from stroke / Zhang, I.Y., J. Lu. K. Onodera, et al. // *Sensors and Actuators*, 2007. – V. 139. – P. 337-342.
22. Cheng, H. E. The effect of substrate temperature on the physical properties of tantalum oxide thin films grown by reactive radio-frequency sputtering // *Mater. Research Bulletin*, 2003. – V.38. – P. 1841-1849.
23. Gan, J.Y. Dielectric property of $(\text{TiO}_2)_x-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}$ thin films / J.Y. Gan, Y. C. Chang, T. B. Wu // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72, – № 3. – P. 332-334.
24. Campbell, S. Structural and Electrical Properties of Crystalline TiO_2 Thin Films Formed by Metalorganic Decomposition / S. Campbell, H. Kim, D. Gilmer // *IBM Journal of Research and Development*. – 1999. – V. 43. – P. 383.
25. Kaliwuh, N. Conductivity in transparent anatase TiO_2 films epitaxially grown by reactive sputtering deposition / N. Kaliwuh, J. Y. Zhang, W. Boyd // *Appl. Sur. Science*. – 2000. – V. 168. – P. 13-16
26. Johnson, R. Electronic structure of noncrystalline transition metal silicate and aluminate alloys / R. Johnson, G. Lucovsky, J. Hong // *Microelectronic Engineering*. – 2001. – P. 385-391.
27. Molecular profiling approaches for identifying novel biomarkers / M. Ulrich, R. Johnson, J. Hong et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2002. – V. 20, – № 4. – P. 1732-1738.
28. Takahashi, T. M. Asada, Masugata K. Production of Highly Lubricious Ti-Based Ceramic Films for Reducing Friction between Web and Transiting Roller / T. Takahashi, M. Asada, K. Masugata // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 343. – P. 273-276.

29. Venkataraj, S. Properties of Titanium Oxynitride Prepared by RF Plasma / S. Venkataraj, D. Severin, S. Mohamed // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 502. – P. 228-234.
30. Optimization of interference filters with genetic algorithms applied to silver-based heat mirrors / T. Eisenhammer, M. Lasarov, M. Leutbecher et al. // *Appl. Opt.* – 1993. – V.32. – P. 6310-6314.
31. Lazarov, M. Optical constants and film density of TiN_xO_y solar selective absorbers / M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77, – № 5. – P. 2130-2137.
32. Nunes, C. Novel nanocomposite coatings with dispersed organic nanoparticles for solar absorbers / C. Nunes, V. Teixeira, M. Prates // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 442. – P. 173-178.
33. Rawal, S. K. Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate / S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 4129-4135.
34. Pradhan, S. Growth of TiO_2 , by metalorganic chemical vapor deposition / S. Pradhan, P. Reucroft // *J. Cryst. Growth*. – 2003. – V. 250. – P. 588-594.
35. Miyoshi, J. TiN/titanium–aluminum oxynitride/Si as new gate structure for 3D MOS technology / J. Miyoshi, L. Lima, J. Diniz // *Microelectronic Engineering*. – 2011. – P.140-144.
36. Miyoshi, J. Titanium-aluminum oxynitride (TAON) as high-k gate dielectric for sub-32 nm CMOS technology / J. Miyoshi., Diniz J, A. Barros // *Microelectronic Engineering*. – 2010. – V. 87, – № 3. – P. 267-270.
37. Cuong, N. Structural and electrical properties of TiN_xO_y thin-film resistors for 30 dB applications of π -type attenuator / N. Cuong, D. Kim, B. Kang // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, – № 9. – P. 856-859.
38. Cuong, N. Detection of Mitochondrial ATP-Sensitive Potassium Channels in Rat Cardiomyocytes / N. Cuong, D. J. Kim, B. D. Kang // *Microelectronics Reliability*. – 2007. – V. 47. – P. 752-754.

39. Исследование структуры, элементного и фазового состава покрытий на основе оксинитридов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления / Н. Н. Никитенков, Е. С. Киселева, М. Е. Конищев и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2014, – № 12, – С. 1-5.
40. Zhang, J. Y. Effects of physical and morphometric factors on nutrient removal properties in agricultural ponds / J.Y. Zhang, K. Onodera // Sensors and Actuators A. – 2007. – V. 139. – P. 337-342.
41. Prabakar, K. Visible light-active nitrogen-doped TiO₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering used as a photocatalyst / K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuka // Renewable Energy. – 2008. – V. 33. – P. 277-281.
42. Cuong, N. Preparation of TiO_xN_y/TiN composites for photocatalytic hydrogen evolution under visible light / N. Cuong, D. J. Kim, B. D. Kang // Microelectronics Reliability. – 2007. – V. 47. – P. 752-754.
43. Lin, M. C. Fabrication and evaluation of electrochemical characteristics of the composite cathode layers for the anode supported solid oxide full cell / M. C. Lin L. S. Chang, H. Lin // Applied Surface Science.– 2008. – V. 254. – P. 3509-3516.
44. Severin, D. Increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides using a ceramic nitride target / D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart // Applied Physics Letters. – 2006. –V. 8. – P. 161-164.
45. Glaser, A. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings / A. Glaser, S. Surnev, F. Netzer // Surface Science.– 2007.– V. 601. – P. 1153-1159.
46. Balaceanu, M. Effect of low-level monochromatic radiations on some morphological and physiological parameters of plants / M. Balaceanu, V. Braic, M. Braic // Surface and Coatings Technology.– 2008. – P. 123-133.
47. Nakano, Y. Electrical characterization of p-type N-doped ZnO films prepared by thermal oxidation of sputtered Zn₃N₂ films / Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86 . –P. 132-144.

48. Martin, N. Water as reactive gas to prepare titanium oxynitride thin films by reactive sputtering / N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille // *Surface and Coatings Technology*.– 2007. – V. 201. – P. 7720-7726.
49. Chappe, J. M. Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods: process, properties and applications / J. M., Chappe, N. Martin, J. Lintymer // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253. – P. 5312-5316.
50. Chan, M. H. High strength Ti–Fe–Sn ultrafine composites with large plasticity / M. H. Chan, F. H. Lu // *Surface and Coatings Technology*.– 2008. – V. 203, – № 5. – P. 614-618.
51. Park, S.W. Growth of mycobacteria on carbon monoxide and methanol / S. W Park, J. Heo // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – V. 58. – P. 200-205.
52. Nakano, Y. Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films / Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki // *Chemical Physics*. – 2007. – V. 339. – P. 20-26.
53. Radecka, M. Study of N-doped TiO₂ thin films for photoelectrochemical hydrogen generation from water / M. Radecka, E. Pamula, A. Trenczek-Zajac // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – P. 693-698
54. Rawal, S. K. Effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films / S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 4129-4135.
55. Lin, M. Surface - enhanced Raman scattering (SERS) / M. Lin M., M. J. Chen Chang L. S. // *Applied Surface Science*, 2010. – V. 256. – P. 7242-7245.
56. Lin, M. Effects of cardiotoxin III on NF-kappa B function, proliferation, and apoptosis in human breast MCF-7 cancer cells / M. Lin, L. S. Chang, H. Lin // *Surface and Coatings Technology*.– 2008. – V. 202. – P. 5440-5443.
57. Obata, K. Effect of Tantalum Doping on TiO₂ Nanotube Arrays for Water-Splitting / K. Obata, H. Irie, K. Hashimoto // *Chemical Physics*.– 2007. – V. 339. – P. 124-132.

58. Lazarov, M. Performance of surface and volumetric solar thermal absorbers / M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77, – № 5. – P. 2133-2137.
59. Miyoshi, J. Thin titanium oxide films deposited by e-beam evaporation with additional rapid thermal oxidation and annealing for ISFET applications / J. Miyoshi, J. Diniz, A. Barros // *Microelectronic Engineering.* – 2010. – V. 87, – № 3. – P. 267-270.
60. Li, Q. Visible-Light-Induced Bactericidal Activity of Titanium Dioxide Co-doped with Nitrogen and Silver / Q. Li, W. Liang, J. Shang J. K. // *Applied Physics Letters.* – 2007. – V. 90. – P. 63-109.
61. Somekawa, S. Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO₂ / S. Somekawa, Y. Kusumoto, M. Ikeda // *Catalysis Communications*, 2008. – V. 9. – P. 437–440.
62. Mi, L. First-principles study of the hydrogen doping influence on the geometric and electronic structures of N-doped TiO₂ / L. Mi, P. Xu, H. Shen // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2008. – V. 193. – P. 222-227.
63. Chambers, S. Properties of structurally excellent N-doped TiO₂ rutile // S. Chambers, S. Cheung, V. Shutthanandan // *Chemical Physics.* – 2007. – V. 339. – P. 27-35.
64. Duminica, F. D. Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications / F. D. Duminica, F. Maury // *Surface and Coatings Technology.* – 2008. – V. 202. – P. 2423-2427.
65. Song, X. Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen / X. Song, D. Gopireddy, C. G. Takoudis // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516, – № 18. – P. 6330-6335.
66. Morikawa, T. Influence of the surface morphology and microstructure on the biological properties of Ti–Si–C–N–O coatings / T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Suzuki // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2008. – V. 83. – P. 56-62.
67. Gu, D. E. Facile preparation of micro-mesoporous carbon-doped TiO₂ photocatalysts with anatase crystalline walls under template-free condition / D. E.

- Gu, B. C. Yang, Y. D. Hu // *Catalysis Communications*, 2008. – V. 9. – P. 1472-1476.
68. Xu, J. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation / J. Xu, Y. Ao, D. Fu // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310, – № 19. – P. 4319-4324.
69. Yamada, K. Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen / K. Yamada, H. Yamane., S. Matsushima // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 7482-7487.
70. Zhang, J. Direct growth of single-walled carbon nanotubes without metallic residues by using lead as a catalyst / J. Zhang, Y. Wang, Z. Jin // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 4462-4466.
71. Kang, I. C. UV, visible and near-infrared lights induced NO_x destruction activity of (Yb, Er)- $\text{NaYF}_4/\text{C-TiO}_2$ composite / I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 84, – № 3. – P. 570-576.
72. Duminica, F. D. Coexistence of several structural phases in MOCVD TiO_2 layers: evolution from nanometre to micrometre thick films / F. D. Duminica, F. Maury, F. Hausbrand // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201. – P. 9349-9353.
73. Maury, F. Diagnostic in CVD processes by IR pyrometry / F. Maury, F. D. Duminica // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 205. – P. 1287-1293.
74. Chen, X. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering / X. Chen, X. Wang, Y. Hou // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 255. – P. 59-67.
75. Pomoni, K. The photoconductivity of the sol-gel derived TiO_2 films / K. Pomoni, A. Vomvas, C. Trapalis // *Thin Solid Films*, 2008. – V. 516. – P. 1271-1278.
76. Valentin, C. D. Partially hydroxylated polycrystalline ionic oxides: a new route toward electron-rich surfaces / C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni // *Chemical Physics*. – 2007. – V. 339. – P. 44-56.

77. Sulfur Cathodes with Hydrogen Reduced Titanium Dioxide Inverse Opal Structure / X. Chen, P. A. Glans, X. Qiu et al. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2008. – V. 162. – P. 67-73.
78. Sathish, M. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst / M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath // Applied Catalysis B: Environmental, 2007. – V. 74. – P. 307-312.
79. Особенности формирования толсто пленочных покрытий на основе диоксида титана / Т. В. Молодечкина, А. В. Васюков, М. О. Молодечкин и др. // Новые материалы и технологии в машиностроении: материалы 7-й междунар. науч.-техн. Интернет - конф. Брянск, 2007. – С. 215-218.
80. Song, X. Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering // Thin Solid Films, 2008. – V. 516, – № 1. – P. 6330–6335.
81. Канарёв, Ф.М. Начала физ. химии микромира. –Краснодар, 2002. – 320 с.
82. Venkataraj, S. Preparation, characterization and application of Nd–TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr (VI) under UV light illumination / S. Venkataraj, D. Severin, S. Mohamed // Thin Solid Films. – 2006. – V. 502. – P. 228-234.
83. Ивановский, Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов. – Москва: Радио и связь, 1986.– 232 с.
84. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел: Пер. с англ. // Под ред. Бериша Р.М.: Мир, 1984. – 336 с.
85. Физико-химические особенности плазмо-химической обработки материалов микроэлектроники в СВЧ разряде / А. П. Достанко, С. В. Бордусов, М. Н. Босьяков и др.// Плазменные методы обработки в технологии изделий микроэлектроники: Материалы семинара в ЦНИИ информации.– М., 1988.– С. 11-13.
86. Химическая энциклопедия. В 5-и т. Гл. ред. Кнунянц И. Л. // Москва: Сов. Энциклопедия, 1988.– 3363 с.

87. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Москва: Высш. шк., 1986. – 360 с.
88. ZrO_xN_y decorative thin films prepared by the reactive gas pulsing process / S. Schiller, U. Heisig U, K. Steinfelder et al. // *Vakuum technik.*– 1981. – V. 30. – P. 1-21.
89. Reactive sputtering with the magnetron-plasmatron for tantalum pentoxide and titanium dioxide films / S. Schiller, U. Heisig, K. Goedicke, K. Schade et al. // *Thin Solid Films.* – 1979. – V. 64. – P. 455-467.
90. Maniv, S. Voltage-controlled DC reactive magnetron sputtering of indium-doped zinc oxide films // *J. Appl. Phys.*, 1980. – V. 51, – № 1. – P. 718-725.
91. Tsiogas, C. D. Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers / C. D. Tsiogas, J. N. Avaritsiotis // *J. Appl. Phys.* – 1992. –V. 71, – № 10. – P. 5173-5182.
92. Maniv, S. Surface characteristics of titanium targets and their relevance to sputtering performance // *J. Vac. Sci. Technol.*– 1980. –V. 3, – № 3. – P. 743-751.
93. Aronson, A. J. Preparation of titanium nitride by a pulsed d.c. magnetron reactive deposition techniques using the moving mode of deposition / A. J. Aronson, D. Chen, W. H. Class // *Thin Solid Films.*– 1980. – V. 72. – P. 535-540.
94. McMahan, R. Advances in high rate sputtering with magnetron-plasmatron processing and instrumentation / R. McMahan, J. Affinito R. R. Parsons // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1982. –V. 20, – № 3. – P. 376-378.
95. Este, G. The characteristics of a modified planar-magnetron sputtering source / G. Este, W. D. Westwood // *J. Vac. Sci. Technol.*– 1988. –V. 6. – P.1845-1850.
96. Christi, D. J., Seymour E. A. Power system requirements for enhanced Mid-Frequency process stability // 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, San Francisco, California, 2003. – P. 257–260.
97. Kelly, P. J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // *Vacuum.*– 2000. – V. 56. – P. 159-172.

98. Este, G. Enhancing the thermal conductivity of polymer-assisted deposited Al_2O_3 film by nitrogen doping / G. Este, W. D. Westwood // J. Vac. Sci. Technol.– 1988. – V. 6. – P.1845-1850.
99. Sanai, G. Aluminium nitride films prepared by reactive magnetron sputtering / G. Sanai, C. Miner, W. D. Westwood // J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – V. 18. – P. 195-199.
100. Fast imaging of transient electron injection in planar magnetron discharges / F. G. Tomasel, D. Carter, H. Walde et al. // Plasma Sources Sci. Technol., 2003. – V. 12. – P. 139-142.
101. Christi, D. J. New Generation of Power Supplies for Large Area Dual Magnetron Sputtering / D. J. Christi, E. Seymour // 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, San Francisco, California, 2003.– P. 257-262.
102. Sproul, W.D. Stabilization of Cubic CrN 0.6 in $\text{CrN}_{0.6}/\text{TiN}$ super lattices / W. D. Sproul // Vacuum.– 1998. –V. 51. – № 4. – P. 641-646.
103. Musil, J. Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO_2 thin films using pulsed magnetron sputtering / J. Musil, A. Paoletti, A. Tucciarone // Proc. of the International School of Physics Enrico Fermi Q Course CXXXV, IOS Press, Amsterdam, 1997. – P. 145-177.
104. Nagai, Y. Hydrogen desorption from copper during ion bombardment measured by SIMS / Y. Nagai, Y. Saito, N. Matuolo // Vacuum. 1996. –V.47. – P. 7-37.
105. Никитенков, Н.Н. Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Н. Н. Никитенков, И. П. Чернов, Л. Н. Пучкарева // Тез. докл. XXXIV Междунар. конф. Москва: МГУ, 2002. – С. 155-158.
106. Masahiko, M. Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / M. Masahiko, W. Teruyoshi // Thin Solid Films.– 2005.–V. 489, – № 1/2.– P. 320-324.
107. Исследование методом комбинационного рассеяния фазовых превращений наноструктурированного анатаза TiO_2 в результате ударного сжатия / Ю. М.

- Шульга, Д. В. Матюшенко, А. А. Гольшев и др. // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 18. – С. 26-31.
108. Swamy, V. Pressure-induced amorphization and polyamorphism in one-dimensional single crystal TiO₂ nanomaterials / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky // Phys. Rev. B 71.– 2005. – P. 884-891.
109. Ma, W. Multi-stimuli-responsive self-healing metallo-supramolecular polymer nanocomposites / W. Ma, Z. Lu, M. Zhang // Appl. Phys. A. – 1998. – № 66, – P. 621-625.
110. Size-dependent pressure-induced amorphization in nanoscale TiO₂ / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky et al. // Phys. Rev. Lett. 96. – 2006. – P. 135-138.
111. Flexible Infrared Responsive Multi-Walled Carbon Nanotube/Form-Stable Phase Change Material Nanocomposites / Y. Wang, H. Mi, Q. Zheng, Z. Ma et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – № 7 (38). – P. 21602-21609.
112. Нагель, М. Ю. Моделирование образования развитого рельефа осаждаемых пленок / М. Ю. Нагель, Ю. В. Мартыненко // Тезисы докладов XVI конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью». МИФИ, 2013. – С. 134-138.
113. Морозова, Н.С. Физико-механические характеристики гемосовместимых покрытий на основе TiO₂ и Ti-O-N, полученных методом реактивного распыления / Н. С. Морозова, Д. А. Тургалиев // Тезисы докл. XVII международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «современные техника и технологии». – Томск, 2011. – Т. 2. – С. 197-198.
114. Studying the effects of temperature and radiation on the Al_xO_{1-x}/TiNC system // V. S. Sypchenko, N. N., Nikitenkov, E. S. Kiseleva // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – V. 78. – № . 6, – P. 540-543.
115. Исследования механизма изменения изотопного состава металлов при насыщении водородом / И. П Чернов., Н. Н. Никитенков, М. Крёнинг и др. // Известия Томского политехнического университета, 2000. – Т. 303(3). – № 11. – С. 62-71.

116. Возбуждение водородной подсистемы в металлах и сплавах ионизирующим излучением / И. П. Чернов, Н. Н. Никитенков, М. Кренинг и др. // Тез. докл. XXVIII Междунар. конф. – Москва: МГУ, 1998. – С. 116-119.
117. Layer-by-Layer Analysis of the Composition of Thin Films by SIMS and Raman Spectroscopy / N. N. Nikitenkov, A. N. Nikitenkov, Yu. I. Turin // 41' ICMCTF (International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films). – San Diego, USA, 28 Apr., 2014. – P. 48-51.
- 118.. Оценка степени неоднородности распределения примесей по поверхности пластин кремния / Н. Н. Никитенков, Е. Е. Чернова, Н. М. Маркова и др // Поверхность. Физика, химия, механика, 1993. – № 10. – С. 74-78.
119. Некоторые закономерности модификации реальной поверхности кремния электрохимически активированными растворами серной кислоты / Н. Н. Никитенков, Е. Е. Чернова, Ю. А. Карбаинов. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 1996. – № 11. – С. 45-50.
120. Мощенок, В. И., Тимофеева Л. А. Единый подход к определению поверхностной, проекционной и объемной твердости материалов в макро, микро и нанодиапазонах / В. И. Мощенок, Л. А. Тимофеева // Вестник ХНАДУ, вып. 54, 2011.– С. 7-12.
121. Родионов, И. В. Анодно-оксидные биосовместимые покрытия титановых дентальных имплантатов / И. В. Родионов // Технологии живых систем, 2006 . – Т.3, – №4. – С. 28 -32.
121. Структура и физико-механические свойства нк-TiN покрытий полученных вакуумно-дуговым осаждением и осаждением с ВЧ разрядом / А. Д. Погребняк, А. М. Махмуд, И. Т. Караш // Тези науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ, Суми, 2011. – С. 133-136.
122. Погребняк, А. Д. Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после воздействия концентрированными потоками энергии / Погребняк, А. Д. Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. – 296 с.

123. Комплексное исследование модифицированных поверхностных слоев и покрытий / А. И. Рябчиков, И. Б. Степанов, И. А. Шулепов // Изв. Вузов. Физика. – 2007. – №10/3. – С. 10-15.
124. Головин, Ю. И. Наноиндентирование, как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов / Ю. И. Головин – Москва, 2011. – 230 с.
125. Плазменно-иммерсионный времяпролетный спектрометр для исследования массового и зарядового состава газовой и металлической плазмы // Изв. Вузов. Физика / А. И. Рябчиков, И. Б. Степанов, И. А. Шулепов и др. – 2007. – №10/3.– С. 4-9.
126. Логушкова, Ю. С. АСМ-исследования и оптические свойства оксидных пленок для многослойных просветляющих покрытий / Ю. С. Логушкова, Е. И. Малышева, С. М. Некоркин // В кн.: Структура и свойства твердых тел. Сб. науч. тр. – Н. Новгород: ННГУ, 2003. – С. 128-133.
127. Многофункциональные биосовместимые наноструктурные пленки для медицины: Патент РФ № 2333009. Левашов Е. А., Штанский Д. В. от 10.09.2008.
128. Левашов, Е. А. Структура и механическое поведение при индентировании биосовместимых наноструктурированных титановых сплавов и покрытий / Е. А. Левашов, Д. В. Штанский // Биосовместимые наноструктурные покрытия для медицины. Информация и инновация. Ежеквартальный международный журнал.– 2007. –№1.– С. 63-66.
129. Кудрявцева, Е. Н. Исследование покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана комплексом методов / Е. Н. Кудрявцева, В. Ф. Пичугин, Н. Н. Никитенков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2012.– №.8.– С.1-5.
130. Степанов, А. Ю. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 / А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиро // Журнал Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 3-6.

131. Chen, J. Y. Micropatterned TiO₂ effects on calcium phosphate mineralization / J. Y. Chen, Y. X. Leng, X. Zhang // *Surface Coat. Technol.* – 2012. – V.186. – 270 p.
132. Swamy, V. Enhanced Visible Photocatalytic Activity of Titania-Silica Photocatalyst: Effect of Carbon and Silver Doping / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky // *Phys. Rev. B*, 2005.–V.71. – P.184-302.
133. Barsani, D. Phonon confinement effect in the Raman scattering TiO₂ nanocrystals / D. Barsani, P. D., Lottici // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72(1). – P.912-916.
134. The use of biotin-avidin binding to facilitate biomodification of thermos responsive culture surfaces / T. Havai, T. Ohki, H. Honda et al. // *Computers & Chemical Engineering.* – 2003. – V. 27. – №. 7. – P. 1011-1019.
135. Barsani, D. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals / Barsani, D. Lottici, P. // *Appl. Phys. Lett.* 1998., V. 72(1), – P.912-916.
136. Kelly, S. Raman-spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels / S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V.101. – P. 2730-2733.
137. Swamy, V. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂ / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. – P. 184-302.
138. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route / D. Barsani, G. Antonioli, P. P. Lottici et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. – №. 232. – P. 175-181.
139. Zhang, W. F. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals / W. F., Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang // *J. Phys. D.* – 2000. – V. 33. – P. 912-916.
140. Tanaka, K., Capule M. E., Hisanaga T. Synthesis of TiO₂ Nanosized Powder by Pulsed Wire Discharge / K. Tanaka, M. E. Capule, T. Hisanaga // *Japanese Journal of applied physics.*– 2008. – V. 47. – P. 760-766.

141. Zhang, W. F. Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals / W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67. – P. 2405-2408.
142. Swamy, V. Size effects on the structure and phase transition behavior of baddeleyite TiO_2 / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V.71. – P. 184-302.
143. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. – Москва: Изд. Физико-математической литературы, 1960. – 188 с.
144. Никитенков, Н. Н. Исследование особенностей поглощения водорода сталью 12Х12М1БФР при электролитическом, плазменном и высокотемпературном способом насыщения / Н. Н. Никитенков, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов // *Известия ТПУ*. – 2011. – Т. 318, – № 2. – С. 97-100.
145. An ultra-dense polymorph of rutile with seven-coordinated titanium from the Ries Crater / El. A. Goresy, M. Chen, P. Gillet et al. // *Science*. – 2001. – № 293: – P. 1467-1470.
146. Swamy, V. Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO_2 / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V.89. – P. 163-166.
147. Swamy, V. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO_2 polymorphs / V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – V.62. – P. 887-895.
148. Громов, А. А. Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III – IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе: дис. д.т.н. / А. А. Громов. – Томск, 2007. – 351 с.
149. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol / C. Guillard, J. Disdier, J. Herrmann et al. // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 54, – P. 217-228
150. Rajeshwak, K. Nanoporous TiO_2 and WO_3 films by anodization of titanium and tungsten substrates: influence of process variables on morphology and

photoelectrochemical response / K. Rajeshwak, G. Yogeeswaran // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 50. – P. 2547-2555.