

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

На правах рукописи

Юрьев Юрий Николаевич

**Свойства тонких плёнок оксида титана (TiO_2) и аморфного углерода
(a-C), осаждённых с помощью дуальной магнетронной распылительной
системы**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной
степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Кривобоков В. П.

Томск – 2016

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Осаждение оксидных тонкоплёночных покрытий с помощью дуальных МРС	11
1.1. Принцип действия магнетронной распылительной системы	12
1.2. Магнетронная распылительная система с реакционным газом.....	14
1.3. Работа магнетронной распылительной системы при использовании импульсного питания средней частоты	19
1.4. Осаждение покрытий с помощью дуальных магнетронных распылительных систем	22
1.5. Конструкции дуальных МРС.....	25
1.6. Основные типы источников питания дуальных МРС	28
1.7 Фотокаталитические плёнки оксида титана.....	32
1.8. Общая характеристика углеродных покрытий	38
Глава 2. Экспериментальное оборудование и методики исследований.....	44
2.1. Установка для ионно-плазменного осаждения покрытий «Яшма-5»....	44
2.2. Дуальная магнетронная распылительная система.....	51
2.3. Источник питания дуальной МРС.....	55
2.4. Измерение толщины и скорости осаждения покрытий	58
2.5. Измерение оптических свойств покрытий	58
2.5.1. Коэффициент пропускания	59
2.5.2. Коэффициент отражения.....	60
2.5.3 Коэффициент преломления	60
2.6. Методики измерений физических свойств покрытий.....	62
2.6.1. Твёрдость покрытий	62
2.6.2. Адгезия.....	63
2.6.3. Коэффициент трения	65
2.7. Спектры рамановского излучения	65
Глава 3. Осаждение плёнок оксида титана с помощью дуальной МРС.....	68
3.1. Режимы работы дуальной МРС при реактивном распылении титана ..	68
3.3. Исследование фотокаталитических свойств плёнок TiO_2 , полученных с помощью дуальных МРС	76

3.4. Оптические свойства плёнок оксида титана.....	82
3.5. Оптические свойства плёнок оксида титана, полученных с помощью дуальной МРС	85
Глава 4. Свойства плёнок углерода, полученных с помощью дуальной МРС	95
4.1. Получение АПП	95
4.1.1. Химические методы осаждения АПП	95
4.2.2. Физические методы осаждения АПП	96
4.2. Исследование свойств покрытий а-С, полученных с помощью дуальной МРС	102
Заключение	114
Список используемых источников.....	116

Введение

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

Видимо, можно утверждать, что одним из наиболее распространённых методов получения тонкоплёночных покрытий является вакуумное осаждение из плазмы магнетронного разряда. Впервые оно было подробно описано в 1974 году [1], а в настоящее время является безусловным лидером по количеству вариантов исполнения и областей применения.

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

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

Осаждение покрытий из химических соединений обычно связано с распылением в среде, содержащей какой-либо реакционный газ: кислород, азот, ацетилен и др. Такой способ осаждения позволяет получать оксиды, нитриды, карбиды, но его применение приводит к появлению целого ряда трудностей: нежелательное окисление мишени, электрические пробой,

проблемы «исчезающего анода» и т.д. Эти явления значительно влияют на стабильность рабочих параметров МРС и свойства получаемых покрытий. Схожие проблемы присущи и плёнкам углерода, который при распылении в среде инертного газа может вступать в реакции с остаточным водородом, образуя на поверхности катода диэлектрический слой гидрогенизированного углерода ($\alpha\text{-C:H}$). Подобные трудности частично устраняются конструктивными улучшениями МРС, подбором параметров источника питания и т.д.

В процессе совершенствования технологических установок было найдено два важных технических решения, которые позволили минимизировать значение этих факторов: применение импульсных источников питания (с частотой от 1-100 кГц и 13,56 МГц) и создание дуальных систем, представляющих собой комбинацию из двух МРС, изолированных друг от друга и работающих от переменного напряжения [2]. Здесь первая система, находящаяся под отрицательным потенциалом, выполняет функцию катода, а вторая – анода. Этим магнетрон избавляется от проблемы «исчезающего анода» и одновременно нейтрализует на себе избыточный положительный заряд, накопленный в процессе распыления. При смене полярности напряжения катоды как бы меняются ролями.

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

В настоящее время одними из самых востребованных покрытий, полученных с помощью распыления в среде реакционного газа, являются

плёнки оксида титана (TiO_2), которые нашли широкое применение в оптике, медицине, экологии и т.д.

Изменяя соотношение концентраций Ag/O_2 , давление, поток ионов, воздействующий на растущую плёнку, можно управлять её составом, что позволяет получать покрытия с заданными характеристиками (фазовый состав, коэффициенты преломления и пропускания и т.д.).

Эти преимущества дуальной МРС делают процесс осаждения более стабильным и технологичным. Исследования в области получения плёнок с высокими фотокаталитическими и оптическими свойствами с использованием методов классического магнетронного осаждения, термического оксидирования, отжига и т.д. показали, что полученные покрытия TiO_2 обладают неплохими, но недостаточными функциональными свойствами, и должны быть улучшены.

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

Характеристики углеродных плёнок а-С также зависят от режимов осаждения и ими можно управлять, например, увеличивать или уменьшать твёрдость, коэффициент трения и т.д. Очень перспективным в этом смысле выглядит использование магнитных полей разных конфигураций: зеркальной и замкнутой. В первом случае магнитные системы обоих магнетронов в составе дуальной МРС идентичны, а во втором имеют противоположную полярность. Изменяя конфигурацию магнитного поля, можно изменять степень ионного воздействия на растущую плёнку и, следовательно, управлять её свойствами.

Поэтому осаждение покрытий на основе TiO_2 и а-С с высокой производительностью и хорошими функциональными характеристиками представляет собой весьма актуальную задачу, результаты которой могут быть использованы в промышленности.

Однако осаждение этих покрытий сопряжено со значительными трудностями, связанными с отсутствием достоверной информации о механизмах, лежащих в основе их формирования.

Таким образом, **цель работы** состоит в получении и изучении свойств покрытий из оксида титана (TiO_2) и аморфного углерода (а-С) с высокими функциональными характеристиками с помощью дуальной МРС.

Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

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

Научная новизна

1. Исследованы дуальные МРС с зеркальной и замкнутой конфигурациями магнитных полей. Выявлено, что наличие дополнительной магнитной ловушки между магнетронами приводит к сужению области стабильных режимов работы дуальной МРС, при этом характер зависимости рабочих параметров при изменении потока кислорода остаётся неизменным.
2. Показана возможность управления свойствами плёнок оксида титана как с помощью потока реактивного газа, так и путём изменения конфигурации магнитного поля дуальной МРС. Определены конструкция и режимы осаждения, при которых покрытия обладают высокими фотокаталитическими и оптическими свойствами.

3. Установлено, что с помощью дуальной МРС можно получать плёнки а-С с широким диапазоном свойств. Их твёрдость может достигать 20 ГПа, а коэффициент трения – 0,006. При этом полученные покрытия имеют хорошую адгезию и устойчивость к истиранию. Изменяя степень ионного воздействия, можно уменьшать коэффициент трения плёнок при незначительном уменьшении твёрдости.

Практическая значимость работы.

1. Создана технология осаждения покрытий TiO_2 с хорошими оптическими и фотокаталитическими свойствами.
2. Создана технология осаждения плёнок а-С, обладающих высокой твёрдостью, малым коэффициентом трения, а также значительной адгезией.
3. Разработано и успешно внедрено на предприятии «Argor-Aljba SA» (Швейцария) оборудование для осаждения плёнок а-С.

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

Положения, выносимые на защиту.

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

2. Покрытия оксида титана, полученные с помощью дуальной МРС, обладают более высокими оптическими свойствами, чем осажденные другими методами. Использование замкнутой конфигурации магнитной

системы приводит к повышению коэффициента преломления плёнок с 2,2 до 2,4 по сравнению с зеркальной.

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

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

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

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

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

- X Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение в технологиях», Томск, 2007 г.;
- III Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы, Томск, 2012 г.;
- VII Международном форуме по стратегическим технологиям «IFOST 2012», Томск, 2012 г.;

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

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

Вклад автора состоит в следующем:

- разработал технологию осаждения тонких плёнок оксида титана с высокими оптическими и фотокаталитическими свойствами, а также покрытий на основе а-С; провёл их экспериментальные исследования и испытания;
- внёс определяющий вклад в создание дуальных магнетронных источников плазмы и плазменных установок на их основе;
- выполнил внедрение разработанного оборудования в условиях промышленного производства.

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

Глава 1. Осаждение оксидных тонкоплёночных покрытий с помощью дуальных МРС

Выше отмечалось, что оксидные покрытия обладают многими полезными свойствами, и это предопределяет большой интерес к ним в оптике, механике поверхности, микроэлектронике, водородной энергетике и других сферах. Но их осаждение является весьма сложной технологической задачей. Особенно в тех случаях, когда они синтезируются в результате взаимодействия материала мишени и плазмообразующего газа (реактивное распыление). Этот процесс носит нестабильный характер из-за эффектов гистерезиса параметров разряда, проблемы «исчезающего анода» и пробоев на поверхности катода.

Подобные проблемы решаются путем использования так называемой дуальной МРС. Электрическое питание каждого из магнетронов осуществляется в противофазе с помощью среднечастотного ($10^4 - 10^5$ Гц) импульсного биполярного напряжения синусоидальной или прямоугольной формы. Первый магнетрон в течение одного полупериода является анодом, а второй – катодом. Во втором полупериоде их роли меняются.

Соответственно, мишень распыляющегося магнетрона очищается от оксидного слоя, приводящего к пробоям, а на мишени магнетрона, выполняющего функцию анода, устраняется избыточный положительный заряд. Проблема «исчезающего анода» также устраняется за счет принудительной подачи положительного потенциала на каждый из магнетронов в соответствующий полупериод.

Физика этого явления не очень проста. Цель настоящего раздела – дать краткое описание принципов работы магнетрона в среде реакционного газа, отразить свойства дуальной МРС, показать роль характеристик источника питания магнетрона, а также свойств фотокаталитических покрытий из

оксида титана и структуры углеродных плёнок, на которые следует обратить внимание при их магнетронном осаждении.

1.1. Принцип действия магнетронной распылительной системы

Магнетрон представляет собой устройство, в котором распыление мишени происходит за счет её бомбардировки ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда [3]. Все МРС можно разделить на группы по следующим признакам: (1) по типу питания диода (на постоянном токе, импульсным униполярным током, импульсным переменным током, высокочастотным током), (2) по форме мишени (плоские, цилиндрические, конические и т.д.), (3) по типу магнитной системы (на постоянных магнитах, на электромагнитах, сбалансированные и несбалансированные) и т.д. [4]. Несмотря на многообразие конструкций, принцип их действия остаётся неизменным. На рис. 1.1. представлена схема МРС с плоской мишенью.

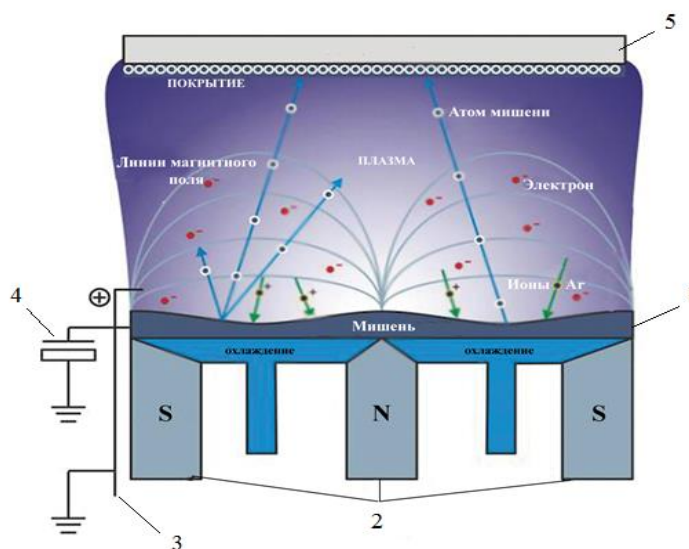


Рисунок 1.1. Схема МРС с плоской мишенью: 1 – мишень, 2 – магнитная система, 3 – анод, 4 – источник питания, 5 – подложка [5].

Принцип работы МРС заключается в следующем. Магнитное поле, создаваемое магнитной системой, захватывает и удерживает электроны, которые находятся в остаточной атмосфере вакуумной камеры при давлениях 10^{-3} - 10^{-5} Па. После подачи электрического смещения вблизи поверхности мишени возникает ловушка из скрещенного электрического и магнитного полей. В этой области электроны задерживаются и, двигаясь в ней по сложным траекториям, успевают провести несколько актов ионизации частиц рабочего газа. Благодаря повышению эффективности ионизации, можно снизить давление рабочего газа до 10^{-2} - 10^{-1} Па. Это увеличивает свободный пробег ионов, что положительно сказывается на свойствах получаемых покрытий.

Одновременно в магнитной ловушке происходит увеличение количества ионов, создающих над поверхностью мишени положительный заряд, вследствие чего возрастает интенсивность бомбардировки зоны эрозии мишени. Этот положительный заряд является виртуальным анодом, и практически всё падение приложенного к катоду потенциала происходит в пространстве между ним и мишенью.

В этой области под действием электрического поля происходит ускорение ионов. Короткое расстояние и большая масса (вследствие чего магнитное поле отклоняет их гораздо слабее электронов) обеспечивают движение ионов к мишени по прямолинейным траекториям. Сталкиваясь с поверхностью, они выбивают из нее атомы и инициируют выход вторичных электронов.

Для распыления мишени используется отрицательное смещение на уровне 200-1500 В. При этом плотность тока может достигать нескольких десятков миллиампер на квадратный сантиметр. Для охлаждения мишени внутрь корпуса МРС подается вода. Обычно расстояние между мишенью и подложкой составляет около 10 см, что связано с длиной свободного пробега распыленных частиц [3, 4].

За счет локализации плазмы у поверхности катода имеет место большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени, а также плотность ионного тока. Это позволяет достигать достаточно существенных скоростей осаждения и низких рабочих давлений, что обеспечивает более чистые плёнки. Такие характеристики обусловлены несколькими факторами: использованием чистых мишеней и газов (содержание примесей на уровне 0,001%), достаточно хорошим вакуумом. Это, а также высокая равномерность получаемых тонких плёнок и их высокое качество привели к тому, что MPC стали наиболее распространенным инструментом в тонкоплёночных технологиях.

Относительно простые процессы в MPC при распылении чистой, свободной от окисла, мишени в среде инертного газа изучены достаточно хорошо. Ситуация усложняется, когда к инертному добавляется реакционный газ, способный вступать в реакцию с атомами и ионами материала мишени.

1.2. Магнетронная распылительная система с реакционным газом

Существует широкий круг технологических задач (просветление оптики, создание защитных покрытий и т.п.), которые предполагают осаждение сложных по составу тонких плёнок (оксидов, нитридов, карбидов и т.д.). В этом случае чаще всего (за исключением ВЧ-распыления, когда мишень может быть практически любого состава) используют осаждение в смеси инертного и химически активного (N_2 , O_2 , CO_2 и т.д.) газов. Подобный процесс называют реакционным (реактивным) распылением. Присутствие такого газа в рабочей камере в принципе позволяет получить в предельном случае даже стехиометрические покрытия. В то же время следует иметь в виду, что он может создавать ряд серьезных трудностей, существенно ограничивающих возможности MPC на постоянном токе: «отравление

мишени», наличие пробоев, проблему «исчезающего анода», гистерезис параметров разряда и т.д. [4].

Термин «отравление мишени» означает образование на её поверхности тонкого слоя из соединения атомов материала мишени и реакционного газа. Так как продукты такой реакции чаще всего являются диэлектриками, то отравление может приводить к накоплению положительного заряда у поверхности мишени и электрическому пробую, который представляет собой резкое неконтролируемое увеличение тока и падение напряжения тлеющего газового разряда [6].

Механизм возникновения предпосылок к пробую состоит в следующем. В плазме у поверхности мишени расположен слой положительного заряда, в котором действует сильное электрическое поле. При этом вся разность потенциалов прикладывается к очень узкому зазору между плазмой и катодом. Так как его поверхность никогда не бывает идеальной по геометрии и химическому составу, то всегда существуют геометрически несовершенные места с более высокой напряженностью электрического поля, в которых имеет место повышенная эмиссия электронов. Из-за того, что напряжение разряда гораздо выше, чем необходимо для создания дуги, локально может возникнуть полевая эмиссия электронов. Кроме того, в этом месте происходит разогрев и образование горячего пятна. При этом ток эмиссии экспоненциально растет с ростом его температуры. За время менее 1 мкс она может превзойти температуру плавления и даже кипения материала мишени. Из-за большой плотности тока электронов над пятном эмиссии из паров материала мишени образуется плотная плазма, которая распространяется в доступное ей пространство. Когда преобладающим видом эмиссии становится термоэлектронный процесс, устанавливается самостоятельный дуговой разряд, который может существовать продолжительное время [7].

Важным параметром, влияющим на величину электрического поля, при котором возникает пятно эмиссии, является химический состав поверхности

мишени [7]. Из-за образования слоя диэлектрика на ней скапливается избыточный положительный заряд (см. рис. 1.2). Он притягивает к границе раздела «металл-диэлектрик» электроны из мишени, образуя в диэлектрике сильное электрическое поле, т.е. возникает своего рода конденсатор. Напряжение в нем со временем растет. В идеале оно может сравняться с напряжением источника питания и привести к исчезновению разряда. На практике же этого не происходит, а проявляется в виде микропробоев и микродуг. Сами по себе они неопасны, но могут приводить к появлению устойчивого дугового разряда, который препятствует нормальной работе магнетрона.

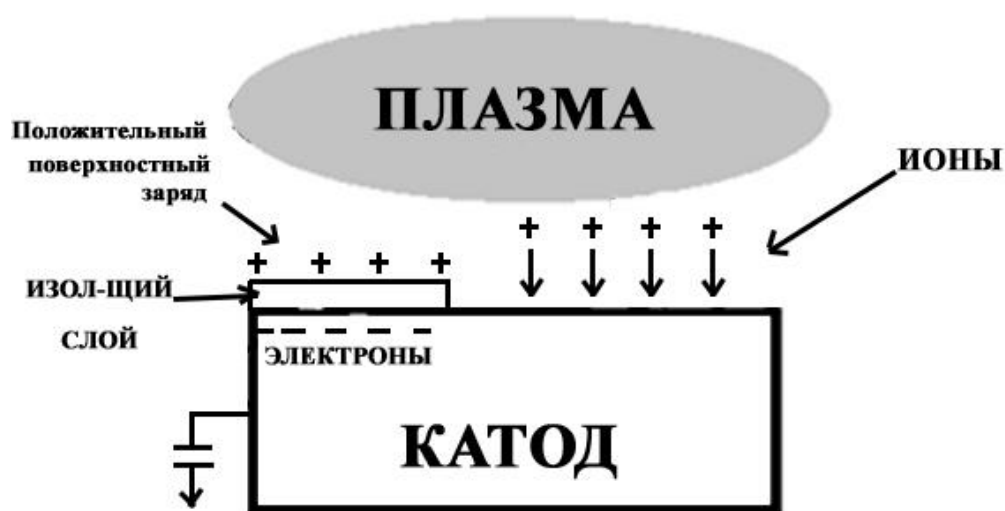


Рисунок 1.2. Накопление электрического заряда на поверхности мишени.

Другим важным эффектом, характеризующим работу МРС в среде, содержащей реакционный газ, является гистерезис параметров осаждения при изменении его потока в системе газоподачи. Зависимость парциального давления реакционного газа и скорости распыления мишени от его потока была исследована во многих работах, например [8,9]. Качественный характер ее показан на рис. 1.3.

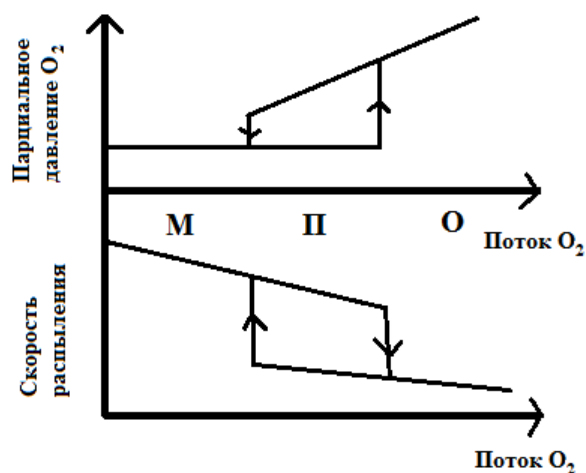


Рисунок 1.3. Качественные кривые зависимости парциального давления и скорости распыления от величины потока реакционного газа: область М – режим распыления металла, область П – переходный режим, область О – режим распыления окисла (по данным [8,9,10,11]).

Она имеет три характерных участка: режим распыления металла (М), в котором катод не отравлен; режим распыления окисла (О), в котором катод сильно отравлен, и распыляется молекула химического соединения атомов материала катода с реакционным газом; гистерезисную переходную область (П).

Работа МРС в каждом из них характеризуется своими параметрами разряда и свойствами получаемых покрытий. Например, в режиме М происходит напыление плёнки, которая по составу практически не отличается от материала катода. Ему соответствуют максимальные скорости осаждения. В режиме О они минимальны из-за более низкого коэффициента распыления соединений по сравнению с чистыми материалами, состав плёнки в этом случае близок к стехиометрическому. В режиме П параметры нестабильны, с явно выраженным гистерезисом.

Количество реакционного газа в рабочей камере заметно влияет и на электрические параметры разряда. Это объясняется двумя причинами:

- изменением свойств плазмы (плотности, вероятности образования отрицательных ионов, сменой механизма ионизации);

- окислением поверхности мишени вследствие химической реакции с реакционным газом, что приводит к изменению эффективной вторичной электронной эмиссии [12].

При небольших концентрациях реакционного газа, когда степень окисления катода мала, изменение электрических параметров разряда происходит в основном из-за смены условий в плазме. Это было показано во многих работах, где отмечалось, что полное сопротивление и напряжение разряда увеличиваются еще до того, как мишень покрывается оксидом.

При значительных концентрациях, когда доля площади поверхности мишени, покрытой оксидом, превышает 20-30%, более сильное влияние на параметры разряда оказывает вторичная электронная эмиссия. Она может как увеличиваться, так и уменьшаться, в зависимости от природы материала мишени, одновременно изменяя и электрические параметры разряда. Это в свою очередь существенно влияет на стабильность процесса осаждения [6].

Еще одно интересное явление имеет место при распылении мишени в среде реакционного газа – эффект «исчезающего анода». Он возникает при осаждении диэлектрических плёнок на поверхности анода магнетрона и деталях арматуры рабочей камеры [13]. Этот слой затрудняет накопление электронов из плазмы разряда. Они оседают на поверхности диэлектрика и создают там отрицательный потенциал, который может достичь напряжения на катоде и привести к прекращению разряда.

Таким образом, использование традиционного магнетронного распыления на постоянном токе для осаждения сложных по составу покрытий в данном случае весьма затруднено, так как не удаётся получить стабильные параметры разряда и приемлемое качество плёнок.

Одним из способов снижения негативного влияния реакций с участием реакционного газа является использование импульсного напряжения при питании МРС. Более детальному описанию этого вопроса посвящён следующий раздел.

1.3. Работа магнетронной распылительной системы при использовании импульсного питания средней частоты

Так как применение постоянного тока для питания МРС при осаждении плёнок сложного состава сопряжено со многими трудностями, в настоящее время от него практически отказались. Источники питания высокой частоты, например 13,56 МГц, также не получили широкого распространения вследствие их дороговизны и невысокой производительности МРС на их основе.

Более широко используются МРС с униполярным или биполярным питанием средней частоты (40-100 кГц). Основные типы импульсов показаны на рис. 1.4.

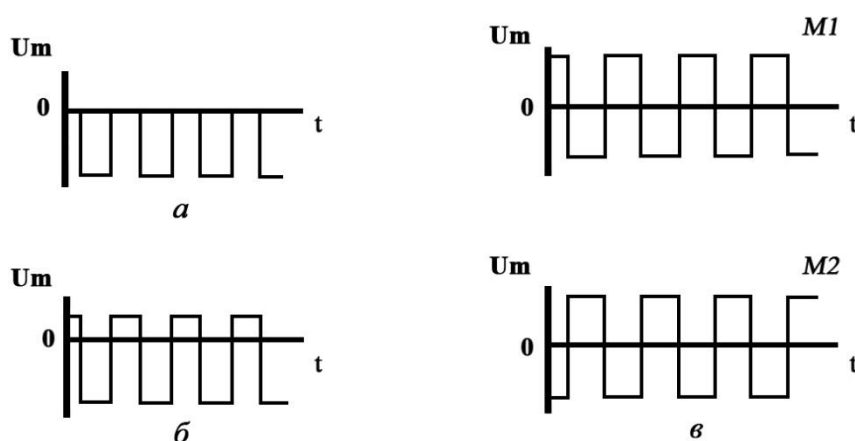


Рисунок 1.4. Формы импульсов при питании МРС: а – униполярная, б – ассиметричная биполярная, в – симметричная биполярная при питании двух МРС.

Обычно такой режим питания реализован в виде последовательности импульсов, равномерно распределенных во времени. Их частота следования составляет 10-100 кГц при длительности 1-10 мкс. Кроме того, импульсы могут быть сгруппированы в отдельные пакеты (так называемый пакетно-импульсный режим [14]).

При подаче импульсного напряжения питания на МРС выделяют 3 основных периода (рис. 1.5, [15]): стартовый (восстановление плазмы [6]), квазистационарный – на максимуме импульса тока, и послеразрядный.

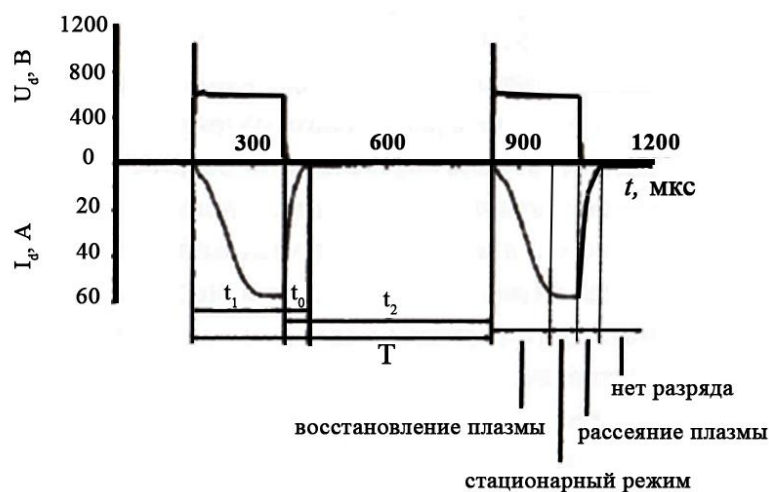


Рисунок 1.5. Основные стадии рабочего импульса МРС при использовании импульсного источника питания [15]: t_1 – время перехода до стационарного режима, t_2 – время деионизации плазмы, t_0 – время рассеяния плазмы.

В стартовом импульсе происходит формирование разряда: его ток нарастает до некоторого равновесного значения, определяемого источником питания.

При достаточно большой паузе между импульсами (более 1 мс) концентрация остаточных заряженных частиц мала и формирование разряда происходит каждый раз заново со временем запаздывания порядка 10 мкс и более. Это может приводить к нестабильностям. Уменьшение времени запаздывания может достигаться поддержанием слабotoчного подготовительного разряда постоянного тока, который создает необходимую начальную концентрацию заряженных частиц.

Продолжительность формирования импульса и его запаздывание могут быть снижены путем увеличения амплитуды импульсов напряжения и давления рабочего газа. Повышение частоты повторения импульсов и уменьшение длительности паузы способны приводить к возрастанию остаточной концентрации заряженных частиц и снижению продолжительности запаздывания, и при длительности паузы 20-50 мкс необходимость в подготовительном разряде отпадает. Это условие «по

умолчанию» соблюдается при использовании биполярных импульсов или синусоидального напряжения [4].

Квазистационарный импульс тока и распыление мишени начинаются, когда устанавливается равновесное напряжение в разряде. Оно может составлять от 400 до 1000 В в зависимости от конструктивных особенностей МРС и условий в рабочей камере. При использовании прямоугольных форм напряжения и тока длительностью около 100 мкс и более напряжение слабо зависит от величины тока. Если в цепи питания МРС присутствует дроссель, то эпюра тока может быть треугольной формы. В случае, когда МРС питается импульсами, у которых амплитуда превышает напряжение разряда, паузы между ними большие и длительности их примерно равны времени формирования, разряд не имеет равновесного значения напряжения (при использовании емкостных накопителей энергии [16]).

В третьей фазе импульса происходит деионизация остаточной плазмы. Ее основной механизм – амбиполярная диффузия заряженных частиц к арматуре и стенкам камеры и их последующая рекомбинация. В основном она происходит на поверхности мишени, т.к. плазма плотно прижата к ней.

В работах [17, 18] было исследовано влияние импульсного питающего напряжения на параметры осаждения. Показано, что количество поступающих на подложку атомов и степень покрытия мишени окислом практически не отличаются от случая распыления на постоянном токе. Однако наличие паузы или положительного импульса (обычно не более 10-20% от основного) позволяет обеспечить компенсацию накопленного положительного заряда и уменьшить количество пробоев на мишени.

Авторы работ [19-21] отметили, что рост частоты напряжения уменьшает скорость осаждения покрытий. Это, по их мнению, связано со временем восстановления плазмы, т.к. оно увеличивается и уменьшает эффективность основного импульса.

Таким образом, можно отметить, что применение импульсного напряжения питания МРС позволяет устранить часть проблем, возникающих

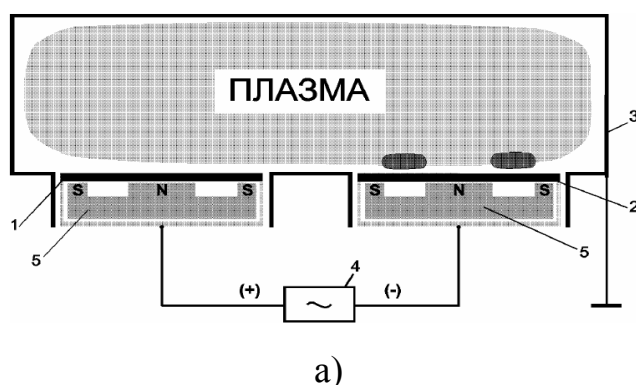
при использовании постоянного тока: уменьшить количество пробоев и выбрать наиболее подходящие (для разных материалов) режимы осаждения. Однако тема увеличения эффективности распыления для таких схем остается актуальной.

1.4. Осаждение покрытий с помощью дуальных магнетронных распылительных систем

Дуальная МРС представляет собой конструкцию из сдвоенных планарных магнетронов, электрически изолированных друг от друга и расположенных в одной вакуумной камере рядом.

В классическом случае магнетроны располагаются в одной плоскости либо под небольшим углом и запитываются от среднечастотного импульсного биполярного источника питания с синусоидальной или близкой к прямоугольной формой импульсов в противофазе. Однако в зависимости от условий применения конструкция дуальной МРС и параметры источника питания могут меняться.

Схематично дуальная МРС и осциллограмма параметров источника питания показаны на рис. 1.6.



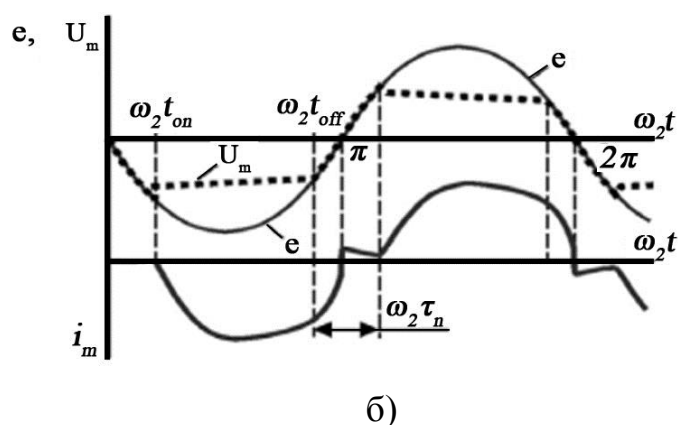


Рисунок 1.6. Дуальная МРС: а) 1,2 – планарные МРС, 3 – рабочая камера, 4 – источник питания, 5 – магнитная система. б) осциллограмма параметров источника питания, $\omega_2 t_{on}$ – время зажигания разряда, $\omega_2 t_{off}$ – время прекращения разряда, U_m – напряжение разряда, I_m – ток разряда.

Работа дуальной МРС при питании переменным напряжением синусоидальной формы показана на рис. 6б. Напряжение u_m соответствует разности потенциалов мишеней обоих магнетронов. Одной из особенностей такого питания является то, что магнетронный разряд вынужден как бы заново возникать при изменении полярности питающего магнетрона. Он появляется при уровне напряжения $e(t)$, равном напряжению зажигания. Надо оговориться, что его поведение будет различаться для симметричной и несимметричной МРС.

В случае симметричной конструкции разряд вновь возникает в положительный полупериод, а токовая пауза длится с момента прекращения его на катоде одного магнетрона до возникновения на другом. В результате осциллограмма источника питания получается симметричной, и он используется более эффективно.

Если частота повышается настолько, что время деионизации послеразрядной плазмы становится больше $\pi - \omega_2 t_{off} + \omega_2 t_{on}$, в момент перехода $e(t)$ через ноль ток в цепи магнетрона не прекращается. Он поддерживается за счет заряженных частиц из послеразрядной плазмы [22]. Поэтому в случае несимметричной МРС ток будет продолжать течь и в начале положительного полупериода до полного завершения деионизации. У симметричной МРС деионизация не успевает завершиться к моменту

возникновения разряда на втором катоде, и новый разряд возникает на фоне послеразрядной плазмы. При этом напряжение, при котором разряд появляется, во второй и последующие полупериоды всегда меньше, чем в первый, из-за наличия остаточных заряженных частиц в разрядном промежутке.

Кроме того, в дуальной МРС магнетроны не заземлены и находятся под плавающим потенциалом относительно рабочей камеры. Около катода образуется область сильно ионизированной плазмы (рис. 1.6 а). Остальная часть камеры заполнена слабоионизированной плазмой, которая образуется в результате диффузии из прикатодной области и ионизации газа рассеянными катодными электронами. В каждый из полупериодов потенциал вторичной плазмы практически равен потенциалу того магнетрона, который является анодом, причем разность потенциалов между прикатодной плазмой и анодом составляет около 10-20 В. Однако её достаточно для прохождения электронного тока в анод. Т.к. плазма имеет большую площадь контакта со стенками рабочей камеры, возникают значительные токи заряженных частиц из плазмы. В результате в оба полупериода разность потенциалов между плазмой и корпусом не превышает 10 вольт, что недостаточно для распыления оснастки.

Таким образом, дуальные системы обладают несколькими преимуществами перед планарными:

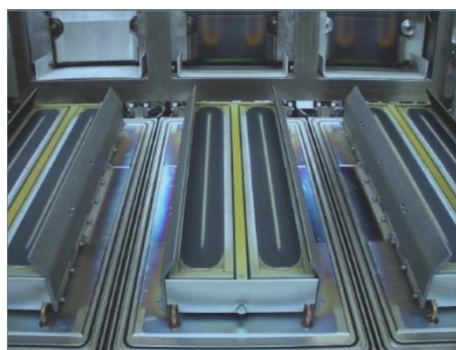
- устраняют проблемы, связанные с покрытием катода окислом, накоплением избыточного положительного заряда, пробоем, а также предотвращают эффект «исчезающего анода»;
- позволяют получать более чистые покрытия, так как не происходит распыления анодов;
- обеспечивают более высокую энергетическую эффективность за счет использования обоих полупериодов электрического питания;
- отсутствует опасность возникновения паразитного тлеющего разряда на анодах и стенке рабочей камеры.

Основными недостатками дуальных систем принято считать:

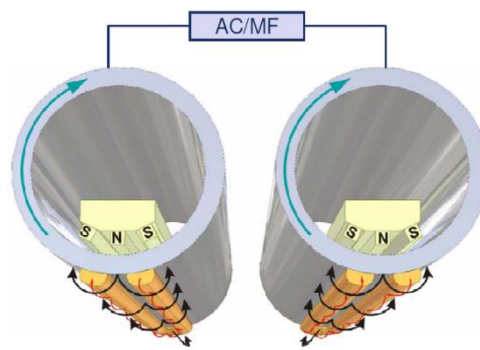
- относительно высокую стоимость МРС и источника питания;
- затрудненное, по сравнению с планарной МРС, зажигание разряда, связанное с удержанием максимального количества электронов у одного из магнетронов (катода). Однако в настоящее время эта проблема решена использованием специальных импульсных устройств поджига.

1.5. Конструкции дуальных МРС

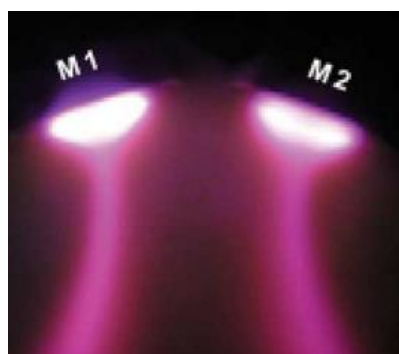
Дуальные системы, так же как и планарные, имеют различные конструктивные исполнения в зависимости от сферы применения. В частности, они могут различаться по форме мишеней, основные типы которых показаны на рис. 1.7: прямоугольная (а), цилиндрическая (б) и дисковая (в).



а)



б)



в)

Рисунок 1.7. Катодные узлы дуальных МРС: а – с плоской протяженной мишенью, б – с цилиндрической мишенью [23], в – с плоской дисковой мишенью [24].

Наличие двух катодов в составе дуальной МРС допускает несколько вариантов конструкций, применение которых может не только увеличить скорости осаждения различных плёнок, но и управлять их свойствами.

Классический вариант дуальной МРС представляет собой пару планарных катодных узлов, расположенных, как показано на рис. 1.8, в одной плоскости [24]. При этом магнитные системы в них могут быть одинаковой полярности – такая конструкция называется «зеркальной», и противоположной – «замкнутой».

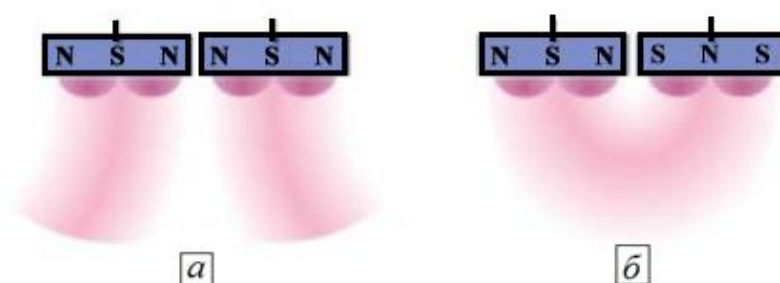


Рисунок 1.8. Конструкции дуальных МРС: а – «зеркальная», б – «замкнутая» [24].

В свою очередь, планарные магнетроны в дуальной МРС с замкнутым полем могут располагаться как параллельно, так и под углом к друг другу (рис. 1.9) [24].

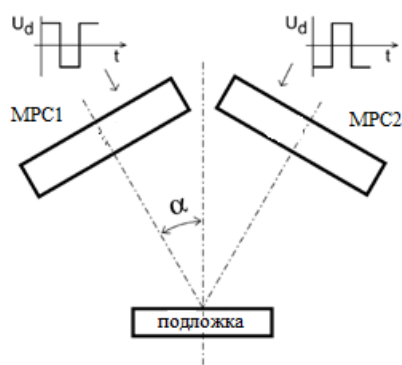


Рисунок 1.9. Расположение магнетронов в дуальной МРС под углом α друг к другу.

В первом случае силовые линии магнитных полей боковых магнитов направлены к стенкам камеры, что приводит к уходу заряженных частиц из магнитной ловушки и снижению плотности плазмы в центральной части системы. Иногда это полезно и даже необходимо для получения более качественных покрытий, например некоторых оксидов металлов.

Во втором, когда силовые линии замкнуты, заряженные частицы удерживаются в системе, что приводит к многократному повышению концентрации ионов при использовании биполярных импульсов или синусоидального напряжения [4].

Использование замкнутой конфигурации магнитного поля в дуальной МРС позволяет увеличить ионный ток к подложке, что положительно сказывается на свойствах некоторых покрытий, например нитридов или карбидов металлов [25].

Для еще большего повышения эффективности ионизации газа используются дуальные МРС, выполненные по типу «электрического зеркала». В них, как показано на рис. 1.10, магнетроны располагаются друг против друга [26-29].

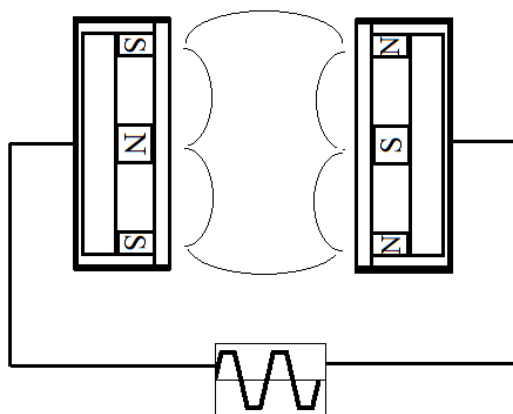


Рисунок 1.10. Дуальная МРС типа «электрическое зеркало».

Эффект «электрического зеркала» заключается в следующем:

- электроны, эмитированные катодом, ускоряются электрическим полем в прикатодном слое положительного пространственного заряда в сторону второго катода;
- пройдя точку пространства с максимальным потенциалом, электроны начинают тормозиться и в точке с потенциалом, соответствующим их энергии, поворачивают обратно;
- затем электроны вновь ускоряются, тормозятся, и этот процесс многократно повторяется.

Такой режим движения электронов увеличивает плотность столкновений, и рабочий газ ионизируется более эффективно.

1.6. Основные типы источников питания дуальных МРС

Характеристики источников питания, применяемых для магнетронного распыления, оказывают большое влияние как на параметры разряда, так и на свойства получаемых покрытий. Кроме того, от них зависят производительность установок и стоимость осаждаемых покрытий [30,31].

Их в составе дуальных МРС условно можно разделить на следующие типы: с синусоидальным переменным [32-34], с прямоугольным или близким к нему [35, 36] и с импульсным пакетным напряжением [37, 38].

Наиболее распространенными являются источники питания непрерывного переменного тока с синусоидальной или близкой к ней формой импульса. Их основными достоинствами являются относительная простота конструкции, высокая надежность и относительно небольшая себестоимость. Кроме того, они обеспечивают малую амплитуду ВЧ-гармоник и более простое решение электромагнитной совместимости [39].

Источники питания с синусоидальной формой импульса можно создавать на основе различных конструктивных решений. Наиболее

распространенным является резонансный двухтактный инвертор, показанный на рис. 1.11 [40].

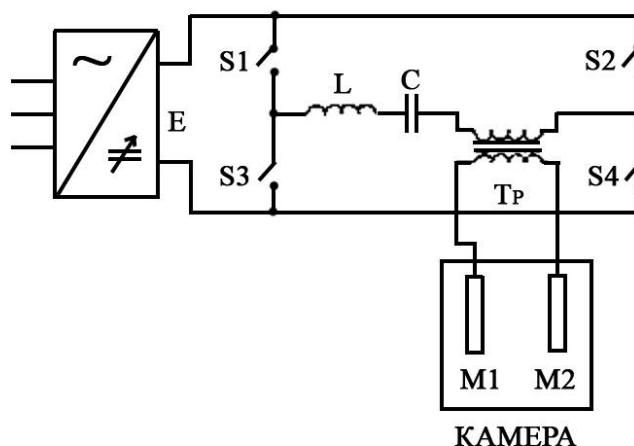


Рисунок 1.11. Резонансный двухтактный инвертор [40]

При поочередной работе пар ключей S1/S4 и S2/S3 он генерирует напряжение в форме меандра, которое через последовательный L-C контур, выполняющий роль фильтра, подается на первичную обмотку согласующего трансформатора. Благодаря этому ток в цепи трансформатора – синусоидальный, а вся система близка к генератору тока с большим внутренним сопротивлением. Мощность в таком случае можно регулировать изменением напряжения E или длительностью периода открытого состояния ключей.

Основная проблема таких источников – более сложная, чем в случае прямоугольного импульса, диагностика коротких замыканий и дуг. Это происходит из-за того, что реальные формы токов и напряжений представляют собой искаженную синусоиду. Диагностика по выходному току также весьма затруднительна из-за его инерции. Более предпочтительным решением в этом случае является интегрирование мощности или тока в течение текущего полупериода с последующим сравнением результата с интегралом за предыдущий полупериод.

Еще одна проблема, свойственная таким источникам питания, заключается в трудности измерения мощности. Она связана со сложной

формой импеданса магнетронного разряда и сильно искаженными формами кривых тока и напряжения.

Несмотря на это, подобные источники в диапазонах частот 20-100 кГц и мощностей 2,5-100 кВт выпускаются многими компаниями [41-43].

Вторыми по распространенности являются источники питания, генерирующие симметричные биполярные импульсы прямоугольной формы. Для этого используют модуляторы, работающие в режимах генераторов тока и напряжения [4].

Наибольшее распространение в настоящее время получили два типа генераторов: с мостовым ключевым элементом (рис. 1.12.) [44] и с двумя индуктивными накопителями энергии (рис. 1.13.) [45].

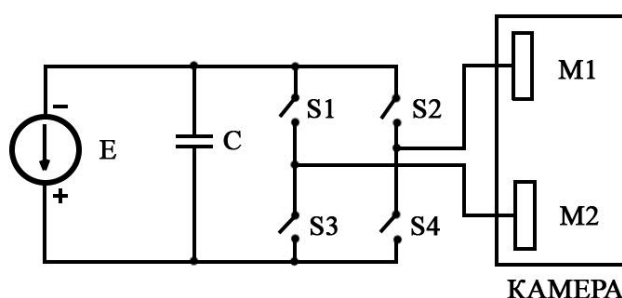


Рисунок 1.12. Генератор симметричных биполярных импульсов с мостовым ключевым элементом [45].

Принцип работы генератора, показанного на рис. 1.12, основан на попарном включении транзисторов: S1, S4 в один полупериод и S2, S3 в другой. Энергия к магнетронам поступает от емкостного накопителя C. По существу этот модулятор представляет собой мостовой инвертор напряжения, и он имеет те же достоинства и недостатки, что и инвертор для планарного МРС.

Для ограничения бросков тока в цепь питания включают балластный резистор или дроссель, шунтированный встречным диодом. В первом случае снижается к.п.д. модулятора, но форма импульса близка к

прямоугольной. Во втором случае импульс тока разряда может иметь треугольную форму.

На рис. 1.12 показана другая разновидность источников питания – с двумя индуктивными накопителями.

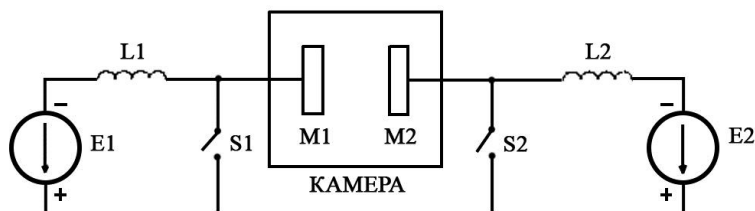


Рисунок 1.13. Генератор биполярных импульсов с двумя индуктивными накопителями энергии [44].

Он работает в режиме генератора тока, обеспечивает получение биполярных прямоугольных импульсов тока и возможность независимой регулировки параметров отдельных частей импульсов [45].

Генератор содержит два регулируемых источника постоянного тока $E1$ и $E2$. Дроссели $L1$ и $L2$ предназначены для стабилизации разряда и его быстрого возникновения. Длительность импульсов определяется временем разомкнутого состояния ключей $S1$ и $S2$.

Преимущества такого источника питания заключаются в том, что он позволяет длительно и устойчиво поддерживать разряд при наличии реакционного газа, а также имеет возможность распылять разные мишени на каждом из магнетронов.

Третий тип генераторов питания является дальнейшим развитием источников симметричных биполярных импульсов, описанных выше. При таком решении на диод подаются не одиночные импульсы, а их пакеты [37,38]. Здесь схема работы дуальной МРС принципиально не меняется, но на катод подается от 2 до 1000 импульсов. Осциллограмма напряжения подобного источника показана на рис. 1.14.

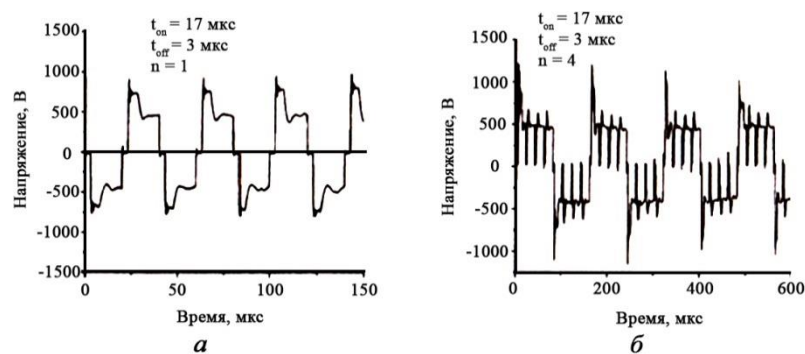


Рисунок 1.14. Осциллограммы напряжения на дуальной МРС: а – одиночные биполярные импульсы, б – пакетные биполярные импульсы [37,38].

Основным преимуществом такого способа формирования разряда является то, что во время паузы между униполярными импульсами плазма не успевает рассеяться и ток быстро нарастает, даже без поджигающего напряжения. Форма импульса тока близка к прямоугольной.

Следует отметить, что при пакетном питании поджигающий импульс необходим только в начале пакета, что снижает температуру мишени [6,46]. В некоторых работах также было отмечено, что при пакетном питании уменьшается число дуг [6].

При пакетном питании первые токовые импульсы могут существенно отличаться от последующих [6,14] или даже полностью пропускаться. Это явление происходит из-за того, что у первого импульса без поджигающего напряжения время восстановления больше, чем у других импульсов [47-49]. Второе же может происходить из-за большой паузы между пакетами и практически полного исчезновения плазмы у магнетрона во время нее.

1.7 Фотокаталитические плёнки оксида титана

Одним из наиболее перспективных направлений применения плёнок оксида титана является создание тонкоплёночных фильтров, принцип действия которых основан на фотокаталитическом эффекте, который способствует тому, чтобы органическое загрязнение, находящееся на

поверхности фотокатализатора, под действием света распадалось на безопасные и легко удаляемые компоненты.

Было доказано, что его эффективность в различных технологиях зависит от стехиометрического и фазового составов [50-55]. Если проблема производства нанопорошков на основе насыщенного по кислороду TiO_2 во многом решена, то техника получения тонких плёнок заданной стехиометрии во многом остаётся неясной.

Эффект фотокатализа применительно к TiO_2 подробно рассмотрен в работах [56-59]. Суть его такова: в полупроводниковых соединениях, к числу которых относится и диоксид титана, электроны могут находиться как в свободном, так и в связанном состояниях. В свободном они двигаются по кристаллической решётке, образованной катионами титана Ti^{+4} и анионами кислорода O_2^- , а в связанном взаимодействуют с каким-либо ионом кристаллической решетки и участвуют в образовании химической связи. Для перевода электрона из связанного состояния в свободное необходимо затратить энергию не менее 3,2 эВ, которую могут доставить кванты света с длиной волны $\lambda \leq 390$ нм. При этом образуются свободный электрон и вакансии. Механизм действия фотокатализатора показан на рис. 1.15.

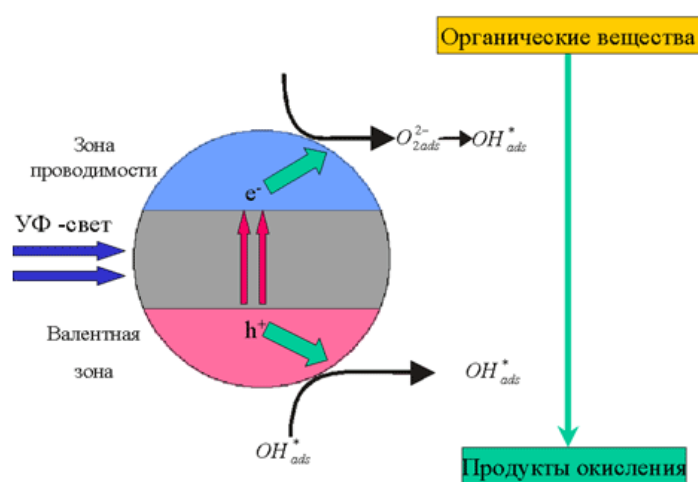


Рисунок 1.15. Принцип действия фотокатализатора [56]

Электрон и дырка под действием фотона начинают двигаться по полупроводнику. Некоторые из них рекомбинируют, а часть выходит на поверхность и удерживается на ней. К тому же обе частицы чрезвычайно реакционноспособны и характеризуются следующими величинами: потенциал электрона – 0,1 В, потенциал вакансии – +3 В относительно нормального водородного электрода, т.е. электрон может реагировать с кислородом, образуя последовательность реакций, показанных на рис. 1.16.

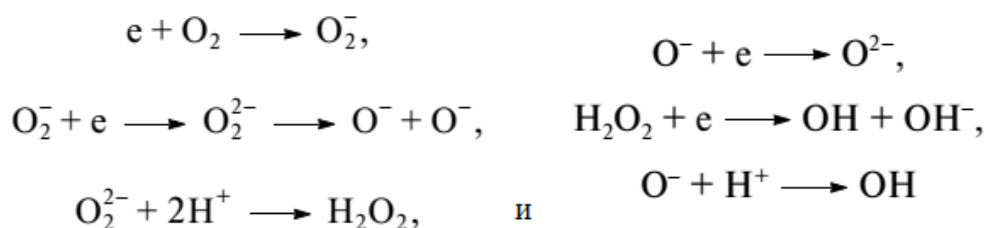


Рисунок 1.16. Последовательность реакций электрона с кислородом [56].

При этом образуются такие мощные окислители, как O^- и $OH^\cdot$ -радикал, способные окислить любое органическое соединение. Таким образом, поверхность диоксида титана под действием света является мощнейшим окислителем.

Методы получения фотокаталитических плёнок условно можно разделить на две группы – химические и физические.

Среди химических наибольшее распространение получили золь-гель технология [60-62], а также химическое газофазное осаждение (CVD – Chemical Vapor Deposition) [63,64], химическое газофазное осаждение, активированное плазмой (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [65], химическое газофазное осаждение, активированное ионным пучком (IBCVD – Ion Beam Chemical Vapor Deposition) [66] и другие.

С их помощью удастся получить плёнки диоксида титана толщиной до 200 нм, содержащие, как правило, кристаллическую фазу в аморфной матрице.

Этими методами были получены плёнки различного стехиометрического состава, характеристики которых существенно зависят от параметров их осаждения. Однако им свойственны некоторые недостатки: высокая температура, сравнительно небольшая обрабатываемая площадь, химически агрессивная среда и т.д., которые ограничивают их практическое применение.

Более важными для нас являются физические методы получения плёнок диоксида титана. Необходимо отметить, что технологии PVD (Physical Vapor Deposition), основанные на испарении или распылении вещества мишени с последующим его осаждением на подложке в принципе позволяют достичь высокого качества покрытий, но не всегда обеспечивают хорошую их равномерность по толщине на подложках большой площади [67,68].

Метод вакуумно-дугового испарения позволяет получать плёнки диоксида титана различного стехиометрического состава [69-71], которые имеют хорошие фотокаталитические свойства, однако большое количество капельной металлической фракции делают этот метод практически неприменимым для получения оптически прозрачных покрытий.

В принципе есть две технологии осаждения плёнок диоксида титана: распылением мишени из стехиометрического диоксида титана в ВЧ плазме [72] и распылением титановой мишени в среде кислорода [73-75]. При этом большое влияние на процесс распыления и свойства получаемых плёнок оказывают следующие факторы:

- электрические характеристики источника питания МРС;
- интегральное давление газа в камере;
- парциальное давление реакционного газа;
- температура подложки;
- наличие электрического смещения на подложке и др.

Очень важным параметром, по которому судят о качестве фотокаталитических плёнок оксида титана, является их фазовый состав. Известно, что он бывает в трех кристаллических модификациях: анатаз, рутил и брукит. Последняя фаза является наименее устойчивой и трудно получаемой, из-за чего не нашла практического применения.

Возможность использования других фаз для фотокатализа была исследована в работах ряда авторов, но однозначного мнения на этот счет не сложилось. Одни исследователи считают, что наиболее подходящим является анатаз [76-78], другие – смесь рутила и анатаза [79,80].

Параметрами, оказывающими наибольшее влияние на образование оксида титана с содержанием той или иной фазы, являются интегральное и парциальное давление кислорода. Их влияние на фазовый состав плёнок подробно было исследовано и обобщено в работе [81]. На рис. 1.17 показана область существования фаз в координатах «парциальное давление кислорода – интегральное давление».

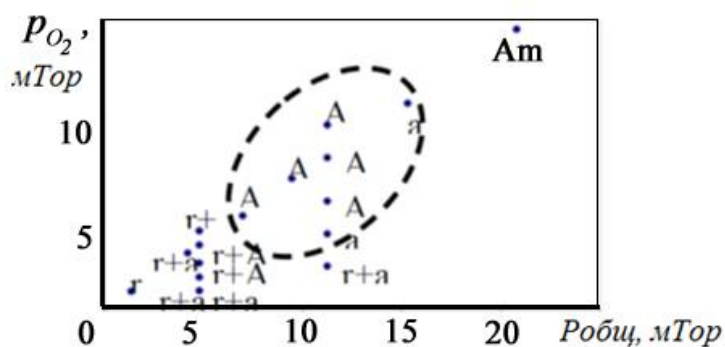


Рисунок 1.17. Зависимость фазового состава плёнок диоксида титана от парциального давления кислорода и интегрального давления: А – анатаз, r – рутил, Am – аморфная плёнка, r+A – смесь рутила и анатаза, r+a – смесь рутила и аморфной фазы (пунктиром выделена область с предпочтительным, по мнению авторов, составом) [81].

При невысоких интегральном и парциальном давлениях кислорода преимущественно образуется смесь фаз рутила и анатаза, тогда как по мере их повышения (более 1×10^{-2} Тор) и увеличении содержания кислорода

образуется преимущественно анатаз. При этом наиболее высокие показатели фотокаталитической активности были получены в плёнках, выделенных на рисунке пунктирной линией.

Влияние параметров источника питания МРС и температуры подложки на фазовый состав покрытий было исследовано многими авторами и обобщено в работе [82]. Результаты этого анализа представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Зависимость фазового состава плёнок TiO_2 от условий осаждения [82]

Метод осаждения	$P_{\text{общ}},$ мТор	$P_{\text{O}_2},$ мТор	$T_{\text{подл}},$ °C	Структура	толщина, нм
Реактивное распыление на постоянном токе [83]	4	2	-	a+r	-
	8	4	-	A	
	16	8	-	A	
	32	16	-	Am	
Реактивное распыление на постоянном токе [84]	0,1	0,02	-	Am+A	25-35
		0,05	-	A	
		0,1	-	A+r	
Импульсное реактивное магнетронное распыление [85]	2,45	2,13	120	Am+A	≤ 20
	3,23	1,65	120		
	4,2	1,5	120		
Реактивное ВЧ распыление [86]	15	1,5	-	Am	-
	0,75	0,25	260	A+r	10-20
Магнетронное ВЧ распыление [87]	10	1	300	Am	-
Импульсное реактивное магнетронное распыление [88]	7,5	-	100-200	Am	-
	3,75	-	200	A	100-200
	3,75	-	200	r	100-200

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что параметры электрического питания магнетронных систем и температура подложки оказывают значительное влияние на фазовый состав плёнок оксида титана и их фотокаталитическую активность.

Одним из путей увеличения содержания анатаза в плёнках оксида титана является их отжиг при высоких температурах, который можно проводить как при синтезе покрытия, так и после него. Несмотря на то, что многим исследователям удавалось получить плёнки со структурой анатаза и высокими фотокаталитическими свойствами без дополнительного нагрева

подложки, некоторые из них считают необходимым производить дополнительный её нагрев во время осаждения. Авторы работы [89] значительно улучшили фазовый состав плёнок, однако температура, при которой достигалась максимальная степень содержания анатаза, составляла 700°C. Такой режим осаждения не подходит для подложек с невысокой температурой плавления.

Еще одним фактором, влияющим на кристаллическую структуру плёнок оксида титана, является воздействие плазмы. В работах [89, 90] было замечено, что при изменении расстояния между МРС и подложкой изменялась кристаллическая структура плёнок, а также их шероховатость. Однако к общему мнению о причинах и следствиях этого влияния авторы этих работ не пришли.

Таким образом, можно отметить, что физические методы осаждения плёнок оксида титана могут с успехом применяться для получения фотокаталитических покрытий. Однако их качество очень сильно зависит от множества факторов: парциального давления кислорода, общего давления в рабочей камере, температуры подложки, влияния плазмы на растущую плёнку и т.д. Применяя дуальные МРС, можно заметно улучшить существующие технологии осаждения покрытий оксида титана. Кроме того, изменяя конфигурацию магнитного поля дуальной МРС, можно управлять фазовым составом растущих плёнок. Ниже мы исследуем влияние этих факторов на фотокаталитические свойства оксида титана.

1.8. Общая характеристика углеродных покрытий

Алмазоподобное углеродное покрытие (АПП) (в зарубежной литературе применяется аббревиатура DLC, Diamond Like Carbon) – это аморфная плёнка, состоящая из атомов углерода как с алмазными (sp^3), так и с графитоподобными (sp^2) связями. Их можно получать в широкой области

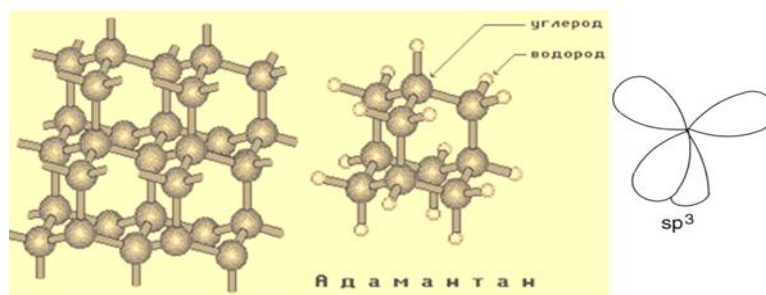
температур, вплоть до комнатной, на различных материалах: керамике, стекле, полимерах [91].

В общем случае по структуре их можно разделить на две большие категории [92]:

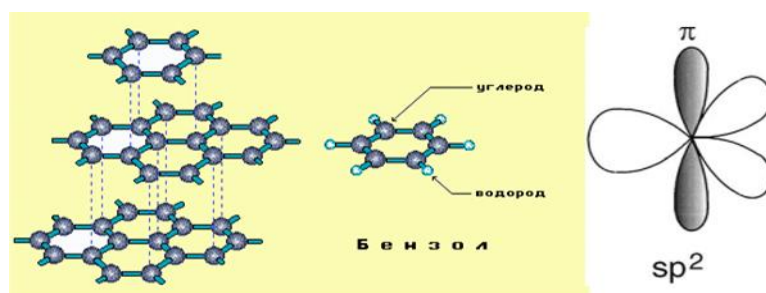
1) АПП, содержащие так называемый аморфный углерод (a-C) или аморфный алмаз (ta-C);

2) АПП, имеющие в своем составе водород и называемые гидрогенизированным аморфным углеродом (a-C: H).

Для улучшения свойств в АПП иногда добавляют Si, N, атомы металлов, F и др. В этом случае их формула будет выглядеть так: Si-C:H, a-C:H-N, Me-C:H и a-C:H-F и т.д. [93]. Такие покрытия могут иметь структуру, промежуточную между алмазом, графитом и углеводородным полимером, с различными пропорциями связей углерода sp^3 , sp^2 . Примеры этих связей показаны на рис. 1.18.



а)



б)

Рисунок 1.18. Примеры связей атомов углерода в АПП: а) – sp^3 -гибридизация, б) – sp^2 -гибридизация [93].

Под гибридизацией мы понимаем гипотетический процесс смешения разных (s, p, d, f)–орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением одинаковых орбиталей, эквивалентных по своим характеристикам.

АПП, содержащие водород, имеют гораздо более высокие плотности атомов относительно обычных полимеров. Основные свойства аморфных и кристаллических форм углерода в составе АПП представлены в таблице 1.2 [94,95].

Таблица 1.2. Основные свойства аморфных и кристаллических форм углерода в АПП [94,95]

Свойства Форма углерода	Плотность, гсм ⁻³	Твёрдость, ГПа	Концентрация sp ³ -связей (%)	Содержание водорода (атомных %)	Ширина запрещенной зоны (эВ)
Алмаз	3,515	100	100		5,5
Графит	2,267		0		0.04
Стеклоуглерод	1.30-1.55	2-3	~0		0.01
а-С (выпаренный)	1.9-2.0	2-5	1		0.4-0.7
а-С:Н (твёрдый)	1.6-2.2	10-20	30-60	10-40	0.8-1.7
а-С:Н (мягкий)	0.9-1.6	<5	50-80	40-65	1.6-4.0
Полиэтилен	0.92	0.01	100	67	6

Ниже представлена фазовая диаграмма углерода (рис. 1.19), которая показывает состояние вещества в зависимости от температуры и давления. Заштрихованные области обозначают существование условий, при которых одна фаза метастабильна, и тогда возможно существование обеих фаз. На

диаграмме видно, что состояние углерода, приближенное к алмазу, больше зависит от величины давления, а не от температуры, но при увеличении температуры свыше 4000К углерод может перейти из фазы графита в фазу жидкости или газа [93,96].

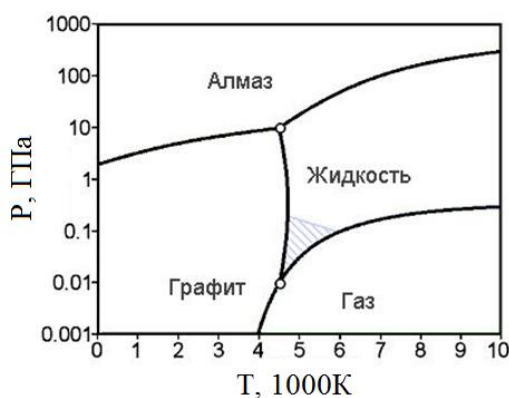


Рисунок 1.19. Фазовая диаграмма состояния углерода в зависимости от температуры и давления [93,96].

АПП в основном состоят из комбинации четырехкратно скоординированных sp^3 -связей, как в алмазе, и трехкратно скоординированных sp^2 -связей, как в графите с некоторыми связями, законченными водородом. Эта гибридизация присутствует в ближнем порядке плёнок, проявляя их аморфную природу. Тем не менее микрокристаллические фазы алмаза были замечены в некоторых АПП с более низким содержанием водорода. Если связь sp^3 доминирует, то плёнки являются алмазными, тогда как при преобладании sp^2 -связи плёнки подобны графиту (рис. 1.20) [97].

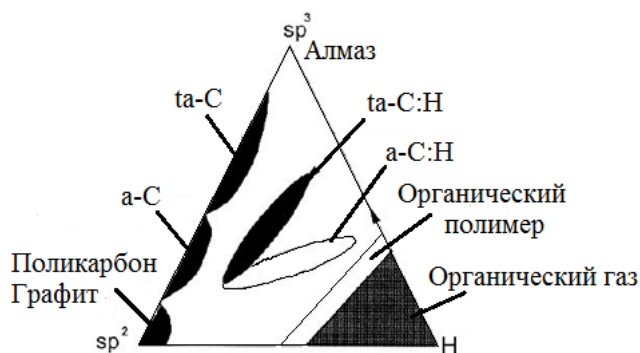


Рисунок 1.20. Фазовая диаграмма состава АПП [96].

Детальная структура соединения АПП до настоящего времени не полностью определена. Были предложены различные модели образования структуры углеродного покрытия, но их корректность пока не подтверждена. Одна из них описывала АПП как нанокристаллическую двухфазную структуру, состоящую из областей углеводорода полициклического соединения, связанных четырехгранным углеродом. Была попытка смоделировать структуру АПП как сеть ковалентно связанных атомов углерода с различной степенью гибридизации [98-101].

Видимо, можно утверждать, что отсутствие единого представления о механизмах образования АПП является главной проблемой при определении способа и условий их синтеза для получения покрытий с заданными свойствами.

Углеродные плёнки вызвали значительный интерес в качестве защитного слоя. Они могут применяться во многих областях (см. таблицу 1.3) [102,103].

Таблица 1.3 Свойства и применения АПП [102,103]

Область использования	Свойства	Приложения
Оптические покрытия	Прозрачность в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн	Противобликовые, отражающие и износостойкие покрытия для инфракрасной оптики
Покрытия для защиты в агрессивных средах	Химическая инертность по отношению к кислотам, щелочам и органическим растворителям	Защита от коррозии магнитных носителей информации, биомедицинская совместимость и безопасность
Износостойкие покрытия	Высокая твёрдость (5 – 80 ГПа), низкий коэффициент трения (0,01-0,7)	Магнитные жесткие диски, магнитные ленты, бритвенные лезвия, подшипник, шестерни
Очень тонкие покрытия (< 5 нм)	Гладкость в наноразмерах, низкая шероховатость	Напыление на магнитные носители
Изоляционные покрытия	Широкий спектр удельного электрического сопротивления (10^2 - 10^{16} Ом·см)	Изоляционное напыление
Покрытия с малой эмиссией электронов	Низкая диэлектрическая константа (~4)	Эмиссионные катоды

Исходя из сказанного, можно сделать вывод о том, что сегодня не существует единой теории, которая бы объясняла образование той или иной модификации углеродного покрытия в зависимости от условий осаждения.

Некоторые выводы к главе 1 приведены ниже.

1. Наличие в рабочей камере реакционного газа при осаждении плёнок TiO_2 приводит к существенному ухудшению параметров разряда и свойств покрытий.
2. Применение дуальных МРС позволяет устранить некоторые проблемы, присущие планарным системам (электрические пробой, проблема «исчезающего анода» и т.д.), а также повысить производительность технологических процессов и качество получаемых плёнок.
3. Возможность существования двух конфигураций магнитного поля в дуальном магнетроне позволяет более эффективно влиять на параметры осаждения и управлять свойствами покрытий (физическими характеристиками, фазовым составом).
4. Плёнки на основе оксида титана (TiO_2) и углерода (a-C) имеют хорошие перспективы для промышленного применения в качестве фотокаталитических и антифрикционных покрытий соответственно. Однако необходимо выполнить исследования влияния условий осаждения на их свойства. Этим вопросам посвящены главы 3 и 4.

Глава 2. Экспериментальное оборудование и методики исследований

Ниже описано оборудование, созданное нами для исследования свойств дуальной МРС, и некоторые методики изучения полученных покрытий.

2.1. Установка для ионно-плазменного осаждения покрытий «Яшма-5»

Установка «Яшма-5», разработанная и изготовленная в лаборатории 23 кафедры ВЭПТ ФТИ ТПУ, предназначена для осаждения модифицирующих покрытий на поверхность материалов и изделий с помощью потоков распыленных частиц и ускоренных ионов [104,105].

Конструктивно она состоит из рабочей и шлюзовой камер, вакуумной системы, автоматизированной системы управления, системы контроля толщины покрытий.

Внешний вид установки показан на рис. 2.1.



а)



б)

Рисунок 2.1. Фотография установки «Яшма-5»: а – вид сбоку, б – вид со стороны шлюзовой камеры.

Схема её представлена на рис. 2.2. Стрелками указаны газовые потоки и направления движения механизмов.

Конструкция установки обеспечивает следующие режимы обработки:

- осаждение покрытий из двух видов источников: с трехгранного позиционируемого магнетронного блока и неподвижного круглого магнетрона, который при необходимости устанавливается внутри рабочей камеры;
- ионную очистку поверхности образцов;
- имплантацию газовых ионов;
- ионное перемешивание осажденных покрытий ядрами отдачи.

Система перемещения и позиционирования образцов обеспечивает любую последовательность и сочетание вышеуказанных процедур, а также вывод обработанных изделий через шлюзовую камеру.

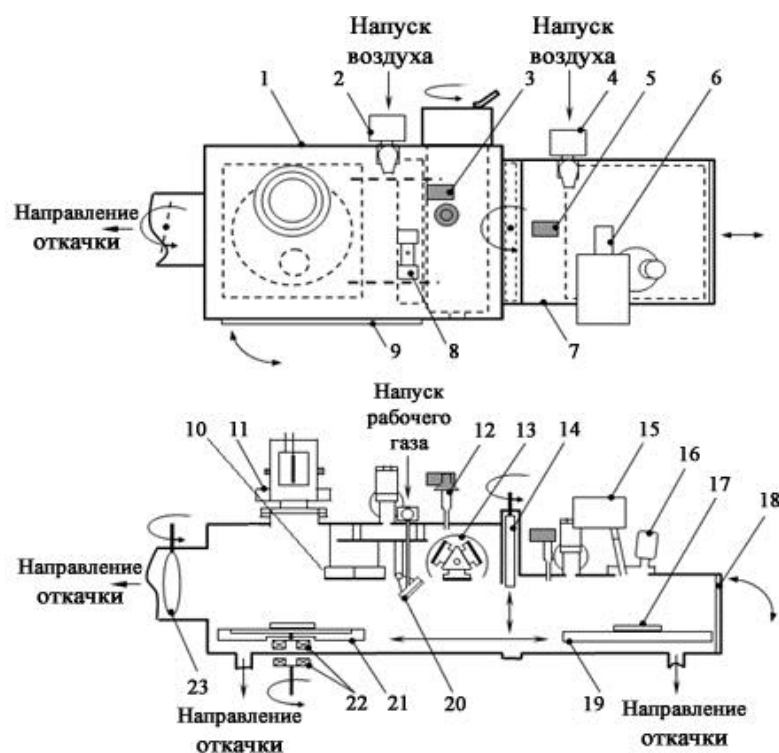


Рисунок 2.2. Устройство установки «Яшма-5»: 1 – рабочая камера; 2, 4 – клапаны напуска воздуха; 3, 5 – термопарные вакуумметры; 6 – фотоэлектронный умножитель; 7 – шлюзовая камера; 8 – управляемый натекатель системы напуска газа; 9 – дверь рабочей камеры; 10 – дуальная МРС; 11 – источник высокоэнергетичных ионов; 12 – ионизационный вакуумметр; 13 – трехгранный позиционируемый магнетронный блок; 14 – высоковакуумный затвор; 15 – монохроматор; 16 – источник света, 17 – образец; 18 – дверь шлюзовой камеры; 19 – предметный стол в положении загрузки; 20 – источник ионов с замкнутым дрейфом электронов; 21 – предметный стол с вращающимся диском; 22 – магнитная муфта; 23 – дроссельная заслонка.

Ниже приведено краткое описание основных узлов установки.

- Рабочая камера (1) представляет собой герметизированный объем прямоугольного сечения с внутренними размерами $1000 \times 760 \times 350$ мм³. Стенки камеры усилены ребрами жесткости. В верхней, задней и правой боковой стенке расположены фланцы для установки магнетронной револьверной головки (13), ионного имплантера (11) и патрубков откачной системы. Передняя стенка предназначена для присоединения главного вакуумного затвора (14). На левой стенке, для выполнения регламентных работ, расположено монтажное отверстие, закрываемое откидной дверцей (9) со смотровым окошком. Основное назначение рабочей камеры – обеспечить

условия для выполнения пучково-плазменной обработки и осаждения модифицирующих покрытий на поверхность материалов и изделий. Поэтому в ней размещается технологическое оборудование и создана необходимая газовая среда. Камера крепится к основанию установки в фиксированном положении.

- Шлюз (7) выполнен в виде камеры с ребрами жесткости, снабженной дверью (18), которая уплотняется двумя зажимами. Она крепится на двух кронштейнах и оборудована смотровым окном $\varnothing 100$ мм. Шлюзовая камера имеет прямоугольное сечение и предполагает размещение рабочего стола (19) в исходной позиции.
- Высоковакуумный затвор (14) обеспечивает герметизацию рабочей камеры при выполнении загрузочно-разгрузочных работ в шлюзе. Он имеет собственный герметичный корпус с расположенным внутри механизмом плоского перемещения заслонки с уплотняющим устройством.
- Ионный источник с замкнутым дрейфом электронов (20) предназначен для очистки образцов, расположенных на рабочем столе, методом распыления ускоренными ионами рабочих газов. Конструктивно он выполнен в виде прямоугольного (700×84×37 мм) магнитного блока, внутрь которого подается рабочий газ (Ar, O₂, N₂). Для повышения эффективности очистки ионный пучок направлен под углом 45° к рабочему столу. Охлаждается ионный источник проточной водой.
- Трехгранный магнетронный блок (13) предназначен для напыления равномерных по толщине плёнок на всей поверхности рабочего стола. Его конструкция позволяет последовательно использовать три магнетрона с катодами из различных материалов, которые поочередно приводятся в рабочее положение без разгерметизации рабочей камеры. Система охлаждения обеспечивает отвод мощности разряда до 5 кВт. Конструктивно головка выполнена в виде трех прямоугольных (700×100×30 мм) магнитных блоков, с установленными по плоскостям мишенями. Магнетроны

расположены в цилиндрическом экране, имеющем продольное окно, через которое необходимый магнетрон выводится на рабочую позицию. В торце экрана расположен ввод вращения через уплотнение Вильсона (для установки катодов в рабочее положение). Рабочая камера имеет посадочный фланец для магнетрона в горизонтальном положении.

- Источник высокоэнергетичных ионов (11) обеспечивает генерацию ионных пучков большого сечения и может использоваться для имплантации ионов газов в различные материалы и ионно–ассистированного нанесения покрытий.
- Вакуумная система собрана по стандартной схеме получения высокого вакуума на базе паромасляного агрегата АВП 250, который обеспечивает требуемую скорость откачки и необходимое остаточное давление.

Высоковакуумный агрегат присоединяется к рабочей камере через угловой патрубок и азотную ловушку, которая служит для отсечения паров масла. На нём установлена дроссельная заслонка (23), позволяющая регулировать быстроту действия высоковакуумного насоса. Пластинчатороторный насос служит для форвакуумной откачки агрегата и камер установки.

- Система управления выполняет функции контроля и управления работой вакуумной системы и технологическими параметрами обработки изделий. Конструктивно она и источники питания магнетронов размещены в шкафу и под шлюзовой камерой. В состав системы управления входят:

- IBM PC, совместимый персональный компьютер;
- программируемый логический контроллер с блоком питания;
- система управления приводом перемещения, расположенная там же;
- плата коммутации и согласования уровней сигналов;
- блок управления и питания имплантера;
- главный шкаф.

Система управления выполнена по централизованной схеме. Базовым элементом является программируемый логический контроллер, который обеспечивает управление технологическим оборудованием установки в реальном масштабе времени. Это происходит через плату коммутации и согласования уровней сигналов. Для связи с управляющим компьютером он имеет интерфейс RS232.

Система управления способна предотвратить многие виды аварийных ситуаций. Наличие блокировок (на уровнях электроники сопряжения, контроллера и управляющего компьютера) не дает исполнительным механизмам выйти из строя из-за ошибок оператора или сбоев в работе оборудования. Параметры процесса напыления (выбор магнетрона или источника ионов, скорость и количество проходов предметного стола, положение дроссельной заслонки и т.д.) задаются через управляющую программу, но сам процесс напыления контролируется оператором.

Процедуры включения и выключения установки или отдельных её элементов, процесса вакуумирования и т.д. регламентируются специальными программами, которые хранятся в контроллере. Их выполнение не требуют участия оператора. Необходимо лишь через управляющую программу подать команду, направленную на выполнение этих процедур. Предусмотрены дополнительные команды и инженерный вариант управляющей программы, позволяющий производить действия с отдельными рабочими органами, не затрагивая при этом всей установки в целом.

- Система перемещения обрабатываемых деталей включает в себя рабочий стол, привод, концевые выключатели и блок управления. Рабочий стол представляет собой прямоугольную платформу размером $500 \times 500 \text{ мм}^2$. В зависимости от решаемых задач он может использоваться в режиме как поступательного, так и вращательного движения. Предусмотрен специальный диск (21), которому передаётся вращение с помощью магнитной муфты (22) при остановке стола в крайнем положении. Режим движения задаётся оператором. Конструкция рабочего стола позволяет

размещать на нем малогабаритные плоские образцы или изделия. Привод обеспечивает вывод рабочего стола из шлюзовой камеры и сканирование его при технологических операциях.

Основные технические характеристики установки представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Технические характеристики установки «Яшма-5»

Параметр	Величина
1. Объем рабочей камеры, м ³	0,27
2. Объем шлюзовой камеры, м ³	0,11
3. Максимальный размер шлюзования, мм	500×500×350
4. Предельное остаточное давление рабочей камеры, Па	$4,2 \times 10^{-3}$
5. Скорость перемещения рабочего стола, мм/с	2 – 30
6. Напряжение питания магнетронов, В	100 – 750
7. Максимальный ток магнетронного разряда, А	10
8. Ускоряющее напряжение источника ионов с холловским дрейфом электронов для очистки, кВ	1 - 3
9. Ток ионного пучка, А	0,1-2
10. Ускоряющее напряжение ионного имплантера, кВ	10 – 40
11. Ток ионного пучка, мА	10 – 45
12. Диаметр ионного пучка, мм	200
13. Размер катодов магнетронов, мм	100×700, 80×200
14. Материал катода	Немагнитные металлы и сплавы
15. Вид ускоряемых ионов	Газовые
16. Число каналов подачи рабочего газа, шт.	2
17. Напряжение питающей сети, 3 фазы, 50,60 Гц, В	380÷220
18. Максимальная потребляемая мощность установки, кВт	17
19. Расход охлаждающей воды, 20 ⁰ С, м ³ /час	0,54
20. Расход рабочего газа, Па м ³ /ч	$7 \cdot 10^{-2}$
21. Расход жидкого азота криогенной ловушки (в установленном режиме), л/час	1
22. Габаритные размеры: Вакуумная камера (без высоковакуумного агрегата), мм	1400 x 850x2150
23. Масса установки, кг	800
24. Установочная площадь с зоной обслуживания, м ²	12

Установка в процессе экспериментальных исследований показала свою работоспособность и эффективность.

2.2. Дуальная магнетронная распылительная система

Конструкция дуальной МРС, разработанной нами, показана на рис. 2.3. Она представляет собой два планарных магнетрона 1, закреплённых в общем кожухе 2 через керамические изоляторы 3.

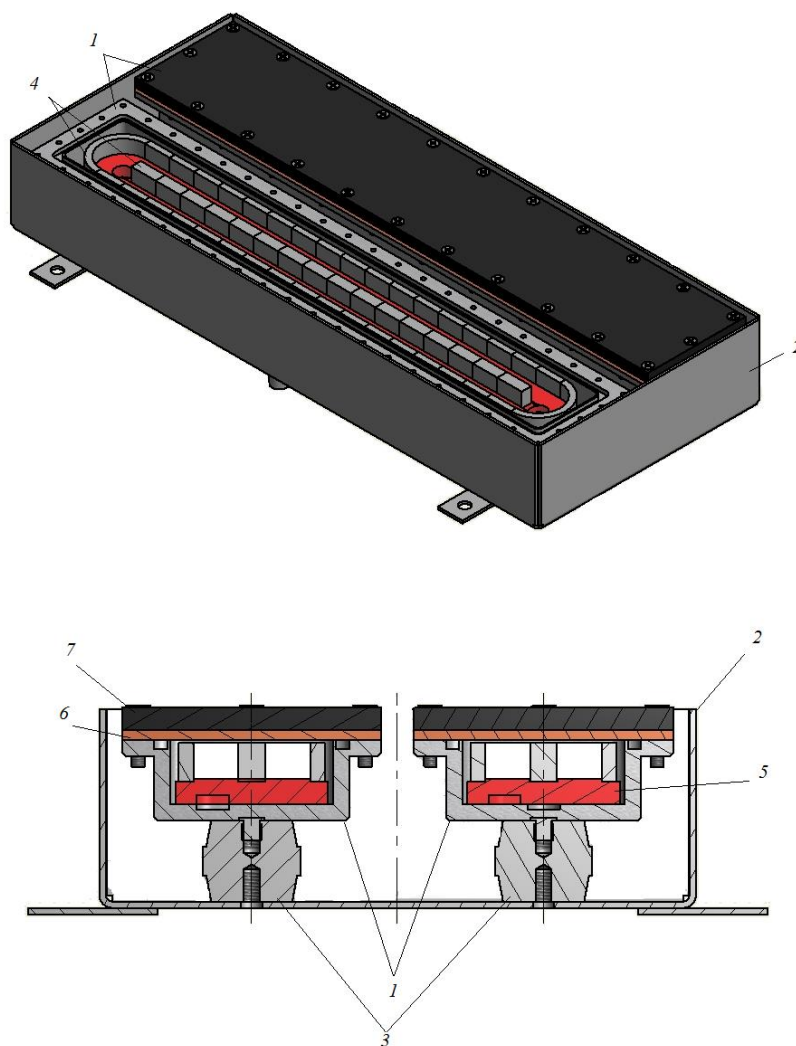


Рисунок 2.3. Конструкция дуальной МРС: 1 – планарные магнетроны; 2 – общий корпус; 3 – керамические изоляторы; 4 – магнитная система; 5 – магнитопровод; 6 – медная мембрана; 7 – мишень.

Магнитная система 4 выполнена из постоянных самарий-кобальтовых магнитов и закреплена на магнитопроводе 5. Мишень 7 закреплена на медную мембрану 6, что позволяет оперативно менять её непосредственно в рабочей камере, без вскрытия канала водяного охлаждения, а также

использовать мишени из материалов, негерметичных по отношению к воде (проводящая керамика, углерод и т.д.)

Характеристики этой МРС представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики дуальной МРС

Параметр	Значение
Габаритные размеры корпуса, мм ³	184x210x90
Габаритные размеры планарного магнетрона, мм ³	80x200x40
Размеры мишеней, мм ³	80x200x7
Материал мишеней	Немагнитные металлы, проводящая керамика и композиты, углерод
Размер мембраны, мм ³	80x200x3
Материал мембраны	медь
Максимальное магнитное поле на поверхности мишени, мТл	Не менее 40
Материал магнитов	Sm-Co
Диапазон рабочих напряжений, В	300 - 1200
Диапазон рабочих токов, А	1 - 10
Диапазон рабочих частот, кГц	40 - 100

Расчет пространственного распределения магнитного поля был выполнен в программном комплексе ELCUT 5.5 [106]. Для сравнения были смоделированы две конструкции, идентичные по своим геометрическим размерам, но имеющие магнитные системы противоположных полярностей, т.е. «зеркальную» и «замкнутую» (см. раздел 1.5, рис. 1.7). В результате вычислений были построены распределения горизонтальной (B_x) и вертикальной (B_y) компонент магнитного поля в прикатодном пространстве дуальной МРС – на поверхности мишени при различных толщинах мишени, на осевых линиях – в центре дуальной МРС, в центре планарного магнетрона, в центрах крайней и внутренней зон распыления каждого из магнетронов.

Некоторые результаты расчетов пространственного распределения компонентов индукции магнитного поля вблизи поверхности мишени представлены на рис. 2.4.

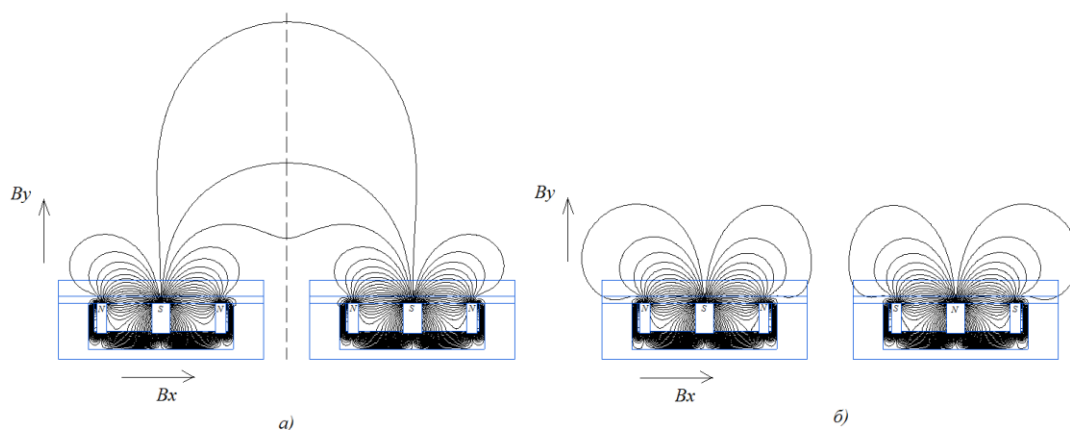


Рисунок 2.4. Распределение силовых линий магнитного поля (стрелками показано направление вертикальной составляющей магнитного поля): «замкнутая» (а) и «зеркальная» (б) конфигурации магнитного поля.

В случае «зеркальной» конфигурации магнитное поле имеет классический вид. Магниты создают арочное поле над поверхностью мишени каждого из магнетронов. Их внутренние магнитные линии несколько смещаются в сторону центра. Это происходит из-за одинаковой полярности периферийных магнитов и, как показано ниже, приводит к увеличению вертикальной составляющей магнитного поля на оси дуальной МРС. Следует отметить, что смещение сказывается на форме зоны эрозии той части мишени, которая находится ближе к оси дуальной МРС. Она немного сужается.

Распределение B_x по поверхности мишеней для обеих конструкций показано на рис. 2.5.

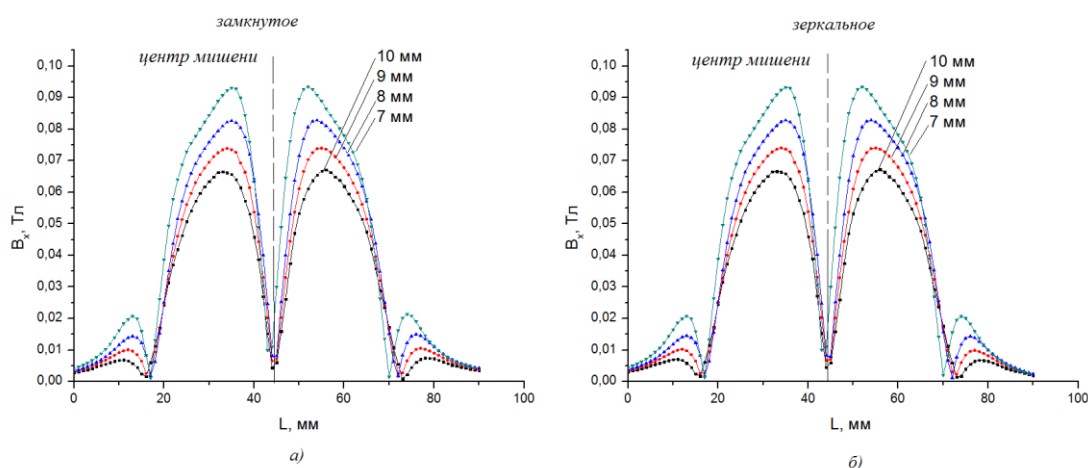


Рисунок 2.5. Распределение линий магнитного поля B_x по поверхности мишеней разной толщины: «замкнутая» (а), «зеркальная» (б) конфигурация магнитного поля.

Из представленных результатов видно, что конструкция магнитной системы дуальной МРС не оказывает влияния на горизонтальную составляющую магнитного поля. По мере утонения мишени в результате травления значение магнитного поля будет расти, а его пространственное распределение будет более узким. Это приводит к сужению зон травления мишени и уменьшению эффективности ее использования.

Другая ситуация будет наблюдаться в распределении линий магнитного поля на оси дуальной МРС. Результаты его моделирования показаны на рис. 2.6.

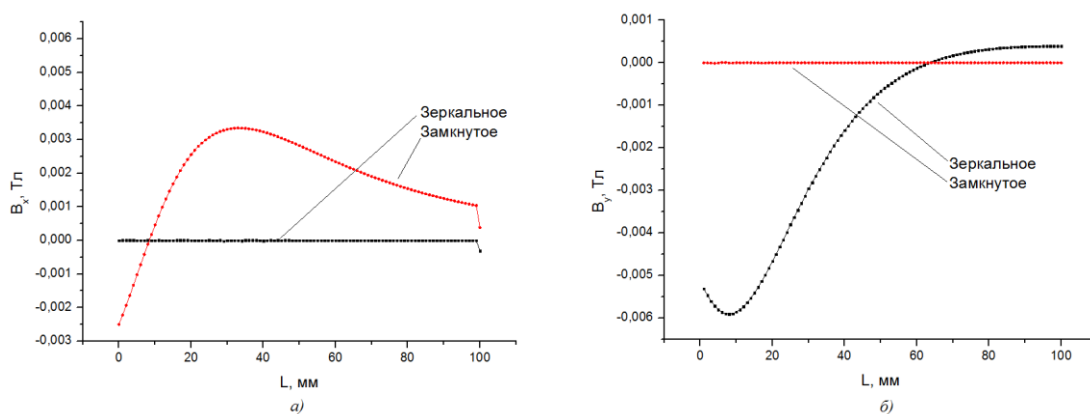


Рисунок 2.6. Распределение горизонтальной (а) и вертикальной (б) составляющей линий магнитного поля на оси дуального магнетрона.

Из них видно, что изменение конфигурации магнитной системы оказывает существенное влияние на распределение магнитного поля на оси дуальной МРС. При использовании “замкнутой системы” роль вертикальной составляющей незначительна – основной вклад вносит горизонтальная составляющая. Это приводит к тому, что плазма локализуется в пространстве между планарными магнетронами, увеличивая ионный ток и уменьшая эффективное расстояние от мишени до подложки. Однако это обстоятельство не является большим недостатком, т.к. некоторые виды покрытий (карбиды, нитриды и т.д.) требуют весьма больших ионных токов.

2.3. Источник питания дуальной МРС

Для оценки эффективности работы дуальной МРС при осаждении плёнок оксида титана и углерода а-С был выбран блок питания, формирующий одинаковые биполярные импульсы средней частоты (66 кГц). Система дуогашения в нем не применялась. Мы так поступили потому, что хотели оценить способности дуальной системы в силу собственных конструктивных особенностей предотвращать появление дуг и пробоев. Кроме того, в нем отсутствовал принудительный поджигающий импульс, т.е. была использована самая простая схема электрического питания.

Блок питания представлял собой источник тока с регулируемым ограничением рабочих параметров и включал следующие узлы:

- преобразователь;
- процессор;
- дисплей;
- световые индикаторы;
- органы управления.

Преобразователь формирует выходные параметры источника по сигналам процессора. Процессор управляет работой источника:

- циклически проверяет состояние органов управления;
- обрабатывает сигналы управления от компьютера;
- формирует сигналы управления преобразователем в соответствии с заданными выходными параметрами;
- измеряет текущее значение контролируемых параметров;
- выводит информацию на дисплей;
- управляет световыми индикаторами.

Форма выходной вольт-амперной характеристики (ВАХ) источника питания изображена на рис. 2.7. Область допустимых значений выходных параметров ограничена тремя заданными параметрами: тока ограничения (I_{limit}), напряжения ограничения (U_{limit}) и мощности ограничения (P_{limit}).

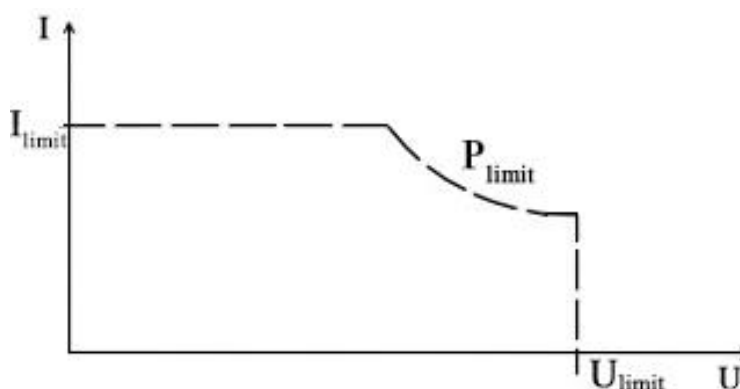


Рисунок 2.7. Вольт-амперная характеристика источника питания.

Во время пуска источник плавно увеличивает выходную мощность до входа в режим ограничения одного из параметров, определяемого характером нагрузки. При этом на дисплее индицируется режим ограничения. После входа в него изменение свойств нагрузки приводит к перемещению рабочей точки источника по границе допустимых значений. Если свойства нагрузки не позволяют достичь ни одного из заданных параметров, рабочая точка перемещается внутрь области допустимых значений и на дисплее индицируется выход из режима ограничения [107].

Основные параметры источника питания показаны в таблице 2.3.

Подключение источника питания к дуальной МРС выполнено согласно схеме, приведенной на рис. 2.8.



Комбинация дуальной MPC с выбранным источником питания позволяет оценить преимущества и недостатки данного метода осаждения покрытий.

2.4. Измерение толщины и скорости осаждения покрытий

Для определения толщины осаждаемых покрытий используется эффект изменения резонансной частоты пьезоэлектрических колебаний кварцевого кристалла при изменении его массы в результате осаждения напыления материала. Измерение толщины плёнки производилось на кварцевом измерителе толщины плёнок «Микрон-5» [108].

Вычисление толщины осажденной плёнки производится по формуле:

$$D = \frac{\Delta F \cdot N \cdot \rho_q}{K_g \cdot F_2^2 \cdot \rho}, \quad (2.1)$$

где ΔF – разница в частоте датчика до и после напыления (Гц), F_2 – частота до напыления (Гц), K_g – геометрический фактор, ρ – плотность осаждаемого материала (г/см^3), N – исходная частота кварцевого датчика $1,67 \cdot 10^6$ Гц, $\rho_q = 2,65 \text{ г/см}^3$ – плотность кварцевого датчика.

Геометрический фактор зависит от взаимного расположения датчика и МРС и определяется экспериментально по методике, описанной в [108]. В нашем случае, так как датчик располагался непосредственно под магнетроном в одной плоскости с мишенью, $K_g = 1$.

Скорость осаждения покрытия вычислялась по отношению толщины полученной плёнки к продолжительности напыления (или к количеству проходов рабочего столика под МРС).

2.5. Измерение оптических свойств покрытий

Основной областью применения плёнок оксида титана является оптика. Поэтому его оптические характеристики могут быть критерием качества процесса осаждения. Здесь нас интересуют коэффициенты преломления и

пропускания, которые характеризуют соответствие оптических свойств стандартам, применяемым, например, при производстве низкоэмиссионных покрытий [170].

2.5.1. Коэффициент пропускания

Измерение коэффициента пропускания плёнок производилось на спектрофотометре СФ-200 [109], параметры которого приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Характеристики спектрофотометра СФ-2000

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон измерений, нм	190 - 1100
Оптическая схема	Однолучевая
Монохроматор	Аберрационно-скорректированная вогнутая нарезная решетка
Спектральный диапазон измерений, нм	190 - 1100
Оптическая схема	Однолучевая
Диапазон измерения	
-коэффициентов пропускания, %	0,1 - 200
-оптической плотности, ед. ОП	-0,3 - 3,0
Фотометрическая точность	
-при измерении коэффициентов пропускания, %	+0,1 при 10% у 550 нм
-при измерении оптической плотности, ед. ОП	+0,005 при ОП=1,0 у 550 нм
Фотометрическая воспроизводимость	
-при измерении коэффициентов пропускания, %	0,01 при 10% у 550 нм
-при измерении оптической плотности, ед. ОП	0,0005 при ОП=1,0 у 550 нм
Погрешность установки длин волн, нм	
-в диапазоне от 200 до 390 нм	+0,4
-в диапазоне от 390 до 1100 нм	+0,8
Точность воспроизведения длины волны, нм	0,004
Наименьшая ширина спектральной щели, нм	1,0
Скорость сканирования, нм/мин	прибл. 9100
Стабильность базовой линии, ед. ОП/ч	0,0005
Коррекция базовой линии	Автоматическая корректировка базовой линии

Спектрофотометр построен по принципу фиксированной оптической схемы. Это означает, что ни один из элементов оптики не двигается при выполнении сканирования. Это позволяет добиться высокой точности полученных результатов. Прибор внесен в государственный реестр измерительных приборов РФ под номером 18212-06.

2.5.2. Коэффициент отражения

Для определения коэффициента отражения в ИК области использовался спектрометр фирмы Perkin-Elmer Limited, модель 683 (диапазон измерений от 2,5 до 50 мкм), оснащенный приставкой зеркального отражения. Измерения проводились на длине волны 10 мкм. Для тел, имеющих комнатную температуру, максимум энергии излучения приходится именно на эту длину волны. В держатель образцов прибора помещается эталон (алюминиевое зеркало) и устанавливается значение отражения на уровне 95%. Затем в спектрометр помещается подготовленный образец с покрытием и фиксируется значение отражения излучения на длине волны 10 мкм. Эта длина волны выбрана исходя из того, что на ней наблюдается максимум теплового излучения при комнатной температуре [110].

2.5.3 Коэффициент преломления

Спектральный эллипсометрический комплекс «Эллипс 1891 САГ» (диапазон длин волн 350-1000 нм) предназначен для проведения прецизионных измерений толщины однослойных и многослойных тонкоплёночных структур, а также исследования спектральных оптических постоянных (показателя преломления и коэффициента поглощения), структурных свойств материалов (пористость; наличие, концентрация и

распределение примесей в плёнке) [111]. Основные характеристики эллипсометра показаны в таблице 2.5.

Таблица 2.5 Характеристики эллипсометра «Эллипс 1891 САГ»

Характеристика	Значение
Источник света	галогенная лампа
Спектральный диапазон, нм	350 - 1000 nm
Время измерения	
на одной длине волны	1 мс
полный спектр	8–20 сек
Диаметр светового пучка	3 мм
Углы падения света, фиксированно	45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 90°
ручное перемещение	25 мм по осям X.Y
Вертикальное перемещение	0–20 мм
Регулировка наклона плоскости предметов	2°
Воспроизводимость	$\psi = 0.02^\circ$ $d\Delta = 0.05^\circ$
Ручное перемещение	25 мм по осям X.Y
Вертикальное перемещение	0–20 мм
Регулировка наклона плоскости предметов	2°
Оптические и механические компоненты	
Монохроматор	Малогабаритный, быстродействующий, с вогнутой дифракционной решеткой
Поляризатор	Призма Глана-Тейлора
Анализатор	Призма Волластона
Компенсатор	Ахроматический фазосдвигающий элемент типа Ромб Френеля
Фотоприемник	Два кремниевых двухэлементных фотоприемника

В основу комплекса положена быстродействующая статическая схема эллипсометрических измерений [112]. Алгоритмы считывания сигналов и расчета рабочих параметров обеспечивают очень высокую чувствительность, необходимую для проведения измерений с высоким спектральным разрешением. Использование современной измерительной схемы позволяет быстрое сканирование всего спектра или отдельных участков спектра с повышенным спектральным разрешением.

2.6. Методики измерений физических свойств покрытий

Поскольку основной сферой применения плёнок углерода (а-С) является защита материалов от внешнего воздействия, то основными параметрами, характеризующими качество покрытий, являются: твёрдость, коэффициент трения, адгезия, содержание sp^3 и sp^2 фаз. Ниже кратко описаны методики измерения этих свойств.

2.6.1. Твёрдость

Наноиндентация используется для исследования твёрдости и модуля упругости поверхностного слоя материалов. Испытания на твёрдость производились прибором с индентором Берковича [113] при малых нагрузках ($P = 1-200$ мН). Он представляет собой трёхгранную пирамиду с образующим углом полураствора $65,3^\circ$. В процессе измерения с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения индентора от нагрузки $h(P)$ (рис. 2.9).

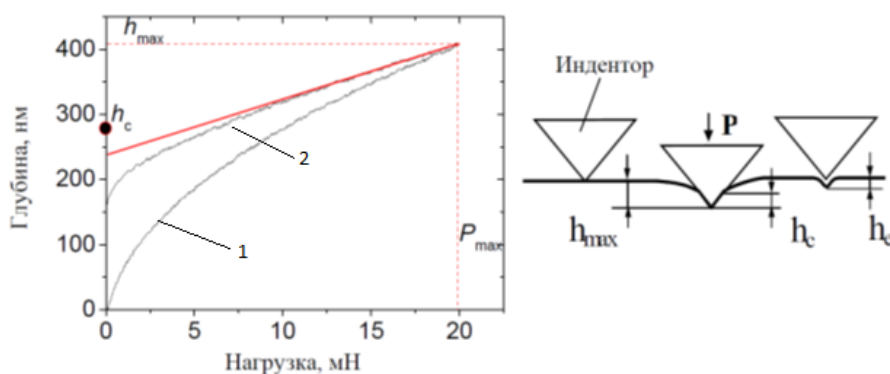


Рисунок 2.9. Зависимость глубины проникновения индентора от приложенной нагрузки: 1 – кривая нагрузки, 2 – кривая разгрузки.

Анализ полученных данных производился широко известным методом В. Оливера и Г. Фарра [114]. Он направлен на определение величины h_c , часто называемой “контактной глубиной” и представляющей собой

расстояние от окружности контакта до максимальной глубины проникновения. Она вычисляется по формуле:

$$h_c = h_{max} - 0.75P_{max}\left(\frac{dh}{dP}\right)_{P_{max}}, \quad (2.2)$$

где h_{max} – максимальная глубина проникновения индентора, P_{max} – максимальная нагрузка.

При этом твёрдость плёнок определяется из выражения:

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad (2.3)$$

где A – контактная площадь, вычисляемая по формуле:

$$A = 3\sqrt{3h_c^2tg^265.3} = 24.5h_c + f(h_c), \quad (2.4)$$

здесь $f(h_c)$ – поправочная функция, определяемая характеристиками индентора и прибора.

Модуль упругости определяется из наклона разгрузочной кривой по формуле:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}\left(\frac{dh}{dP}\right). \quad (2.5)$$

Метод позволяет получать значения твёрдости и модуля упругости даже у покрытий и материалов с 80-90 % степенью восстановления отпечатка.

Измерения твёрдости покрытий были выполнены на наноинденторе “Nano Hardness Tester” фирмы CSEM.

2.6.2. Адгезия

Измерение адгезии производилось с использованием установки CSEM Micro Scratch Tester, схематическое изображение которой показано на рис. 2.10.

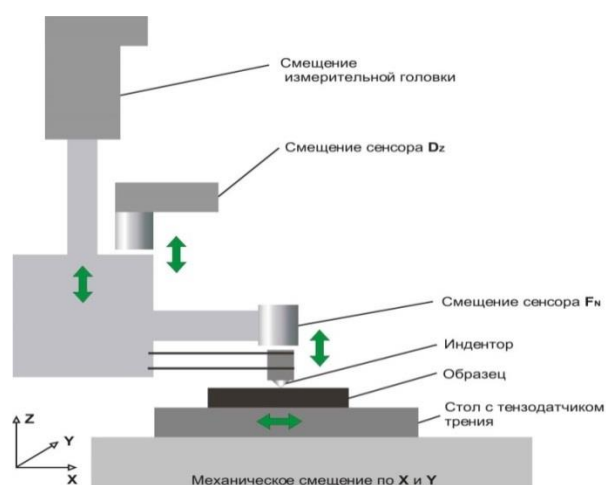


Рисунок 2.10. Схема установки для измерения адгезии CSEM Micro Scratch Tester.

В измерительной установке для определения адгезионных свойств плёнок и покрытий применяется методика “царапания”, суть которой сводится к следующему. На поверхности исследуемой системы (покрытие-подложка) специальным индентором с некоторой постоянной скоростью наносится царапина. Причем во время этого процесса на него действует линейно возрастающая сила нагружения. Деформация за счет вдавливания индентора приводит к возникновению упругой силы, которая может вызвать разрушение адгезионных связей в исследуемой системе и является в данной методике нормальной силой отрыва. При увеличении глубины проникновения индентора возрастает площадь его контакта с поверхностью исследуемой системы. Это в сочетании с равномерным движением приводит к увеличению силы трения в месте контакта. Она здесь выступает в качестве тангенциальной силы отрыва. В данной методике совокупность этих сил и определяет возможность разрушения покрытия.

Обычно процесс царапания начинается с некоторого минимального значения величины нагружения, при котором нет никаких разрушений. Характеристикой адгезионной прочности является сила нагружения в момент начала разрушения покрытия, которая называется критической силой нагрузки. Исследование царапины после теста по всей длине позволяет

увидеть характеристические эффекты в процессе разрушения адгезионных связей, что делает данный метод хорошим инструментом исследования свойств различных покрытий [115].

2.6.3. Коэффициент трения

Измерение коэффициента трения проводилось с помощью трибометра фирмы CSEM [116]. Схема проведения исследований показана на рис. 2.11.

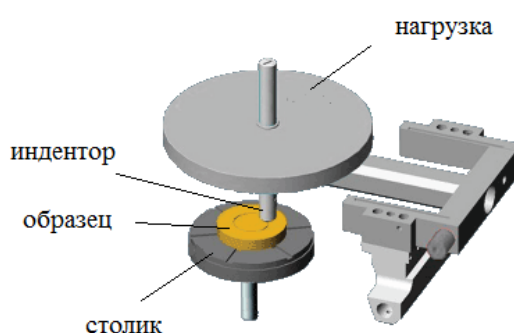


Рисунок 2.11. Схема измерения коэффициента трения

Образец с покрытием помещается на рабочий столик. Затем на его поверхность со стороны тонкой плёнки направляется индентор. Сила, с которой индентор давит на образец, измеряется с помощью тензодатчика и может быть изменена с персонального компьютера. После нагружения столик с образцом начинает вращаться, образуя на поверхности плёнки трек в форме кольца. Измерение производится в течение некоторого времени, и его результаты обрабатываются с помощью специальной программы, которая позволяет определить коэффициент трения плёнки.

2.7. Спектры рамановского рассеяния

Одной из важнейших характеристик углеродных покрытий является содержание в них алмазной sp^3 и графитовой sp^2 фазы. Для определения её процентного содержания в плёнках был использован метод измерения

рамановского рассеивания. Суть метода заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается. Полученные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001 % интенсивности) рамановские лучи от более интенсивных (99,999 %) рэлеевских. «Чистые» рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует частоту их колебания.

Измерение рамановских спектров производилось на комплексе Centaur U HR, имеющем в своем составе сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный микроскоп/спектрометр с двойной дисперсией, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп (рис. 2.12).

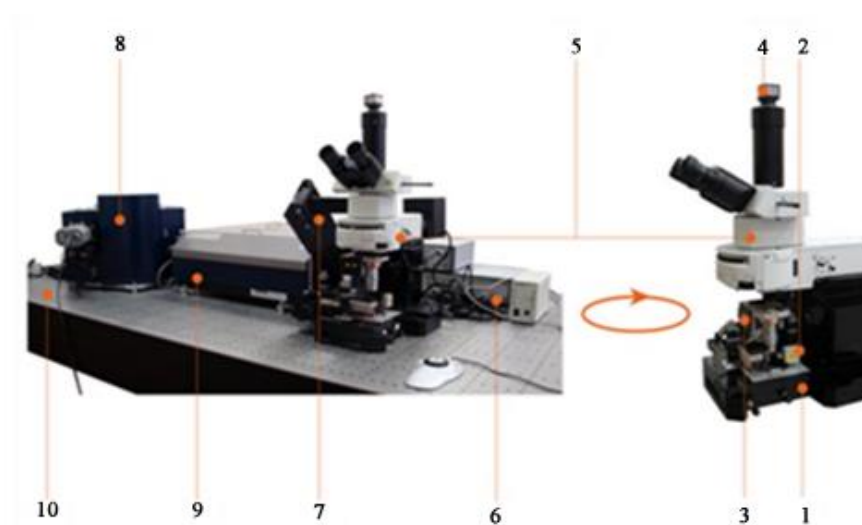


Рисунок 2.12. Внешний вид установки Centaur U HR: 1 – сканирующее основание Ratis; 2 – сканирующая головка Certus; 3 – z-подвижка для объектива Vectus; 4 – видеокамера; 5 – оптический микроскоп; 6 – контроллер; 7 – оптико-механический модуль; 8 – спектрометр; 9 – перископическая система сопряжения с микроскопом; 10 – оптический стол.

Главной отличительной особенностью установки Centaur U 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 способны измерять спектры $100\text{-}200\text{ см}^{-1}$ 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 [117].

Глава 3. Осаждение плёнок оксида титана с помощью дуальной МРС

Выше говорилось о том, что благодаря своим уникальным свойствам, плёнки оксида титана представляют значительный интерес для применения в медицине, экологии, химической промышленности, оптике и т.д. Кроме того, высокий коэффициент преломления, а также хорошая предрасположенность МРС осаждать их на подложки большой площади, привели к тому, что сегодня есть большой интерес к использованию оксида титана в качестве просветляющих слоёв теплоотражающих покрытий.

Основное преимущество дуальной МРС при реактивном осаждении плёнок оксида титана состоит в том, что она позволяет существенно повысить их скорость роста и улучшить свойства [118-120]. Фактор производительности МРС имеет определяющее значение для целого ряда технологий получения модифицирующих покрытий, так как плёнки этого типа осаждаются сравнительно медленно. Поэтому приходится увеличивать количество магнетронов в установках, снижать скорость сканирования подложек и т.д.

В данной главе описаны основные свойства и методы получения плёнок диоксида титана. Кроме того, проведена сравнительная оценка режимов осаждения при использовании планарной и дуальной МРС, а также изучено влияние конфигурации магнитного поля на свойства плёнок оксида титана на примере просветляющего слоя теплоотражающего покрытия.

3.1. Режимы работы дуальной МРС при реактивном распылении титана

Главной проблемой реактивного распыления является неприемлемое падение скорости осаждения и нестабильность параметров разряда при изменении соотношения парциальных давлений аргона и реакционного газа.

Этот эффект связан с тем, что при распылении мишени в среде реакционного газа происходит взаимодействие мишени с ионами кислорода, что приводит к её окислению. Как правило, соединение, образующееся на поверхности мишени (т.е. TiO_2), имеет гораздо меньший коэффициент распыления, чем чистый металл, и для оксидов эта разница может достигать 10-25 раз [121].

Кроме того, окисление мишени приводит к негативным для технологии плазменного осаждения покрытий эффектам, связанным с появлениями пробоев, и проблемы «исчезающего анода», о чем было сказано в главе 1. Для её решения весьма перспективно применение дуальной МРС.

Одним из параметров разряда, по которым можно судить о процессах в плазме, является вольтамперная характеристика (ВАХ). Как известно, в среде чистого аргона они имеют простую форму [4-6]. По мере роста напряжения разряда увеличиваются его ток и мощность. При наличии в рабочей камере только реакционного газа вид кривой не меняется. В зависимости от коэффициента эмиссии мишени, покрытой окислом, эта кривая может быть сдвинута в сторону больших (если коэффициент эмиссии из соединения выше, чем из чистой мишени) или меньших токов (если коэффициент эмиссии ниже).

В случае подачи в рабочую камеру постоянных потоков инертного и реактивного газов форма вольтамперной характеристики меняется. Например, в зависимости от коэффициента эмиссии она условно может принимать N-образную (если коэффициент эмиссии меньше) или S-образную (если коэффициент эмиссии больше) форму. При этом N-образная характеристика смещена в область больших токов относительно ВАХ чистого металла (рис. 3.1 а), а S – образная - в сторону меньших токов (рис. 3.1 б).

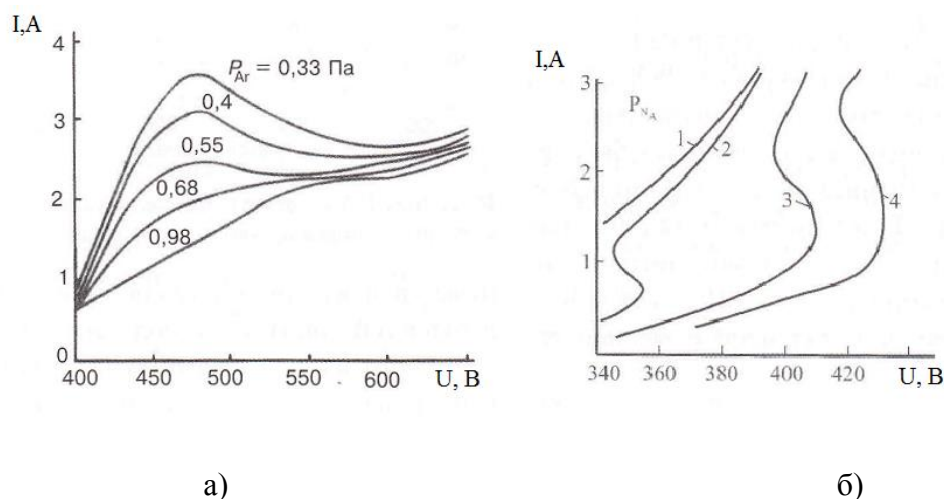


Рисунок 3.1. Виды вольт-амперных характеристик разряда при постоянных потоках реактивного газа: а) N – образная при распылении кремния в среде азота [144], б) S – образная при распылении ниобия в среде азота [122].

Интересующую нас зону существования ВАХ можно условно разделить на три области.

1. Область высоких мощностей, когда весь поток реактивного газа поглощается растущей плёнкой, и он не оказывает никакого влияния на разряд. В этом случае кривые практически одинаковы.
2. Область низких мощностей, если мишень полностью покрыта окислом. Здесь ход кривых зависит от коэффициента вторичной эмиссии электронов из окисленной мишени. Если он больше, то ВАХ такого разряда находится выше, чем у чистой мишени (рис. 3.1 а). Если меньше, то ниже (рис. 3.1 б).
3. Третья область охватывает промежуточные режимы. В ней мишень покрыта окислом частично. Как правило, здесь разряд нестабилен, так как мишень стремится очиститься от окисла, влияя тем самым на другие параметры: давление реактивного газа, скорость распыления и т.д. Еще одной особенностью данной области является отрицательное динамическое сопротивление разряда, которое определяет отрицательный наклон кривых [122].

Очевидно, что характеристики разряда и процессы, происходящие в плазме отдельного магнетрона и дуальной МРС, различаются между собой и это проявляется в форме их ВАХ. Для того чтобы понять природу её зависимости от условий разряда, мы исследовали ВАХ дуальной МРС при распылении титановой мишени в смеси кислорода и аргона [123,124].

Измерения производились для планарной МРС с размером мишени 100x700 мм и дуальной МРС, характеристики которой представлены в главе 2. По мере достижения в рабочей камере остаточного давления не менее $1 \cdot 10^{-2}$ Па производился напуск аргона до давления 0,1 Па и зажигался разряд. После тренировки мишени в рабочую камеру напускался кислород. Его поток в течение всего времени измерения ВАХ поддерживался постоянным. Регулировка давления аргона при увеличении потока кислорода не производилась, общее давление в камере также не регулировалось. Источник питания работал в режиме ограничения мощности разряда на уровне 5 кВт, ток и напряжение разряда не ограничивались.

ВАХ для МРС обоих типов представлены на рис. 3.2. Рассмотрим каждую группу кривых (а, б, в) в отдельности.

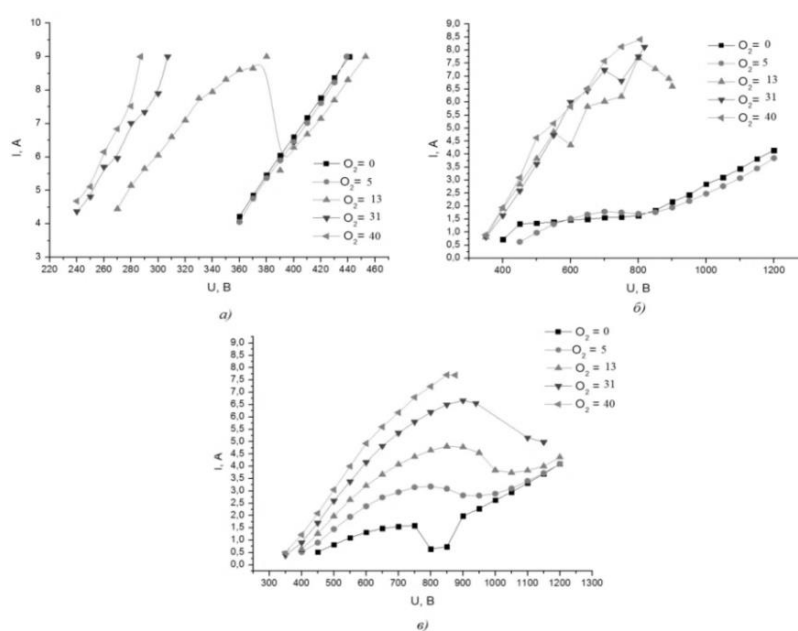


Рисунок 3.2. ВАХ при реактивном распылении Ti для потоков кислорода в диапазоне 0-40 ст. $\text{cm}^3/\text{мин}$: а) планарная МРС, б) дуальная МРС с «зеркальным» полем, в) дуальная МРС с «замкнутым» полем.

ВАХ магнетронного разряда у планарной МРС (рис. 3.2 а) при полном отсутствии напуска кислорода в рабочую камеру или относительно небольшом его потоке имеют классический вид, такой же, как при распылении чистого металла. По мере его увеличения начиная с 13 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ ВАХ принимает более сложную форму.

Условно кривую можно разделить на три участка: зона распыления металла (участок, расположенный ближе к ВАХ металла), зона распыления оксида (участок с низкими напряжениями и высокими токами) и область с обратным динамическим сопротивлением плазмы (по аналогии с обратным сопротивлением диода), в которой имеют место переходные процессы, т.е. постепенное окисление чистой мишени. Когда поток кислорода становится равным потоку аргона (в нашем случае это $Q_{\text{ар}} = 31$ ст. $\text{см}^3/\text{мин}$), ВАХ принимают вид, свойственный кривым в среде чистого кислорода.

Как видно из рис.3.2. б) и в), у дуального магнетрона формы ВАХ зависят не только от потока кислорода, но и от конфигурации магнитного поля. При отсутствии в камере кислорода кривые имеют классический вид. По мере его напуска они меняются. У дуальной МРС с зеркальным полем ВАХ практически соответствует режиму распыления металла. Наблюдается неширокая область отрицательного динамического сопротивления, однако небольшой ток и цвет плазмы указывают на «металлический» режим.

Дуальная МРС с замкнутыми магнитными полями при подобном напуске кислорода имеет явно выраженную область перехода от режима распыления металла к оксиду. Возможно, это связано с тем, что ионы кислорода более эффективно образуются в магнитной ловушке замкнутых полей, сильнее окисляя мишень. Однако этот же эффект приводит и к дополнительному удержанию ионов аргона, которые способствуют очистке мишени. Из-за этого ВАХ в переходной области более пологая и стабильная. С увеличением потока кислорода наклон кривой возрастает, и переходная область между чистой и окисленной мишенью становится более резкой. По характеру поведения ВАХ дуальная МРС с зеркальным полем (рис.3.2. б)

похожа на планарную, однако переходный режим у нее более стабилен относительно последней.

Второй характеристикой, по которой можно судить о процессах, происходящих на поверхности мишени, является так называемый гистерезис разряда. Он заключается в неконтролируемом переходе мишени из чистого в окисленное состояние при некотором критическом значении потока кислорода. Нужно заметить, что это значение сильно зависит от нескольких параметров: площади мишени, площади поверхности рабочей камеры, мощности разряда, особенностей источника питания. Более подробно этот эффект описан в главе 1.

На рис. 3.3 показаны кривые зависимости парциального давления кислорода и питающего напряжения от потока кислорода для дуальной МРС с зеркальным и замкнутым полями. Измерения производились при давлении в рабочей камере 0,09 Па и постоянном потоке аргона в системе напуска. Источники питания планарной и дуальной МРС работали в режиме ограничения мощности на уровне 5 кВт, напряжение и ток не ограничивались.

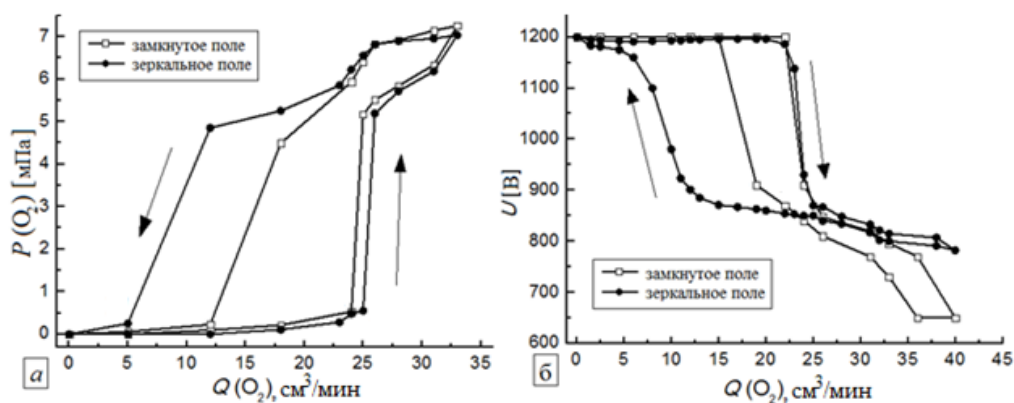


Рисунок 3.3. Гистерезис разряда МРС с замкнутым и зеркальным полями при реактивном распылении Ti: а) гистерезис парциального давления кислорода, б) гистерезис напряжения.

Из приведенных результатов следует, что для дуальных МРС, так же как и для планарных, характерно явление гистерезиса. Т.е. существует некоторая критическая величина потока кислорода, при которой происходит довольно резкий переход от чистой мишени к окисленной. В нашем случае

этот поток приблизительно равен аргону. При этом дуальная МРС в случае зеркального поля обеспечивает более высокие напряжения разряда при тех же значениях потока кислорода. Это, видимо, означает, что слой окисла на поверхности мишени в данном случае тоньше или площадь поверхности мишени, покрытой окислом, меньше.

Надо также отметить, что на обратной ветви гистерезиса (при уменьшении потока кислорода) МРС с зеркальным полем имеет более плавный переход к очищенной мишени, чем замкнутая конструкция, т.к. в каждой точке кривой параметры разряда были стабильны в течение долгого времени. Это свойство разряда можно использовать для поддержания более высокой скорости осаждения и улучшения стехиометрии плёнок.

Доля кислорода в газовой смеси заметно влияет не только на стабильность параметров разряда, но и на скорость осаждения. Это связано с тем, что скорость распыления оксида, как правило, намного меньше, чем чистого металла. Поэтому с увеличением доли кислорода в смеси она внешне полностью повторяет петлю гистерезиса разряда.

В наших экспериментах скорости осаждения для планарной и обоих типов дуальной МРС измерялись при тех же параметрах источника питания, которые имели место при измерении гистерезиса. Напыление происходило после стабилизации электрических параметров, т.е. после напуска кислорода система выдерживалась некоторое время, чтобы исключить изменение режимов осаждения после перемещения подложки в рабочую зону. Скорость осаждения была измерена относительно одного прохода рабочего стола с использованием кварцевого датчика под магнетроном по методике, описанной в п.2.4. Результаты измерений скорости осаждения оксида титана при различных потоках кислорода показаны на рис. 3.4.

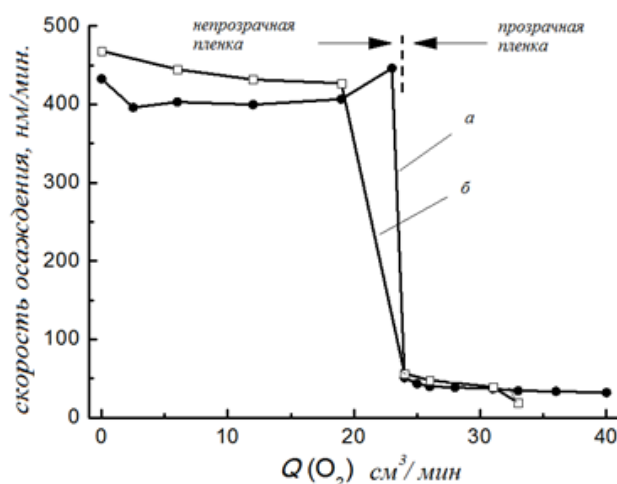


Рисунок 3.4. Скорости осаждения TiO_2 дуальными МРС с замкнутой (а) и зеркальной (б) в зависимости от потока кислорода.

Как видно из рис. 3.4, до достижения потоком кислорода значения, близкого к потоку аргона ($Q_{\text{Ar}} = 31$ ст. $\text{см}^3/\text{мин}$), скорость осаждения высока. Идет распыление чистого металла, и значительная часть кислорода поглощается металлической плёнкой, образовавшейся на арматуре и стенках рабочей камеры. При этих режимах происходит напыление непрозрачного металлического покрытия. Затем происходит резкий спад, связанный с переходом мишени в окисленное состояние. В дальнейшем скорость роста плёнки практически не зависит от расхода кислорода.

Сравнивая различные типы МРС, можно отметить, что дуальная система обеспечивает более высокие скорости осаждения (примерно в 4 раза) по сравнению с планарной. Это утверждение справедливо как для распыления металла, так и окисла. При этом изменение конфигурации магнитной системы дуальной МРС не оказывает какого-либо существенного влияния на скорость осаждения оксида титана. Однако можно отметить, что дуальная МРС с зеркальной конфигурацией магнитной системы обеспечивает немного более высокие плотности мощности относительно замкнутой конструкции, что может свидетельствовать о меньшей толщине окисного слоя на поверхности мишеней.

3.3. Исследование фотокаталитических свойств плёнок TiO_2 , полученных с помощью дуальных МРС

Для оценки влияния параметров осаждения и конфигурации магнитной системы дуальной МРС на фотокаталитические свойства оксида титана были получены образцы плёнок диоксида титана толщиной 100, 250 и 400 нм при различных параметрах осаждения (изменялось соотношение потоков Ar/O_2). Такая толщина была обусловлена требованием того, чтобы у плёнок оставались приемлемые оптические характеристики в видимом диапазоне длин волн. Это было необходимо в связи с перспективой их использования в качестве самоочищающихся покрытий на архитектурных стеклах, экранах компьютерных мониторов и т.д.

Осаждение производилось на установке «Яшма-5» (см. п. 2.1). В качестве подложек использовалось стекло размером 4x5 мм (выбрано, исходя из особенностей прибора для измерения фотокаталитической активности). Толщина покрытий контролировалась с помощью кварцевого измерителя «Микрон-5» (см. п. 2.4).

После этого полученные плёнки оксида титана были исследованы на фотокаталитическую активность по методике, описанной в работах [125,126]. Суть ее состоит в следующем:

1. Приготавливался водный раствор метилена голубого с концентрацией 1мМоль/литр. Он был использован в качестве «загрязнителя».
2. Одна сторона образца (без покрытия) закрывалась защитной плёнкой, после чего он помещался в раствор и выдерживался в нем в течение часа. Это делалось для того, чтобы раствор как можно более сильно осел на поверхности плёнки.
3. После этого стекло извлекалось из раствора и переносилось в темную емкость для сушки в течение 30 минут.
4. Затем с помощью спектрофотометра измерялся коэффициент пропускания T_0 на длине волны 650 нм.

5. Далее производилось облучение поверхности образца TiO_2 , покрытого метиленом голубым, УФ светом в течение 30 минут (мощность УФ лампы – 20 Вт) с последующим измерением коэффициента пропускания T_i .

6. Значение фотокаталитической активности плёнок (ΔABS) определялось по соотношению: $\Delta ABS = \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right)$

Результаты измерений зависимости фотокаталитической активности от толщины плёнки для зеркальной и замкнутой конфигураций дуальной МРС представлены на рис. 3.5.

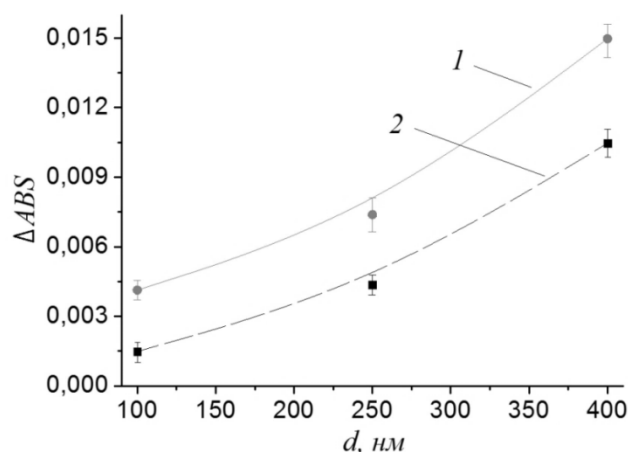
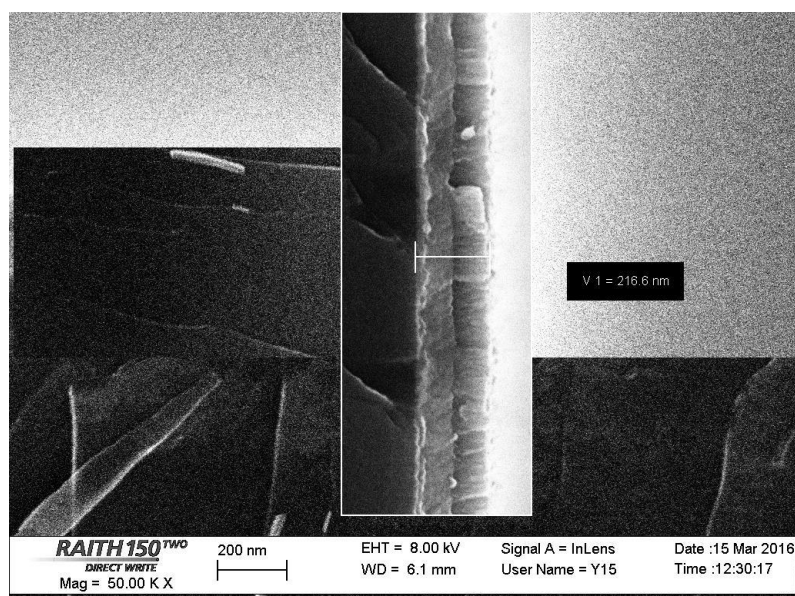


Рисунок 3.5. Зависимость фотокаталитической активности от толщины плёнки TiO_2 : 1 – зеркальная конфигурация магнитного поля, 2 – замкнутая конфигурация магнитного поля.

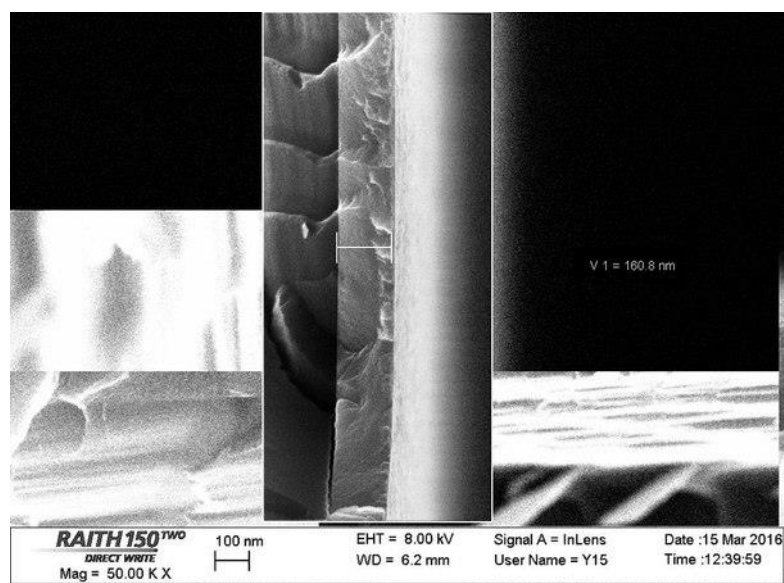
Фотокаталитическая активность плёнок диоксида титана возрастает с ростом их толщины. Это связано с увеличением сорбционной способности более толстых покрытий [127].

Кроме того, образцы, полученные с помощью зеркальной конфигурации магнитного поля дуальной МРС, обладают большими значениями ΔABS . Видимо, это связано с тем, что уменьшение интенсивности ионного воздействия на растущую плёнку при использовании зеркального поля делает их менее плотными.

Это подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии, полученными на приборе Zeiss Supra 55 (рис. 3.6) и атомно-силовой микроскопии (рис. 3.7).



а)



б)

Рисунок 3.6 Фотография слома пленок оксида титана: а – зеркальная конфигурация магнитного поля, б – замкнутая конфигурация магнитного поля.

Как видно из рисунка 3.6, плёнка, полученная с помощью дуальной МРС с зеркальным полем, имеет столбчатую структуру, что повышает выход радикалов на поверхность, увеличивая фотокаталитическую активность

покрытий. Тогда как покрытие, осажденное с использованием замкнутой конфигурации, более обладает более плотной структурой.

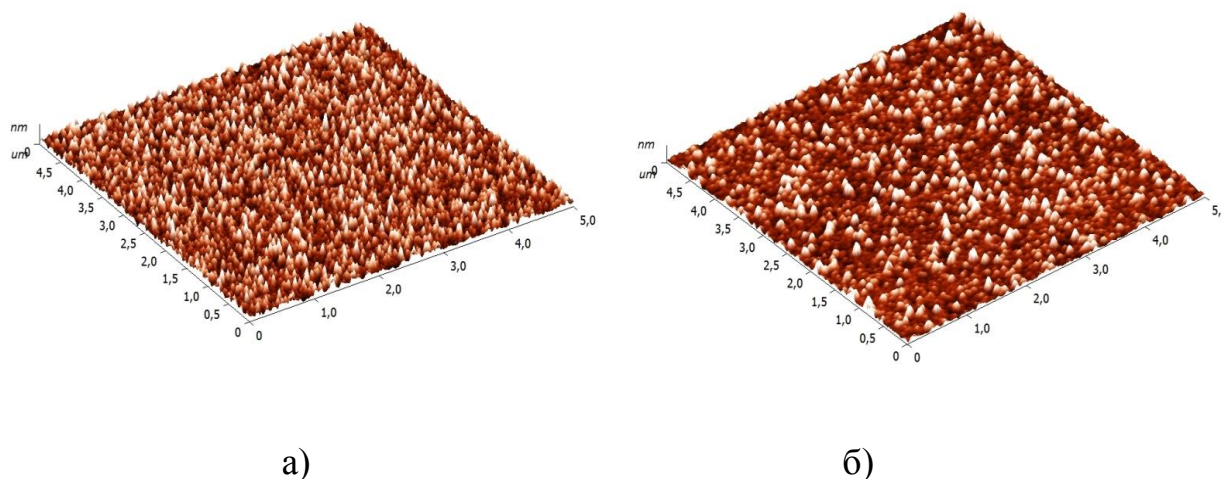


Рисунок 3.7. Фотографии поверхности плёнок оксида титана, полученные с помощью атомно-силового микроскопа: а – зеркальная конфигурация магнитного поля, б – замкнутая конфигурация магнитного поля.

Увеличение интенсивности ионной бомбардировки плёнки в процессе осаждения при использовании замкнутой конфигурации магнитного поля (рис. 3.7 б) приводит к образованию более гладкой поверхности и уменьшению шероховатости до уровня $R_a = 3.09$ нм, тогда как для зеркального поля она составляет $R_a = 7,04$ нм. Поверхность покрытий, осажденных с помощью замкнутой конфигурации, имеет значительно большее количество пиков, что так же способствует более высокому выходу радикалов, а следовательно, увеличивает фотокаталитическую активность.

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

вычисления оптической ширины запрещённой зоны E_g по методике, описанной в п. 3.4.1. Основываясь на этих вычислениях, можно предполагать о преобладающем количестве той или иной фазы в плёнках оксида титана. Результаты расчётов E_g и измерений ΔABS представлены на рис. 3.8.

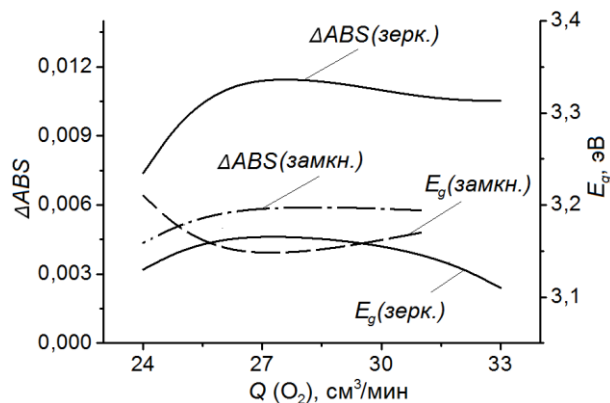


Рисунок 3.8. Влияние потока кислорода на ширину запрещенной зоны TiO_2 и его фотокаталитическую активность: $\Delta ABS(\text{зерк.})$ – фотокаталитическая активность для зеркальной конфигурации, $\Delta ABS(\text{замкн.})$ – фотокаталитическая активность для замкнутой конфигурации, $E_g(\text{зерк.})$ – оптическая ширина запрещенной зоны для зеркальной конфигурации, $E_g(\text{замкн.})$ – оптическая ширина запрещенной зоны для замкнутой конфигурации.

Поток кислорода оказывает значительное влияние на фотокаталитическую активность и фазовый состав плёнок диоксида титана. Так как он достаточно большой во всем диапазоне исследуемых режимов осаждения плёнок, то преобладания фазы рутила нет ни в одном образце. По значениям ширины запрещенной зоны можно сделать вывод о том, что образцы, полученные в диапазоне расхода кислорода 24-33 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$, представляют собой либо смесь фаз рутила и анатаза, либо преимущественно анатаз. Эти результаты хорошо согласуются с работами других авторов [125,126].

Существенное влияние на фазовый состав оказывает магнитное поле магнетрона [128, 129]. При использовании зеркальной магнитной системы он меняется от смеси фаз при меньших потоках газа к преобладанию анатаза в средних значениях потока и снова смеси фаз при высоких потоках кислорода. Использование замкнутой конфигурации позволяет получать фазу анатаза

для небольшого потока кислорода (24 ст. см³/мин), а при его увеличении происходит образование смеси рутила и анатаза с преобладанием той или другой фаз.

В итоге все эти факторы влияют на фотокаталитическую активность плёнок. Наибольшими значениями ΔABC обладают менее плотные плёнки, полученные с помощью дуальной МРС с зеркальным магнитным полем, содержащие смесь фаз рутила и анатаза при потоке кислорода около 27 ст. см³/мин.

Для замкнутой конфигурации максимальные значения ΔABC достигаются примерно при тех же расходах кислорода, но из-за более высокой плотности активность этих покрытий значительно ниже.

Фазовый состав плёнок оксида титана определялся с помощью метода рентгенофазного анализа. Результаты измерений представлены на рис. 3.9.

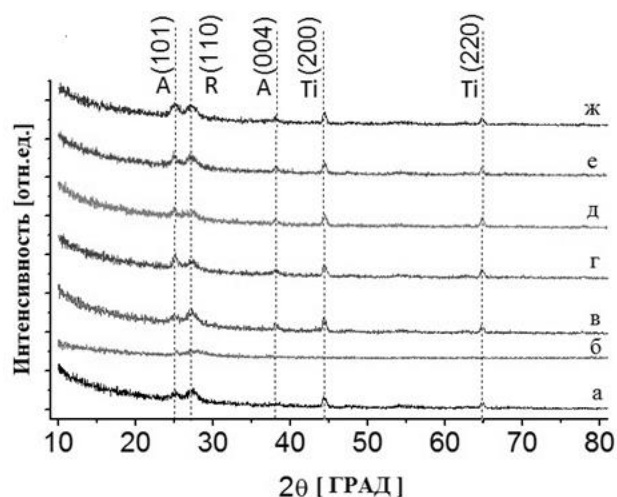


Рисунок 3.9. Рентгенограммы плёнок оксида титана: а-в – замкнутое магнитное поле, е-ж – зеркальное поле, А – анатаз, R – рутил

Исследование фазового состава покрытий оксида титана подтверждает результаты, показанные на рис. 3.8. Видно, что плёнки представляют собой смесь различных фаз в аморфной матрице. При низких концентрациях кислорода в плёнках преобладает фаза рутила (110) и фотокаталитическая активность их не очень высока. С ростом концентрации кислорода происходит увеличение доли фазы анатаза (101) и активность растёт. В плёнках, полученных в дуальной МРС с зеркальной конфигурацией

магнитного поля, по мере увеличения расхода кислорода растет концентрация фазы анатаза (004), что приводит к дополнительному усилению фотокаталитической активности.

В целом наши плёнки TiO_2 , осаждённые с помощью дуальной МРС, обладают более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с плёнками, полученными другими методами, в частности, в работах [125,126].

Эти результаты позволили нам сделать следующие выводы:

- плёнки TiO_2 , полученные с помощью дуальной МРС представляют собой смесь фаз рутила и анатаза;
- применение зеркальной конфигурации магнитного поля позволяет получить более пористую структуру и повысить фотокаталитическую активность плёнок;
- покрытия с наибольшей активностью были получены при соотношении аргона к кислороду в пропорции 1 к 2; данная закономерность прослеживается для обеих конструкций дуальных МРС;
- использование дуальных МРС в качестве инструмента для осаждения фотокаталитических покрытий может быть весьма перспективно, т.к. полученные образцы обладают большей активностью по сравнению с результатами других авторов.

3.4. Оптические свойства плёнок оксида титана

Плёнки оксида титана обладают хорошими оптическими свойствами, в частности высокими коэффициентами пропускания и преломления. Поэтому они нашли широкое применение в оптике. Наиболее привлекательным является использование таких плёнок в качестве просветляющих слоёв теплоотражающих покрытий, которые представляют собой многослойную тонкоплёночную структуру, нанесенную на поверхность стекла, прозрачную ($T=80-90\%$) в видимом свете и непрозрачную в инфракрасном диапазоне

длин волн ($R_{\text{ик}} \geq 90\%$). Такие покрытия называют низкоэмиссионными. Они широко применяются в строительстве (так называемое архитектурное стекло).

Их можно получить двумя путями.

1. Пиролитическим методом, при котором покрытие наносится в процессе изготовления стекла на горячую флоат-ленту. Оно называется твёрдым, обладает высокими механическими свойствами, но имеет довольно большой коэффициент излучения или малый коэффициент пропускания. Кроме того, такое покрытие обычно является широкозонным полупроводником.
2. Методом вакуумного осаждения, при котором покрытие на стекле формируется с помощью термического испарения или магнетронного распыления. Оно называется мягким, обладает лучшими оптическими свойствами, но из-за невысоких прочностных характеристик использовать его можно только на внутренних поверхностях стеклопакетов.

В простейшем варианте низкоэмиссионное покрытие состоит из трех слоев: *диэлектрик – металл – диэлектрик* [130-135]. Металл, обычно серебро, обладающее максимально высокой электропроводностью, используется в качестве теплоотражающего слоя. Диэлектрик (оксиды, нитриды металлов) служит в качестве защитного и просветляющего слоев. Для защиты слоя серебра от окисления при контакте с плазмой могут быть использованы тонкие барьерные плёнки, обычно из Ni(80%)-Cr(20%) или Ti [133-135]. На рис. 3.10 показан пример такого покрытия, называемого Супер-Е III [136].

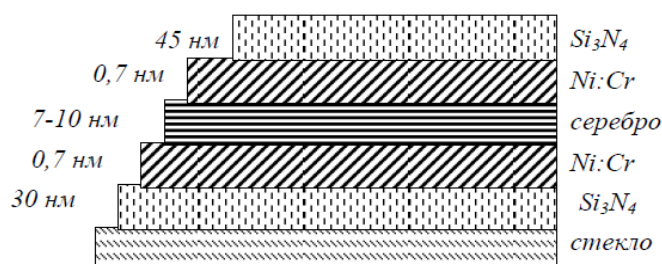


Рисунок 3.10. Структура низкоэмиссионного покрытия Супер-Е III [136].

Для увеличения отражающей способности слой серебра может быть расщеплён на несколько. Таким путем удастся повысить коэффициент отражения ИК-излучения. Однако это требует введения дополнительных защитных слоев и значительно усложняет технологию осаждения.

Подобные покрытия и оборудование для их осаждения разрабатывались в НИИ ядерной физики Томского политехнического университета. Были спроектированы, изготовлены и внедрены в производство установки проходного типа «Опал» [137,138].

В процессе исследований было выяснено, что самой трудной технологической задачей при производстве стекла с низкоэмиссионными покрытиями является осаждение просветляющих оксидных слоев. Из-за низкой производительности планарных МРС, а также их крайне неустойчивой работы в присутствии реакционного газа, осаждение таких слоев занимает продолжительное время, заметно снижая производительность оборудования. Кроме того, требуется более долгая очистка мишеней перед каждым новым циклом, что существенно уменьшает их ресурс. Таким образом, существует проблема повысить производительность данного рода установок и стабильность работы МРС при осаждении просветляющих слоев.

Другой проблемой, часто возникающей при магнетронном осаждении оксида титана, является нарушение стехиометрического состава покрытия, что приводит, в частности, к уменьшению показателя преломления n .

Мы не будем подробно останавливаться на свойствах просветляющих слоев, т.к. сегодня эта тема хорошо изучена. Ниже оценим технологические возможности дуальных МРС при осаждении просветляющих слоев низкоэмиссионных покрытий, а также влияние режимов осаждения на их характеристики с целью улучшения эксплуатационных свойств и проведем сравнение дуальных систем с классическими планарными магнетронами.

3.5. Оптические свойства плёнок оксида титана, полученных с помощью дуальной МРС

Как было показано выше, качество просветляющего слоя сильно зависит от двух основных факторов: стехиометрического состава и толщины плёнки. Последний параметр рассчитывается, исходя из структуры низкоэмиссионного покрытия, и должен быть соблюден с точностью до долей нанометров.

Стехиометрический состав плёнок оксида титана зависит от точности поддержания параметров их осаждения, а более конкретно – от соотношения парциальных давлений аргона и кислорода, рабочего напряжения и т.д. Как правило, наиболее высоким коэффициентом преломления обладают плёнки, полученные вблизи так называемых переходных режимов, когда контроль параметров осаждения весьма затруднён или совсем невозможен. Наиболее стабильными являются режимы с избыточным содержанием кислорода, однако они не обеспечивают высокий коэффициент преломления плёнки.

Часто возникает необходимость осаждать низкоэмиссионные покрытия на большие по площади поверхности и полимерные плёнки с низкой термостойкостью. В этих ситуациях способы управления стехиометрией, основанные на нагреве подложки или подаче потенциала смещения, оказываются неприменимы.

В связи с этим дуальная МРС, обладающая стабильными параметрами вблизи переходных режимов, а также более хорошей по сравнению с классической планарной МРС энергетической эффективностью, может быть использована для получения плёнок оксида титана с высоким коэффициентом преломления.

Еще одним параметром, способным оказывать влияние на оптические свойства покрытий оксида титана, может быть степень ионного воздействия на растущую плёнку в процессе осаждения. Увеличить его роль можно с помощью дуальной МРС, обладающей замкнутой конфигурацией магнитного

поля, при котором между магнетронами образуется дополнительная ловушка, способная удерживать ионы и направить их в сторону подложки.

Мы оценили влияние вышеперечисленных факторов на оптические характеристики плёнок оксида титана. Для этого были изготовлены образцы покрытий толщиной 50 нм на подложках в виде предметного стекла размером 15x60 мм и толщиной 1,2 мм (для измерения коэффициента пропускания T), а также из кремния (для измерения коэффициентов поглощения k и преломления n). Подложки первого вида взяты с учётом того, что стекло является основным материалом, на которое производят осаждение низкоэмиссионных покрытий. Однако провести измерения коэффициента преломления на стекле весьма трудно из-за близких значений коэффициентов преломления плёнки и подложки. Поэтому одновременно с ним в рабочую камеру помещались подложки из монокристаллического Si. Осаждение производилось при постоянном потоке аргона ($12 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$) и различных потоках кислорода ($24\text{-}40 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$). Толщина плёнки (50 нм) была выбрана для удобства сравнения с результатами других авторов и, в принципе, является типичной для подобного рода покрытий. Контролировалась она с помощью кварцевого измерителя толщины «Микрон-5».

Спектры пропускания плёнок оксида титана были измерены на спектрофотометре СФ-2000. Зависимость интегрального коэффициента пропускания в видимом диапазоне (380-780 нм) длин волн от величины потока кислорода в камеру показана на рис. 3.11 [139].

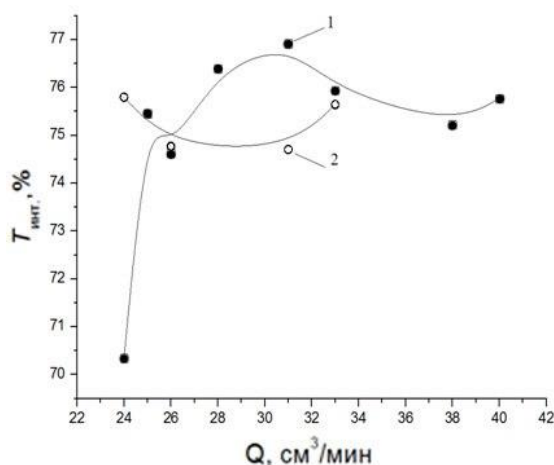
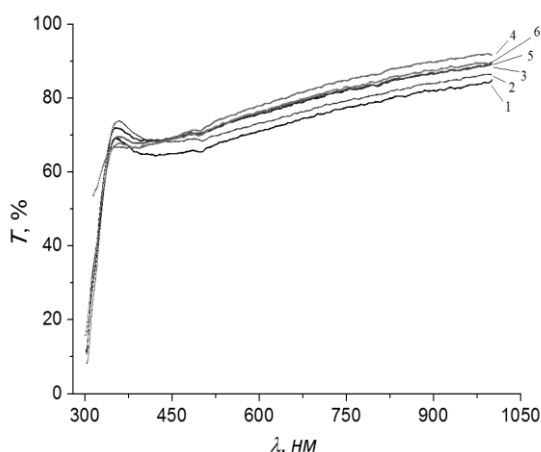


Рисунок 3.11. Зависимость интегрального коэффициента пропускания от потока кислорода: 1 – зеркальное поле, 2 – замкнутое поле.

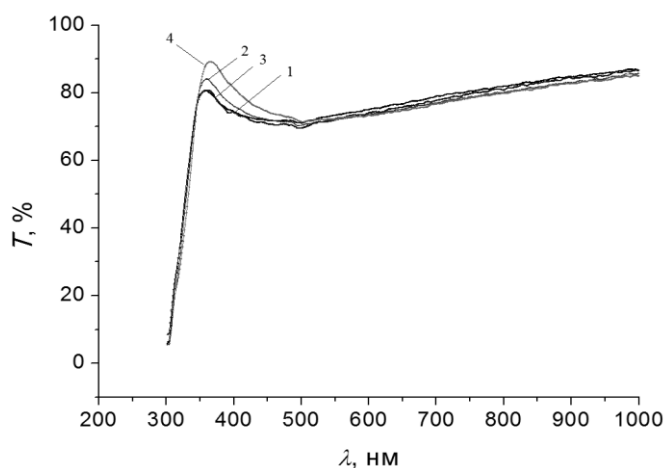
Его изменение с ростом расхода кислорода происходит нелинейно и неодинаково для зеркальной и замкнутой конфигурации магнитных полей. В первом случае максимальные значения пропускания наблюдаются для средних потоков – 28-32 ст. см³/мин, тогда как во втором – в начале и конце диапазона расхода кислорода (24 и 34 ст. см³/мин соответственно).

Возможно, это связано с тем, что конфигурация магнитного поля оказывает влияние на условия образования плёнок: фазовый состав, количество дефектов, плотность упаковки и т.д. Но мы не исключаем того, что при малом потоке кислорода замкнутая обеспечивает такой же стехиометрический состав, что и зеркальная при более высоких концентрациях. Это может быть связано с наличием в замкнутой области большого количества ионов кислорода, которые дополнительно окисляют растущую плёнку. Таким образом, кривая для замкнутого поля оказывается сдвинутой влево относительно кривой для зеркального поля.

Исследование фазового состава плёнок малой толщины является очень сложной экспериментальной задачей. Мы попытались сделать его оценки на основании вычисления оптической ширины запрещенной зоны из измеренных спектров пропускания, представленных на рис. 3.12.



а)



б)

Рисунок 3.12. Спектры пропускания плёнок оксида титана для различных потоков кислорода (1 - 24 ст. см³/мин...6 – 40 ст. см³/мин.): а) зеркальное поле, б) замкнутое поле.

Данная методика широко применяется для плёнок оксида титана [140] и, как показано в разделе 3.2, хорошо коррелирует с результатами рентгенофазного анализа.

Суть методики заключается в следующем. Известно, что у кристаллического диоксида титана ширина запрещенной зоны лежит в интервале 3,0-3,2 эВ в для плёнок с фазой рутила и анатаза соответственно [141]. Однако эти значения характерны для покрытий достаточно большой толщины, когда их дефектность не влияет на поглощение. У тонких плёнок

ширина запрещенной зоны, как правило, имеет большие (на несколько десятых долей электрон-вольта) значения. Тем не менее по характеру изменения значений ширины запрещенной зоны можно судить о возможном присутствии той или иной фазы, а также о влиянии, которое оказывает режим осаждения на структуру.

Ширина запрещенной зоны полупроводниковых плёнок определяется из соотношения энергий края оптического поглощения и падающих фотонов. Расчет края поглощения производился по следующей формуле [140]:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d}, \quad (3.1)$$

где T – коэффициент пропускания света, d – толщина плёнки.

Зависимость положения края поглощения от энергии падающего пучка света описывается формулой:

$$\alpha = (h\nu - E_g)^m, \quad (3.2)$$

где m – коэффициент, характеризующий процесс оптического поглощения. Он может быть равен соответственно 1/2, 2, 3/2 или 3 для прямого разрешённого, непрямого разрешённого, прямого запрещённого и непрямого запрещённого оптических переходов, $h\nu$ – энергия фотонов (эВ), E_g – оптическая ширина запрещённой зоны (эВ). Оптическое поглощение плёнок TiO_2 наилучшим образом описывается в случае непрямого разрешенного перехода [139,140].

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

Результаты вычислений E_g в зависимости от потока кислорода и конфигурации магнитного поля представлены на рис. 3.13.

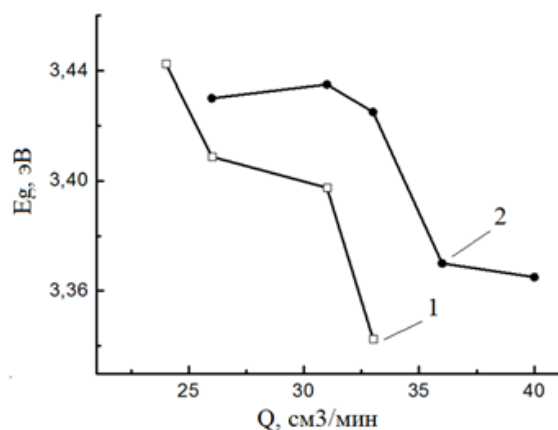


Рисунок 3.13. Зависимость ширины запрещённой зоны плёнок TiO_2 от потока кислорода: 1 – замкнутое поле, 2 – зеркальное поле.

Как видно из рис.3.13, характер изменения её значений в зависимости от потока кислорода идентичен для обеих конфигураций магнитного поля. E_g уменьшается с ростом расхода кислорода. Максимальные значения ширины, характерные для плёнок при небольших расходах, указывают на наличие в составе плёнки преимущественно фазы анатаза. При увеличении расхода значение оптической ширины запрещенной зоны уменьшается, что означает снижение доли анатаза и возрастание доли рутила. Значения E_g для зеркального поля немного выше, чем для замкнутого. Это может быть следствием не только различий в фазовом составе, но и в структуре плёнок из-за разной интенсивности ионного воздействия.

Для оценки просветляющей способности плёнок TiO_2 , полученных с помощью МРС с зеркальной и замкнутой магнитными системами, мы измерили их коэффициенты преломления в зависимости от величины потока кислорода.

Измерения производились с помощью эллипсометра на длине волны $\lambda=632,8 \text{ nm}$. Это было сделано для того, чтобы иметь возможность сравнить полученные результаты с работами других авторов, т.к. данная длина волны является типичной для подобного рода исследований.

Результаты измерений представлены на рис. 3.14.

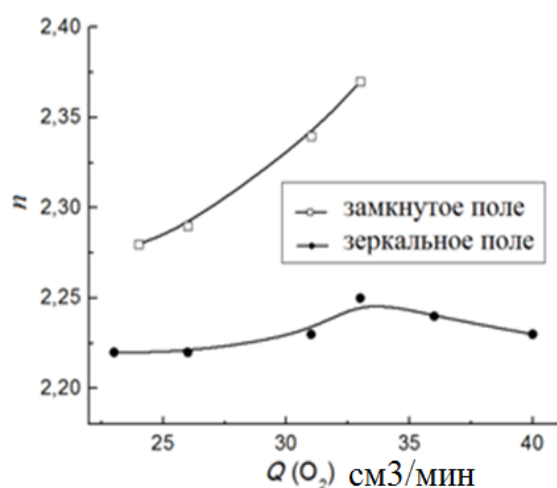


Рисунок 3.14. Зависимость коэффициента преломления для различных конструкций МРС.

Из графика видно, что в случае зеркального поля с увеличением потока кислорода коэффициент преломления растет, достигая максимума при 30-35 ст. см³/мин. Далее он незначительно снижается. Видимо, это связано с изменением фазовым составом полученных покрытий, и оптимальное соотношение рутила и анатаза достигается при потоке 32 см³/мин.

Для замкнутой конфигурации магнитной системы с ростом потока кислорода, вплоть до 32 см³/мин, коэффициент преломления растет. При более высоких значениях его нам не удалось получить образцы покрытий из-за нестабильности разряда.

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

косвенно подтверждается расчетом ширины запрещенной зоны и результатами исследований более толстых плёнок, представленными в п. 3.3.

Для выяснения влияния режимов осаждения на качество просветления плёнок диоксида титана были синтезированы простейшие трехслойные структуры низкоэмиссионных покрытий в виде $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ [142]. Толщины слоев специально не моделировались, а были выбраны на основании рекомендаций работы [143]. Коэффициент пропускания в видимом спектре измерялся в зависимости от длины волны (рис. 3.15 и 3.16).

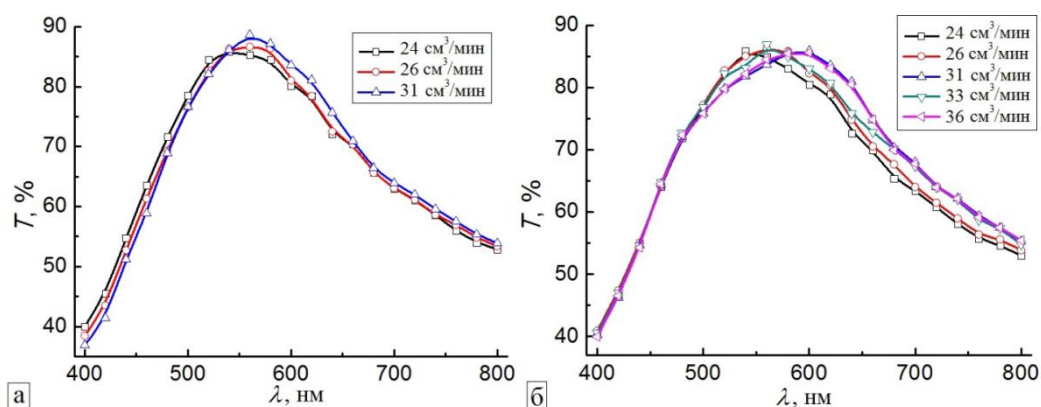


Рисунок 3.15. Зависимость коэффициента пропускания структур $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ в видимом спектре от величины потока кислорода: а – замкнутая магнитная система, б – зеркальная магнитная система.

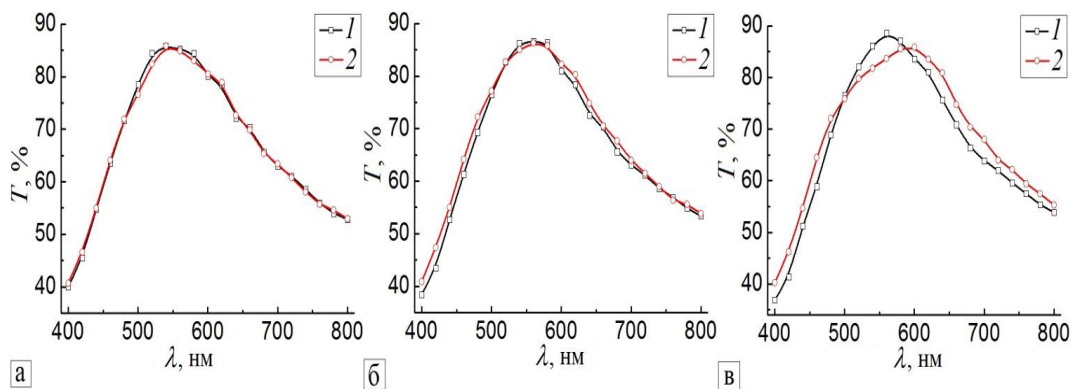


Рисунок 3.16. Сравнительные графики прозрачности структур $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$, осажденных при различных потоках O_2 в камеру: 1 – замкнутое поле, 2 – зеркальное поле; а – $24 \text{ cm}^3/\text{мин}$; б – $26 \text{ cm}^3/\text{мин}$; в – $31 \text{ cm}^3/\text{мин}$.

Из полученных результатов видно, что конфигурация магнитного поля, как и поток кислорода, не оказывают значительного влияния на просветляющие свойства плёнок TiO_2 , что согласуется с результатами,

показанными на рис. 3.12. Это связано с тем, что даже при потоке кислорода $26 \text{ см}^3/\text{мин}$ его количества хватает для полного окисления атомов титана.

Если принять во внимание, что структура плёнок при магнетронном осаждении преимущественно аморфная, то можно утверждать, что возможное изменение фазового состава, наблюдаемое по мере увеличения потока кислорода, не оказывает значительного влияния на коэффициент пропускания [143]. При этом замкнутая конфигурация магнитной системы обеспечивает чуть лучшее просветление меди при более высоком содержании кислорода.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что дуальная МРС является эффективным средством для осаждения плёнок TiO_2 с высокими функциональными характеристиками. А изменение конфигурации магнитного поля позволяет управлять характеристиками покрытий.

1. Плёнки, полученные с помощью дуальной МРС, обладают большей фотокаталитической активностью, чем с использованием планарных магнетронных систем.
2. Конфигурация магнитной системы дуальной МРС оказывает заметное влияние на фотокаталитическую активность плёнок TiO_2 . Наибольшим коэффициентом ΔABS обладают покрытия, полученные с использованием дуальной МРС с зеркальным магнитным полем. Видимо, это связано с тем, что они обладают более развитой поверхностью и меньшей плотностью. Максимальным значением ΔABS обладают плёнки, содержащие смесь фаз рутила и анатаза.
3. Конфигурация магнитного поля оказывает значительное влияние на режимы осаждения покрытий. Зеркальная магнитная система обеспечивает стабильную работу дуальной МРС в большем диапазоне потоков кислорода, чем замкнутая. При этом изменение магнитного поля практически не влияет на скорость осаждения диоксида титана.

4. Конструкция с замкнутым полем позволяет получать более плотные плёнки диоксида титана, что подтверждается большим значением коэффициента преломления. При этом фазовый состав их практически не меняется. В рассмотренном интервале толщин они обычно имеют аморфную структуру.

5. Использование замкнутого магнитного поля предпочтительнее, так как оно позволяет добиться более высоких просветляющих свойств. Наилучшим коэффициентом пропускания обладает покрытие $\text{TiO}_2 - \text{Cu} - \text{TiO}_2$, полученное дуальной МРС с замкнутым полем при потоке кислорода $31 \text{ см}^3/\text{мин}$, относительно зеркальной конструкции.

Глава 4. Свойства плёнок углерода, полученных с помощью дуальной МРС

Как известно, углеродные плёнки обладают высокой твёрдостью, малым коэффициентом трения, высокой химической стойкостью в агрессивных средах, потенциально большим сопротивлением износу. Они имеют высокую теплопроводность, а их электрические свойства, например, сопротивление, могут изменяться в широком диапазоне (от единиц Ом до единиц МОм) [145-147]. Углеродные покрытия перспективны для электроники, медицины, оптики и т.д. [148-150].

Вместе с тем они имеют неважные механические свойства. Поэтому их невозможно использовать, например, в качестве защитных покрытий. Но с другой стороны, наши исследования показали, что применение дуальной МРС может существенно улучшить их характеристики.

В данной главе описаны результаты исследований процесса осаждения углеродных плёнок с помощью дуальной МРС, а также их свойства.

4.1. Получение АПП

Как было сказано выше, свойства АПП сильно зависят от условий синтеза. В настоящее время существует множество способов осаждения углеродных покрытий. Условно их можно разделить на две группы: физические и химические.

4.1.1. Химические методы осаждения АПП

Они основаны на разложении углеродосодержащего газа (метана, ацетилена), которое происходит в специальных реакторах под действием высоких (до 1100⁰С) температур. Ими осаждают АПП, содержащие в своем составе водород, так называемые гидрогенизированные аморфные углеродные покрытия (а-С:Н).

Покрyтия, полученные при их использовании, обладают высокими функциональными свойствами: высокой твёрдостью и прозрачностью в видимом диапазоне длин волн, что позволяет применять их в оптике [150]. Но эти свойства зависят от содержания водорода [151].

Следует отметить, что CVD-методам присущи некоторые недостатки, в значительной степени сужающие сферу их применения: например высокая температура в реакторе, что исключает возможность осаждения АПП на легкоплавкие материалы. В данной работе мы не будем их обсуждать.

4.2.2. Физические методы осаждения АПП

Физическое осаждение АПП основано на доставке расположенных на поверхности мишени атомов углерода через газовую фазу на подложку. Их распыление может производиться ионным пучком, электрической дугой, лазером, плазмой тлеющего или магнетронного разряда и т.д. Как правило, при использовании физических методов получают безводородные АПП – а-С и ta-С (см. раздел 1.8), однако при добавлении в рабочую камеру водородосодержащего газа, например ацетилена, можно получать и а-С:Н плёнки. Ниже приведено краткое описание некоторых подобных технологий.

- *Осаждение с помощью ионного пучка*

Данный способ существует в двух исполнениях: распыление графитовых электродов и графитовой мишени атомами инертного газа.

Первые покрытия а-С были получены Айзенбергом С. и Чеботом Р. в 1971 году [152]. Для этого был использован пучок, сформированный экстракцией ионов из плазмы, образующейся при распылении графитовой нити накала в дуге при давлениях 0,27 - 6,7 Па (рис. 4.1).

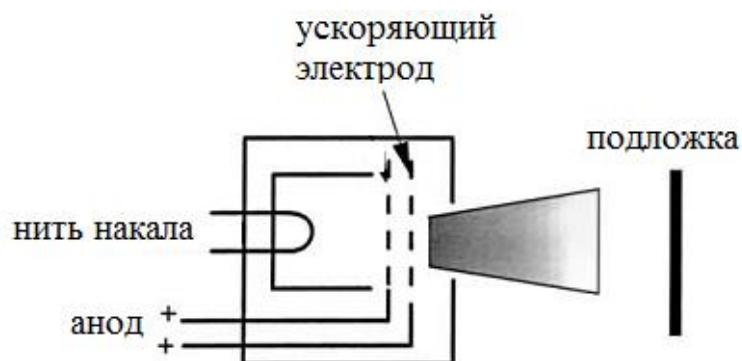


Рисунок 4.1. Ионное осаждение АПП с помощью распыления графитовых электродов [1152].

Давление в рабочей камере было на уровне 10^{-4} Па. Энергия ионов, поступающих на подложку, составляла 40 эВ и регулировалась подачей переменного или ВЧ потенциала смещения, чтобы избежать зарядки поверхности растущей диэлектрической плёнки. Скорость роста покрытия составляла 18 мкм/ч, а некоторые его свойства были близки к характеристикам природного алмаза.

Дальнейшим развитием метода стало использование пучка ионов инертного газа (чаще всего Ar), которые летят под острым углом к поверхности графитовой мишени. При этом распылённые атомы углерода осаждаются на подложке (рис. 4.2) [153,154].

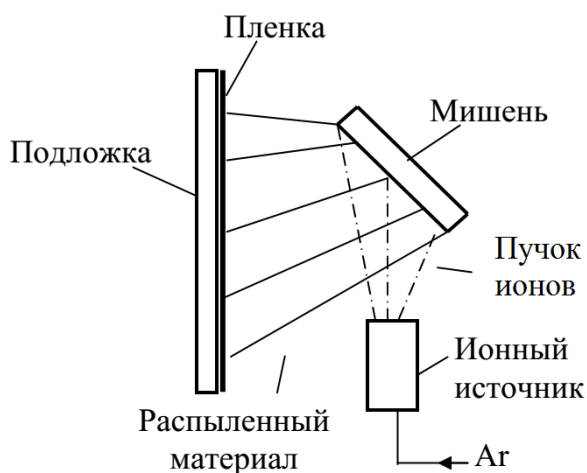


Рисунок 4.2. Распыление мишени ионным пучком [153-155].

Подобные методы обеспечивают покрытия а-С достаточно высокого качества. Например, в работе [155] были получены АПП для медицины твёрдостью до 24 ГПа и коэффициентом трения менее 0,15. Однако у них есть общий недостаток: они не применимы для подложек большой площади и сложной формы.

Далее это направление развивалось с использованием ионных источников с холловским дрейфом электронов.

- *Лазерное испарение (абляция)*

Здесь испарение графитовой мишени осуществляется под действием лазерного луча при давлении $10^{-5} \dots 10^{-3}$ Па (рис. 4.3) [156].

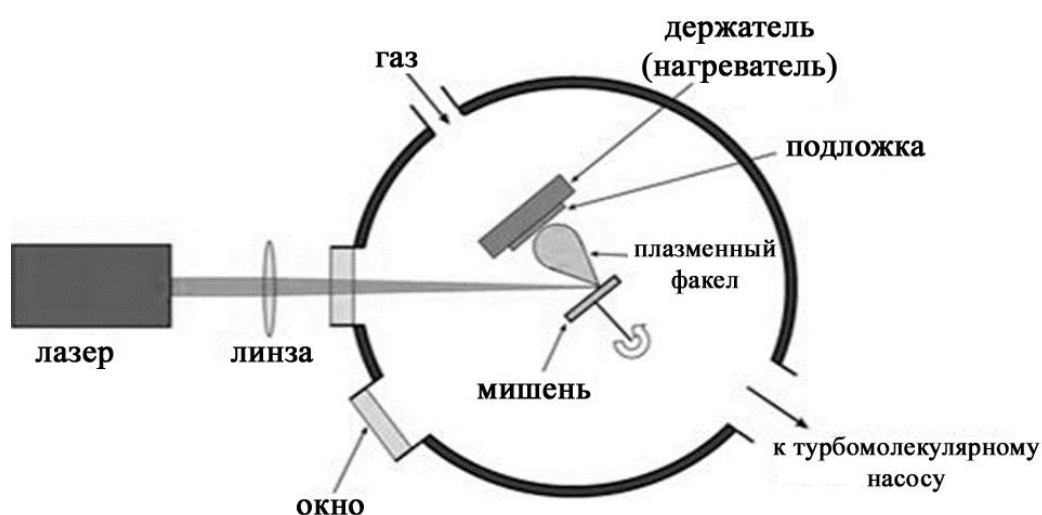


Рисунок 4.3. Схема осаждения АПП с помощью лазерной абляции [156].

Длительность импульса обычно лежит в диапазоне от 1 мкс до 1 фс, концентрация электронов $10^{16} - 10^{26} \text{ см}^{-3}$. АПП, осажденные таким методом, обладают хорошими характеристиками. Например, в работе [157] были получены покрытия на медицинском инструменте твёрдостью до 35 ГПа.

Однако метод весьма сложен в реализации и даёт неравномерное по толщине покрытие даже на подложках небольшой площади [158].

- *Вакуумно-дуговое испарение*

В настоящее время получило наиболее широкое распространение. Схематично метод представлен на рис. 4.4. Может выполняться как при постоянном, так и при импульсном токе с частотой 1-50 Гц. При этом рабочий ток может достигать 100 А и более, а концентрация однозарядных ионов углерода – 10^{13} см^{-3} .

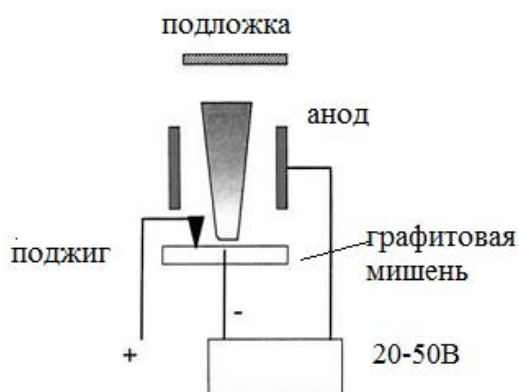


Рисунок 4.4. Схема вакуумно-дугового осаждения плёнок а-С.

В настоящее время данным методом получают АПП, обладающие наилучшими свойствами: скорость осаждения до 15 мкм/ч, твёрдость до 70 ГПа [159]. Однако ему присущи наличие капельной фракции, невысокая равномерность, невозможность обработки подложек большой площади.

- *Магнетронное распыление*

Суть метода применительно к АПП заключается в распылении углеродной мишени в аргонной плазме при давлении $10^{-1} - 10$ Па. При этом процесс может происходить при постоянном токе, при токе с частотой килогерцового и мегагерцового диапазона, а также в сильноточном режиме. В результате достигается весьма высокая скорость осаждения (до 10 мкм/час), полностью отсутствует капельная фракция, невелика температура

подложки. Получаемые покрытия достаточно твёрды (до 20-30 ГПа), но по этому параметру уступают дуговому испарению. Можно повысить эффективность магнетронного осаждения, используя несбалансированные МРС или подавая на подложку электрическое смещение.

Магнетронные покрытия относятся к категории мягких, но имеют низкий коэффициент трения, могут осаждаться на подложки большой площади (до нескольких м²), обладают хорошими оптическими, электрическими и теплофизическими свойствами.

В настоящее время этот способ приобрёл большую популярность.

Например, авторам [160] удалось получить металлосодержащие углеродные покрытия с твёрдостью 35 ГПа.

В работе [161] производилось распыление графитовой мишени путем подачи на нее асимметричного биполярного импульсного тока. При этом смещение на кремниевой подложке составляло от 0 до 300 В. Частота импульсов поддерживалась постоянной и равной 150 кГц. Толщина плёнок была не менее 600 нм. Рамановская спектроскопия показала, что в плёнках содержится 55% sp^3 -фазы и 38% водорода. Они обладают высокой стойкостью к износу и имеют низкий уровень внутренних напряжений.

АПП, легированные хромом (Cr), были получены с использованием четырёх несбалансированных дуальных магнетронов с шестью графитовыми и двумя хромовыми мишенями. Сравнивались три моды питания: на постоянном токе (DC), с питанием в импульсном режиме постоянного тока (pulsed DC) и на переменном токе (AC) с частотой 40 кГц. Было установлено, что свойства плёнок, полученных вторым способом, обладают наибольшей твёрдостью (27 ГПа). Кроме того, отмечается, что плёнки, полученные в импульсном режиме постоянного и переменного тока, являются более гладкими, чем при питании постоянным током [162].

В работе [163] были получены АПП на стекле и кремнии с использованием среднечастотного (40 кГц) импульсного несбалансированного магнетронного распыления при различных импульсных

отрицательных смещениях, подаваемых на подложку (от 0 до 180 В). Максимальное содержание sp^3 -фазы (26%) было при смещении 120 В. Максимальная твёрдость составила 13 ГПа, а модуль упругости данного покрытия равнялся 17 ГПа.

Углеродные покрытия, модифицированные титаном (Ti-aC), были получены с помощью несбалансированного дуального магнетрона с замкнутым магнитным полем [164]. Использовался источник питания с частотой 40 кГц. Температура подложки достигала 100 °С. На неё подавалось смещение от 0 до 200 В. Твёрдость увеличивалась с 12 (при концентрации Ti 1%) до 27 ГПа (31% Ti). Коэффициент трения покрытий был равен 0,07.

Цель работы [165] состояла в повышении адгезионной стойкости АПП на металлических подложках без использования специального подслоя. Плёнки толщиной 60 нм выдерживали нагрузку примерно в 11 ГПа. Кроме того, образцы обладали высокой сопротивляемостью к коррозии и малым коэффициентом трения.

Твёрдые АПП были получены в работе [166] при помощи высокочастотного (13,56 МГц) несбалансированного магнетрона при мощности 200 Вт. Концентрация sp^3 -фазы в покрытиях достигала 87%. Средняя твёрдость полученных покрытий составила 19-20 ГПа. Они были отнесены к тетраэдрическому аморфному углероду (ta-C).

В [167] также использовалось высокочастотное магнетронное распыление. Мощность источника – 200 Вт. Подложка была расположена на расстоянии 9 см от магнетрона и нагревалась до 100°С. Полученные покрытия обладали высокой твёрдостью (около 20 ГПа) и малым коэффициентом трения (0,15 – 0,22).

В работе [168] углеродные покрытия осаждались методом сильнотоочного магнетронного распыления. Он предполагает существование достаточно плотной плазмы вблизи мишени (до 10^{13} см⁻³). Кроме того, магнетроны были оснащены катушками для разбалансировки магнитного поля, что позволило дополнительно увеличить концентрацию ионов вблизи

подложки. Покрyтия наносились на торцевые керамические подшипники. Их твёрдость достигала 17 ГПа, а коэффициент трения был снижен до 0,11. Это позволило увеличить срок службы подшипников в 3 раза.

Авторы [169] осаждали углеродные покрытия в так называемом сильноточном режиме. Его суть заключается в подаче отрицательных импульсов напряжения (до 1 кВ) длительностью несколько десятков микросекунд, которые инициируют в вакуумной камере импульсный сильноточный (до 1 кА) разряд. Это приводит к генерации плотной плазмы (до 10^{13} см^{-3}) вблизи мишени. В результате достигаются высокая плотность потока частиц на подложке и значительная (70–90%) степень ионизации распылённых атомов катода и рабочего газа. Для обеспечения роста плёнки использовались импульсы с частотой в диапазоне от 250 Гц до 1 кГц. При увеличении потенциала смещения увеличивается концентрация sp^3 -фазы. При этом её доля превышала 50%.

Проведённый анализ литературных данных показал, что использование магнетронного распыления в качестве инструмента для осаждения АПП является весьма интересным и перспективным. Оно позволяет управлять свойствами плёнок. Однако нельзя не отметить, что плёнки, получаемые распылением углерода в плазме магнетронного разряда, не обладают оптимальными эксплуатационными свойствами.

Использование дуальных МРС способно улучшить свойства покрытий. Изменяя конфигурацию магнитного поля, можно управлять степенью ионного воздействия на растущую плёнку. Это приводит к изменению структуры покрытия и его свойств.

3.1. Исследование свойств покрытий а-С, полученных с помощью дуальной МРС

Несмотря на то, что распыление графита происходит в среде инертного газа (обычно это Ar), на мишени классической МРС наблюдается

образование электрических дуг и пробоев (см. рис. 4.5 а). При отсутствии в источнике питания системы дугогашения эти явления приводят к разрушению мишени, образованию следов пробоев в покрытиях и т.д.

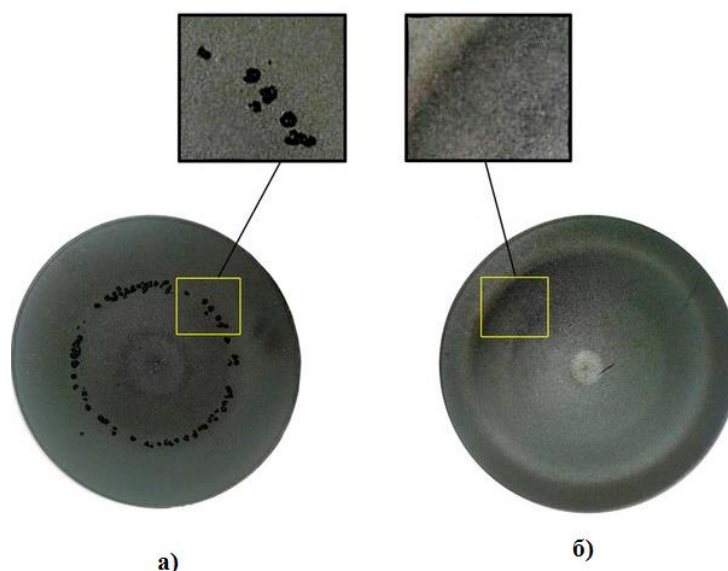


Рисунок 4.5. Графитовые мишени классической МРС (а) и дуальной МРС (б)

Мы не нашли в литературе объяснения природы этих эффектов. Можно предположить, что поверхность углеродной мишени в процессе распыления взаимодействует с ионами водорода, образовавшимися в результате контакта плазмы и паров воды, оставшихся в рабочей камере. На ней синтезируется соединение углерода с водородом ($C:H$), которое является диэлектриком. При достижении этим слоем достаточной толщины происходит электрический пробой. Схожие явления наблюдаются при реактивном распылении металлов (см. главу 1). Использование дуальной МРС позволяет свести их роль в образовании углеродных плёнок к минимуму, делая процесс осаждения более стабильным и воспроизводимым.

Оценим производительность дуальной МРС и покажем влияние конфигурации её магнитной системы на свойства углеродных плёнок [171, 172].

Для этого мы изготовили плёнки толщиной 1 мкм на подложках из полированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Выбор этого материала был

обусловлен его широким применением в различных отраслях промышленности. Остаточное давление в рабочей камере перед осаждением составляло не более $5 \cdot 10^{-3}$ Па. После достижения этого давления производилась чистка подложки ионным пучком при $P = 5 \cdot 10^{-2}$ Па, $U = 2500$ В, $I = 0,25$ А в течение 10 минут. Все операции выполнялись в одном технологическом цикле без извлечения образца из вакуумной камеры. Более подробное описание технологической установки дано в главе 2.

Осаждение плёнок происходило с помощью дуальной МРС с двумя вариантами конфигурации магнитных полей – зеркальной и замкнутой. Распыление графитовых мишеней марки МПГ-6, как наиболее часто применяемой для получения АПП, происходило при различных давлениях аргона. Максимальная мощность источника питания составляла 5 кВт.

Скорость осаждения покрытий, а также их свойства измерялись по методикам, описанным в п. 2.4 – 2.7.

На рис. 4.6 показана зависимость скорости осаждения углеродных покрытий от рабочего давления в камере в диапазоне 0,1 – 1,7 Па.

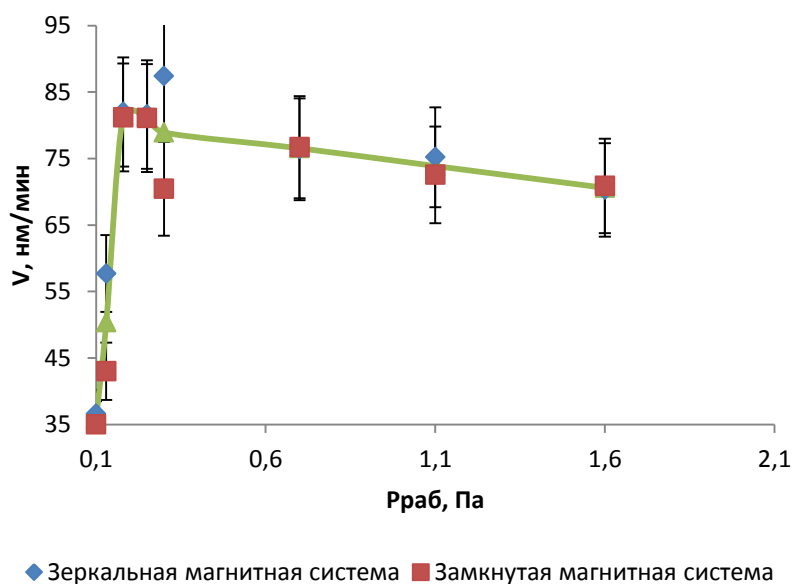


Рисунок 4.6. Зависимость скорости осаждения углеродных покрытий от рабочего давления для зеркальной и замкнутой конфигураций магнитных полей.

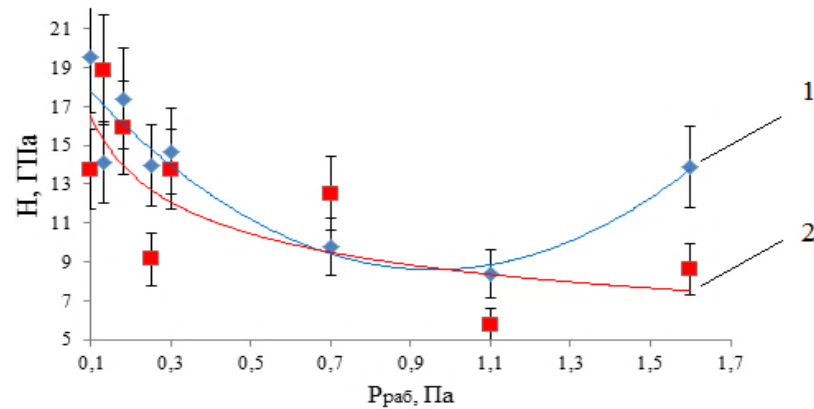
Скорость осаждения практически не зависит от конфигурации магнитной системы дуальной МРС. Это, видимо, связано с тем, что в

основном она определяется плотностью потока нейтральных атомов. При увеличении рабочего давления от 0,1 до 0,2 Па происходит рост скорости осаждения, связанный с повышением мощности разряда. На давлении 0,2 Па источник питания выходит в режим ограничения мощности и скорость осаждения стабилизируется. Дальнейшее увеличение давления приводит к тому, что скорость плавно снижается в пределах 10% от её максимального значения. Это связано с уменьшением длины свободного пробега частиц.

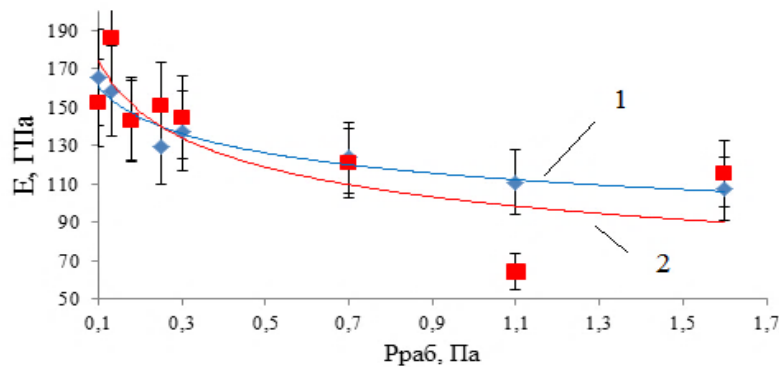
Таким образом, можно утверждать, что дуальная МРС чувствительна к конфигурации магнитной системы и способна обеспечить относительно высокие скорости осаждения углеродных плёнок во всем диапазоне рабочих давлений.

Для оценки свойств полученных плёнок были измерены их физические характеристики: твёрдость, модуль упругости, коэффициент трения, соотношение концентрации sp^2 - и sp^3 -фаз. Также было произведено сравнение свойств покрытий, полученных при различных давлениях в рабочей камере и использовании различных конфигураций магнитных систем дуальной МРС.

На рис. 4.7 показаны результаты измерений твёрдости и модуля упругости плёнок а-С на подложках из нержавеющей стали по методике, описанной в разделе 2.6.1.



а)



б)

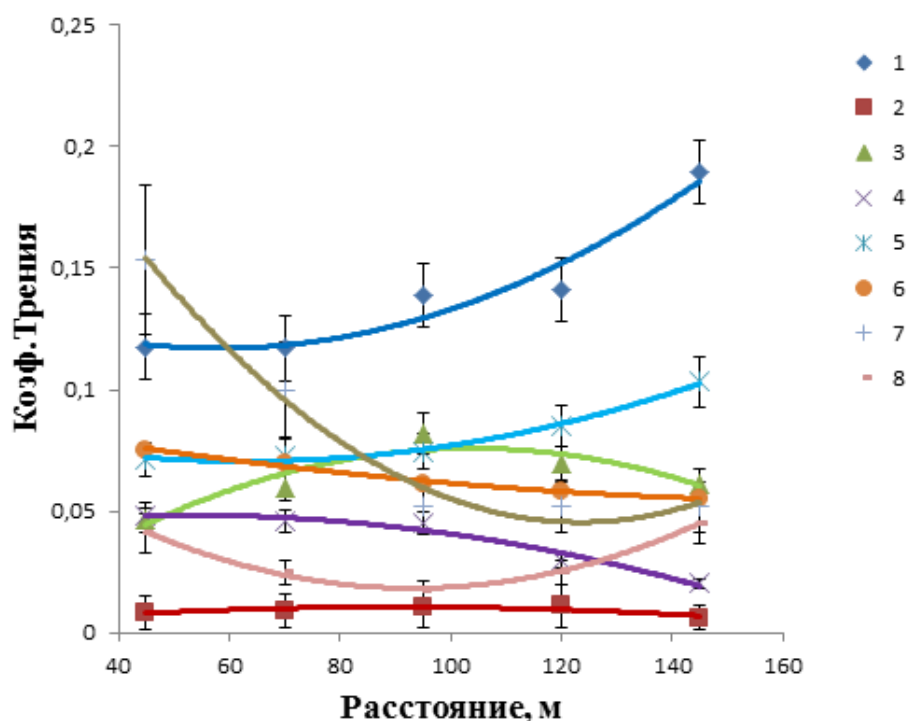
Рисунок 4.7. Зависимость твёрдости плёнок углерода H (а) и модуля упругости E (б) плёнок углерода от рабочего давления для зеркальной (1) и замкнутой конфигурации магнитного поля.

Твёрдость H и модуль упругости E имеют схожие зависимости от рабочего давления и конфигурации магнитной системы. С увеличением давления H снижается. Наиболее твёрдые плёнки получаются при минимальном давлении существования магнетронного разряда (около 0,1 Па). Вероятно, это обусловлено тем, что содержание sp^3 -фазы, определяющей твёрдость углеродных покрытий, уменьшается с ростом рабочего давления. Это может быть связано с тем, что при более высоких давлениях МРС работает в области более низких рабочих напряжениях, что снижает энергию распыляющих частиц. Кроме того, низкая скорость осаждения при относительно небольших давлениях может способствовать более правильному распределению атомов углерода в структуре плёнки и, как следствие, повышению твердости.

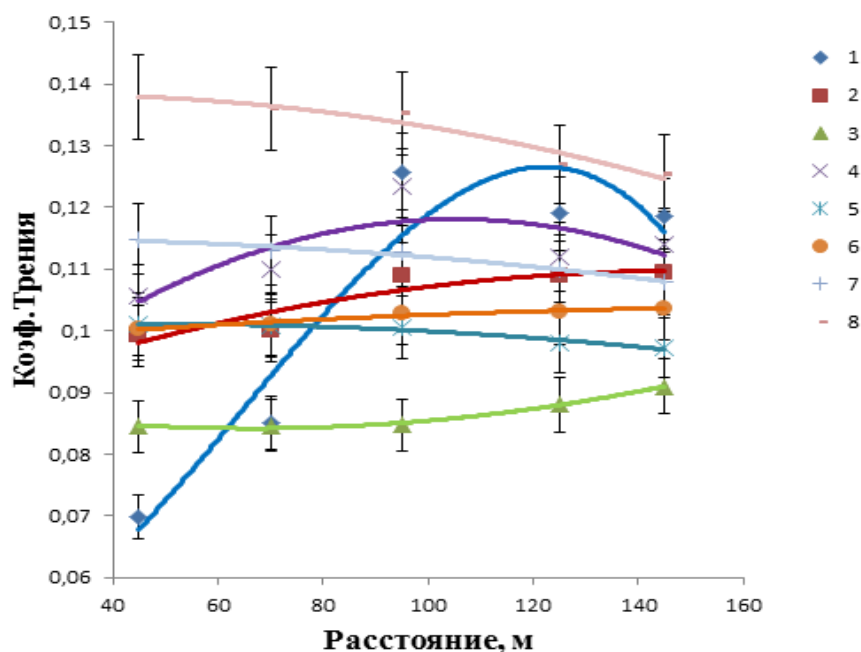
Модуль упругости также уменьшается с ростом давления. Его максимальное значение достигает 190 ГПа при давлении 0,1 Па.

Нужно отметить, что тип конфигурации магнитной системы дуальной МРС незначительно влияет на твёрдость и модуль упругости плёнок углерода. Установлено, что если они получены с помощью зеркального магнитного поля, то обладают более высокой твёрдостью. Это может быть связано с их плотностью, которая зависит от степени воздействия потока ионов на плёнку в процессе ее роста [173].

Важной характеристикой АПП, способствующей их применению в производстве пар трения-качения, подшипников, искусственных суставов и т.д., является потенциально низкий коэффициент трения. По методике, описанной в разделе 2.6.3, был измерен коэффициент трения образцов, полученных при различных давлениях. На рис. 4.8 представлены результаты измерения в зависимости от расстояния, пройденного индентором трибометра по поверхности плёнки.



а)



б)

Рисунок 4.8 Результаты трибологических измерений плёнок углерода в зависимости от длины пробега индентора: а – замкнутая система, б – зеркальная система (номера образцов увеличиваются с ростом рабочего давления 1 – 0,1 Па ... 7 – 1,6 Па).

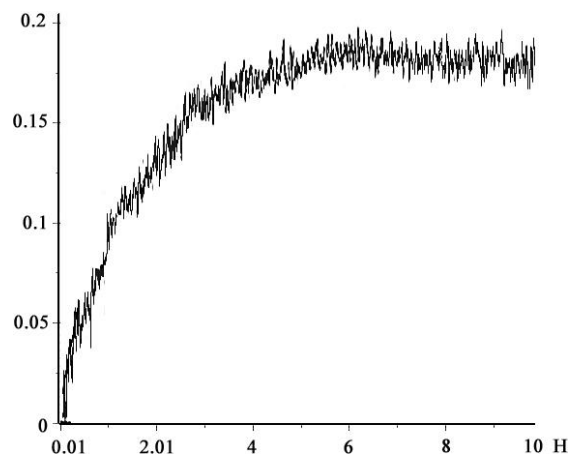
Как видно из измерений, все образцы плёнок углерода имеют низкий коэффициент трения. Какой-то определенной зависимости в результатах образцов, осажденных при различных давлениях, не выявлено. Значения коэффициента трения во время испытаний практически не изменяются, что говорит об устойчивости покрытий к истиранию. При этом образцы, осажденные с помощью замкнутой конфигурации магнитного поля, обладают меньшими коэффициентами трения. Это может быть результатом более интенсивной бомбардировки поверхности плёнки в процессе осаждения, что приводит к более плотной структуре покрытия. Образцы с наименьшим коэффициентом трения (0,0063) были получены при использовании дуальной МРС с замкнутым полем.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что плёнки углерода, полученные с помощью дуальной МРС, имеют более высокую стойкость к

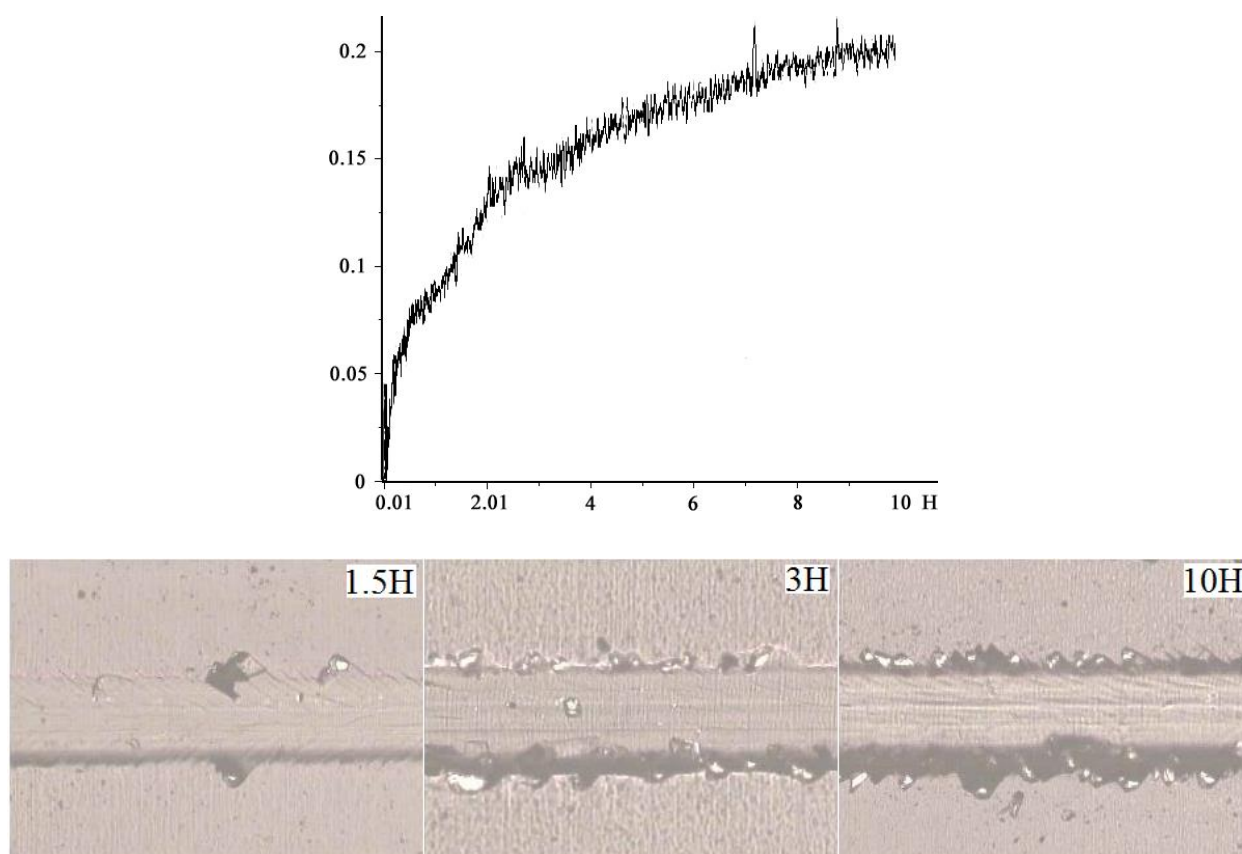
истиранию и минимальный коэффициент трения. Это делает их перспективными для использования в качестве антифрикционных покрытий.

Еще одним немаловажным свойством покрытий такого типа является их адгезия к подложке, измеренная по методике, описанной в разделе 2.6.2.

Результаты (акустическая кривая (красный цвет) и фотография следа от индентора при различной нагрузке) показаны на рис. 4.9. Поскольку все образцы показали практически одинаковые результаты, рассмотрим их более подробно на примере одного из них (№ 3, получен при давлении 0,18 Па).



а)



б)

Рисунок 4.9. Результаты скретч-теста плёнок, полученных с помощью дуальной МРС с замкнутой (а) и зеркальной (б) магнитной системой.

Как видно из характера поведения акустической кривой и фотографий следа индентора, показанных на рис. 4.9, покрытия обладают хорошей адгезией и не отслаиваются. Небольшие сколы покрытия наблюдаются у образцов, полученных с помощью зеркального поля. Образцы, осажденные с помощью дуальной МРС с замкнутым полем, визуально выглядят лучше.

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

Измерения проводились на комплексе Centaur U HR в широком спектральном диапазоне ($100 - 2000 \text{ см}^{-1}$). Для резонансного возбуждения атомов использовалось лазерное излучение в видимом свете с длиной волны 532 нм. Более подробное описание прибора представлено в разделе 2.7.

Методика оценки содержания sp^2 - и sp^3 - фаз заключалась в следующем. В первую очередь производился анализ экспериментальных данных путем разложения спектра на две гауссовы компоненты I_G (graphite) и I_D (disorder defects), которые находятся в областях $1530 - 1580 \text{ см}^{-1}$ и $1340 - 1470 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Происхождение второй составляющей спектра связано с нарушением правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности в структуре покрытия и наличия разного рода дефектов [157]. Далее из полученных графиков находились отношения пиковых интенсивностей I_D/I_G , что в дальнейшем позволило определить размер кристаллитов L_a и концентрацию sp^3 -связей в покрытиях.

Оценка размеров кристаллитов производилась через соотношение Кёнинга [158]:

$$L_a = C(\lambda) \cdot (I_D/I_G)^{-1}, \quad (4.1)$$

где $C(\lambda=532 \text{ нм}) \approx 19,225 \text{ нм}$ – коэффициент, зависящий от длины волны возбуждающего света.

Для определения концентрации sp^3 -связей в покрытии использовалась формула из работы [159]:

$$C_{sp^3} = 0,24 - 48,9 \cdot (\omega_G - 0,1580), \quad (4.2)$$

где $\omega_G = I_G \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

В результате рамановские спектры для измеренных покрытий приобретали вид, показанный на рис. 4.10 (для образца №1, замкнутая конфигурация поля).

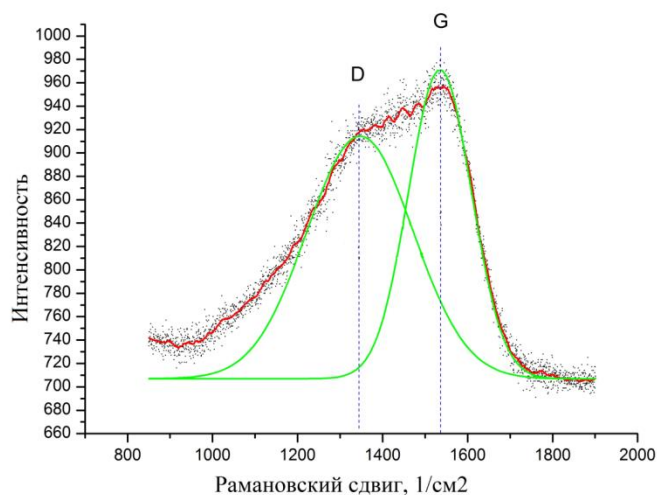


Рисунок 4.10. Пример обработки рамановского спектра АПП с помощью гауссовского распределения.

Далее были вычислены концентрации sp^3 -связей, которые показаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Результаты обработки рамановских спектров АПП, полученных с помощью дуальной МРС.

№	$P_{\text{раб}}$, Па	Замкнутая система			Зеркальная система		
		ID/IG	La , нм	C_{sp^3} , %	ID/IG	La , нм	C_{sp^3} , %
1	0,1	0,85	22,96	46	0,92	20,897	57,7
2	0,13	0,89	21,93	38	0,905	21,35	62,6
3	0,18	0,93	20,98	29	0,902	21,31	60,2
7	1,1	0,87	22,43	25	0,85	22,77	54,81

Из результатов видно, что углеродные плёнки, полученные с помощью дуальной МРС, относятся к так называемому аморфному углероду (а-С). С увеличением рабочего давления концентрация sp^3 -связей уменьшается, что хорошо согласуется с результатами измерения твёрдости и трибологических свойств.

Кроме того видно, что плёнки у МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля имеют большую концентрацию алмазоподобной фазы. Это также хорошо согласуется с измерениями физических характеристик плёнок.

Таким образом, можно отметить, что плёнки, полученные с помощью дуальной МРС, обладают более высокими показателями физических характеристик: значительной твёрдостью, хорошей адгезией, более низким коэффициентом трения, чем в работах с классическими магнетронными системами. Изменение степени воздействия на растущую плёнку позволяет оказывать значительное влияние на свойства углеродных покрытий, делая их более скользкими, а значит, более стойкими к трению. Это свойство может быть очень востребовано при производстве искусственных суставов.

Ниже приведены некоторые выводы по результатам, представленным в четвёртой главе.

1. Использование дуальной МРС в качестве инструмента для осаждения плёнок а-С позволяет избежать проблемы дугообразования из-за взаимодействия углеродной мишени с присутствующим в рабочей камере водородом.
2. Конфигурация магнитного поля не оказывает существенного влияния на скорость осаждения плёнок а-С, их твёрдость и модуль упругости.
3. Плёнки а-С, осажденные с помощью дуальной МРС с замкнутой конфигурацией магнитного поля, имеют меньшие коэффициенты трения и большую стойкость к скрэтч-тесту, чем образцы, полученные с помощью дуальной МРС, обладающей зеркальной конфигурацией магнитного поля.
4. Содержание sp^3 -фазы в плёнках а-С падает с увеличением давления рабочего газа. Плёнки, полученные с помощью дуальной МРС с зеркальной конфигурацией магнитного поля, обладают более высоким содержанием алмазоподобной фазы.

Заключение

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы.

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

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

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

Список используемых источников

1. Chapin J.S. Sputtering process and apparatus: United State Patent № 4.166.018; заявл. 3.01.1974; опубл. 28.08.1979.
2. Latz R., Schanz M., Scherer M., Szczyrbowski J. Apparatus for the reactive coating of a substrate: United State Patent № 5.169.509; заявл. 09.05.1991; опубл. 08.12.1992.
3. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 70 с.
4. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Книга 1: Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008. – 244 с.
5. Bergmann E., Rosello D. Corrosion protection with «perfect» atomic layers [Электронный ресурс] // Polymedia meichtry sa. – 2013. – Режим доступа: <http://www.polymedia.ch/OpArticles/view/57>
6. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкоплёночной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
7. Anders A. Physics of arcing, and implications to sputter deposition // Thin Solid Films. – 2006. – V. 502. – P. 22-28.
8. Berg S. and all. Process modeling of reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1989. – V.48. – P. 573-574.
9. Posadowski W.M., Wiatrowski A. and all. Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 4478-4482.
10. Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C. Control of reactive sputtering processes //Thin Solid Films. – 2005. – V. 491. – P. 1-17.
11. Kelly P.J. and all. A comparison of the the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes // Surface and coatings Technology. – 2007. – V. 202. – P. 952-956.
12. Delpe D., De Gryse R. Target voltage measurement during DC sputtering of silver in a nitrogen/argon plasma // Vacuum. – 2002. – V. 69. – P. 9-17.

13. Scholl R., Belkind A., Zhao Z. Anode problems in pulsed power reactive sputtering of dielectrics // Proc. of the 42th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Chicago, USA. – 1999. – P. 130-135.
14. Kuzmichev A. and all. Investigation of a pulsed magnetron sputtering discharge with a vacuum pentode modulator power supply // Vacuum. – 2004. – V.72. – № 1. – P 59-69.
15. Musil J. and all. Pulsed dc magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – V. 19. – № 2. – P. 420-424.
16. Кузьмичев А.И., Мельник Ю.И., Куликовский В.Ю., Богач П., Ястрабик Л. Характеристики импульсной магнетронной системы при питании от ёмкостного накопителя энергии // Изв. РАН. Сер. Физическая. – 2003. – Т.67. – № 9. – С. 1272-1278.
17. Jonsson L.B., Nyberg T., Berg S. Dynamic simulations of pulsed reactive sputtering processes // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – V.18. – P. 503-506.
18. Jonsson L.B., Nyberg T., Katardjiev I., Berg S. Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes // Thin Solid Films. – 2000. – V. 365. – P. 43-48.
19. Carter D. and all. Parameter optimization in pulsed DC reactive sputter deposition of aluminum oxide // Proc. of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Lake Buena Vista, USA. – 2002. – P. 570-577.
20. Onifade A.A., Kelly P.J. The influence of deposition parameters on the structure and properties of magnetron-sputtered titania coatings // Thin Solid Films. – 2006. – V. 494. – P. 8-12.
21. Muratore C., Moore J.J., Rees J.A. Electrostatic quadrupole plasma mass spectrometer and Langmuir probe measurements of mid-frequency pulsed DC magnetron discharges // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 163-164. – P. 12-18.

22. Вольпян О.Д., Кузьмичев А.И. Магнетронное осаждение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты // Прикладная физика. – 2008. – № 3. – С. 34-51.
23. May C., Strümpfel J., Schulze D. Magnetron sputtering of ITO and ZnO films for large area glass coating // Proc. of the 43th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Denver, USA. – 2002. – P. 34-38.
24. Musil J., Baroch P. Discharge in dual magnetron sputtering system // IEEE transactions on plasma science. – 2005. – V.33. – № 2. – P. 338-339.
25. Laird R.E., Wolfe J.D. The evolution of durable, silver-based, low emissivity films deposited by D.C. magnetron sputtering (ZnO to Si₃N₄) // Proc. of the 37th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, USA. –1994. – P. 428-431.
26. Naoe M., Hoshi Y., Yamanaka S. A reactive sputtering method for preparation of bertholide type of iron oxide films // J. Appl. Phys. – 1982. – V. 53. –№3. – P. 2748-2750.
27. Минайчев В.Е., Одинокое В.В., Спиваков Д.Д., Тюфаева Г.П. Магнетронное распыление магнитных материалов. – М.: ЦНИИ «Электроника». Обзоры по электронной технике. – 1985. – 32 с.
28. Кузьмичев А.И., Лобанов В.И. Устройство для распыления магнитных материалов в вакууме. Авт. свид. СССР. 1 707 994; заявл. 14.02.1990; опубл. 22.09.1991.
29. Fan Q. Uniformity of targets erosion and magnetic film thickness distribution in the target-facing-type sputtering method // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1992. – V. 10. – № 5. – P. 3371-3375.
30. Вольпян О.Д., Мешков Б.Б., Яковлев П.П. Получение пленок для оптических применений методом реактивного магнетронного распыления // Сборник докладов Международного научно-практического симпозиума «Функциональные покрытия на стеклах», Харьков. – 2003. – С. 125-130

31. Frach P., Goedicke K., Gottfride C., Bartzsch H. A versatile coating tool for reactive in line sputtering in different pulse modes // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 142-144. – P. 628-634.
32. Hill R.J., Nadel S.J. Coated glass. Applications and markets. – Fairfield, CA, USA: BOC Coating Technology. – 1999. – 342 p.
33. Glocker D.A. Influence of the plasma on substrate heating during low-frequency reactive sputtering of AlN // J. Vac. Technogy A. – 1993. – V. 11. – № 6. – P. 2989-2993.
34. Este G., Westwood W.D. A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates // J. Vac. Technogy A. – 1988. – V. 6. – № 3. – P. 1845-1848.
35. Белевский В.П., Кузьмичев А.И., Массалитин Э.Ф. Импульсная ионная обработка и осаждение тонких плёнок и покрытий. – Киев: Общ-во «Знание». – 1991. – 22 с.
36. Gruen R. Process and apparatus for coating conducting pieces using a pulsed glow discharge: United State Patent № 5.015.493; заявл. 11.01.1988; опубл. 14.05.1991.
37. Nyderle R., Winkler T., Labitzke R. Pulse packet switching for reactive magnetron sputtering – A new method to control the process // Proc. of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, USA. – 2003. – P. 491-496.
38. Winkler T. Pulse magnetron sputtering – Development and Application trends // Proc. of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Lake Buena Vista, USA. – 2002. – P. 315-321.
39. Ланцов В., Эраносян С. Электромагнитная совместимость импульсных источников питания [Электронный ресурс] // Силовая электроника. – 2006. – № 4. – Режим доступа: http://power-e.ru/2006_04_58.php
40. Sellers J. Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 98. – P. 1245-1250.

41. Company «Advanced Energy»: [сайт]. URL: <http://www.advanced-energy.com/>
42. Company «Trumpf huettinger»: [сайт]. URL: <http://www.trumpf-huettinger.com/>
43. Company «Melec»: [сайт]. URL: <http://www.melec.de/>
44. Scholl R.A. Power systems for reactive sputtering of insulating films // Surface and Coatings Technology. – 1997. – V. 93. – P. 7-13.
45. Scholl R.A., Christie D.J. Plasma generator pulsed direct current supply in a bridge configuration: United State Patent № 6.222.321; заявл. 08.06.1999; опубл. 24.04. 2001.
46. Frach R. and all. High rate deposition of insulating TiO₂ and conducting ITO films for optical and display applications // Thin Solid Films. – 2003. – V. 445. – P. 251-258.
47. Carter D. and all. Parameter optimization in pulsed DC reactive sputter deposition of aluminum oxide // Proc. of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Lake Buena Vista, USA. – 2002. – P. 570-577.
48. Muratore C., Moore J.J., Rees J.A. Electrostatic quadrupole plasma mass spectrometer and Lengmuir probe measurements of mid-frequency pulsed DC magnetron discharges // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V.163-164. – P. 12-18.
49. Компания «Von Ardenne»: [сайт]. URL: <http://www.vonardenne.biz/>
50. Vorontsov A.V., Kozlov D.V., Smirniotis P.G. and all. TiO₂ Photocatalytic Oxidation: II. Gas-Phase Processes// Kinetics and Catalysis. – 2005. – V. 46. – № 3. – P. 422–436.
51. Лихолобов В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н., Пахомов Н.А. Промышленный катализ в лекциях. Катализ. Введение и основные понятия. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных катализаторов. Научные основы приготовления катализаторов. – М.: Калвис. – 2005. – Вып.1. – 133 с.

52. Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных катализаторов // Промышленный катализ в лекциях. – М.: Калвис. – 2005. – Вып.1. – С. 37-86.
53. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO_2 . I. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе // Кинетика и катализ. – 2005. – Т.46. – № 2. – С. 203-218.
54. Martin S.T., Lee A.T., Hoffmann M.R. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO_2 /UV process – increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons // Environ. Sci. Technol. – 1995. – V. 29. – P. 2567 - 2573.
55. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W.Y., Bahnemann D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 69-96.
56. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6. – № 11. – С. 52-56.
57. Воронцов А. В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеродсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана: автореф. дис. ...д-ра хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 35 с.
58. Pamu D., Krishna M. Ghanashyam, Raju, K.C. James, Bhatnagar, Anil K. Ambient temperature growth of nanocrystalline titanium dioxide thin films // Solid State Communications. – 2005. – V. 135. – P. 7-10.
59. Zywitzki O., Modes T., Sahm H., Frach P., Goedicke K., Glob D. Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 180-181. – P. 538-543.
60. Watanabe T., Fukayama S., Miyauchi M., Fujishima A., Hashimoto K., Photocatalytic activity and photoinduced wettability conversion of TiO_2 thin film

- prepared by sol-gel process on a soda-lime glass // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2000. – V. 19. – P. 71-76.
61. Wang Z., Helmersson U., Kall P.-O. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature // Thin Solid Films. – 2002. – V. 405. – № 1-2. – P. 50-54.
 62. Yu J., Zhao X., Zhao Q. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films // J. mater. Sci. Lett. – 2000. – V. 19. – P. 1015-1017.
 63. Parkin I. P., Clark R. J. H., Mills A., O'Neill S. A, Elliott N. Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2002. – V. 151. – № 1-3. – P. 171-179.
 64. Justicia I., Garcia G., Vazquez L., Santiso J., Ordejon P., Battiston G., Gerbasi R., Figueras A. Self-doped titanium oxide thin films for efficient visible light photocatalysis: An example: Nonylphenol photodegradation // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – V. 109. – № 1. – P. 52-56.
 65. Masahiko M., Teruyoshi W. Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Thin Solid Films. – 2005. – V. 489. – № 1-2. – P. 320-324.
 66. Gracia F., Holgado J. P., Caballero A., Gonzalez-Eliphe A. R. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of Mⁿ⁺-TiO₂ model thin film photocatalysts // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – № 45. – P. 17466-17476.
 67. Yang T.-S., Shiu C.-B., Wong M.-S. Structure and hydrophilicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation // Surf. Sci. 2004. – V. 548. – № 1-3. – P. 75-82.
 68. Takeuchi M., Tsujimaru K., Sakamoto K., Matsuoka M., Yamashita H., Anpo M. Effect of Pt loading on the photocatalytic reactivity of titanium oxide thin films prepared by ion engineering techniques // Res. Chem. Intermed. – 2003. – V. 29. – № 6. – P. 619-629.
 69. Leng Y.X., Chen J.Y., Zeng Z.M., Tian X.B., Yang P., Huang N., Zhou Z.R., Chu P.K. Properties of titanium oxide biomaterials synthesized by titanium

- plasma immersion ion implantation and reactive ion oxidation // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 377-378. – P. 573-577.
70. Leng Y.X., Huang N., Yang P., Chen J.Y., Sun H., Wang J., Wan G.J., Leng Y., Chu P.K. Influence of oxygen pressure on the properties and biocompatibility of titanium oxide fabricated by metal plasma ion implantation and deposition // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 420-421. – P. 408-413.
 71. Huang N., Chen J.Y., Luo J.M., Yi J., Lu R., Xiao J., Xue Z.N., Liu X.H. In vitro investigation of blood compatibility of Ti with oxide layers of rutile structure // *J. Biomater. Appl.* – 1994. – V.8. – P. 404-412.
 72. Bally A., Korobeinikova E. N., Schmid P. E., Levy F., Bussy F. Structural and electrical properties of Fe-doped TiO₂ thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1998. – V. 31. – P. 1149-1154.
 73. Sirghi L., Hatanaka Y. Hydrophilicity of amorphous TiO₂ ultra-thin films // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 530. – P. 323-327
 74. Wenjie Z., Ying L., Shenglong Z., Fuhui W. Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 182. – P. 192-198.
 75. Zhang W., Li Y., Zhu S., Wang F. Surface modification of TiO₂ film by iron doping using reactive magnetron sputtering // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V.373. – № 3. – P. 333-337.
 76. Ohno T., Sarakuwa K., Matsumura M. Direct observation of suppressed recombination of electron-hole pairs in the TiO₂ nanopowders with anatase-rutile interface: in-situ NEXAFS study under UV irradiation // *J. Phys. Chem.* – 2001. – V. 105. – P. 2417-2425.
 77. Sclafani A., Herrmann J. M. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic action // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 13655-13661.
 78. Rao M.V., Rajeshwar K., Verneker V.R. Photosynthetic production of H₂ and H₂O on semiconducting oxide grains in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 1980. – V. 84. – P. 1987-1991.

79. Heintz O., Robert D., Weber J.V. Comparison of the degradation of benzamide and acetic acid on different TiO₂ photocatalysts // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2000. – V. 135. – P. 77-80.
80. Guillard C., Disdier J., Herrmann J. M., Lechaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxication of water containing 4-chlorophenol // Catalysis Today. – 1999. – V. 54. – P. 217-228.
81. Zeman P., Takabayashi S. J. Self-cleaning and antifogging effects of TiO₂ films prepared by radio frequency magnetron sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2002. – V. 20. – № 2. – P. 388-393.
82. Шаповалов В.И. Плёнки оксида титана в задачах экологии: технология, состав, структура, свойства // Вакуумная техника и технология – 2007. – Т.17. – №3. – С. 233-256.
83. Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A. Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – V. 16. – P. 2335-2344.
84. Takahashi T., Nakabayashi H., Terasawa T., Masugata K. Atomic force microscopy observation of TiO₂ films deposited by dc reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2002. – V. 20. – № 4. – P. 1205-1209.
85. Zhang W., Li Y., Zhu S., Wang F. Surface modification of TiO₂ film by iron doping using reactive magnetron sputtering // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V.373. – № 3. – P. 333-337.
86. Bally A., Korobeinikova E. N., Schmid P. E., Levy F., Bussy F. Structural and electrical properties of Fe-doped thin films // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – V. 31. – P. 1149-1154.
87. Sirghi L., Hatanaka Y. Hydrophilicity of amorphous TiO₂ ultra - thin films // Surf. Sci. – 2003. – V. 530. – P. 323-327.
88. Mikula M., Ceppan M., Kindernay J., Buc D. Photoelectrochemical properties of TiO_x layers prepared by DC pulsed unbalanced reactive magnetron

- sputtering // Czechoslovak Journal of Physics A. – 1999. – V. 49. – № 3. – P. 393-403.
89. Chen S.F., Wang C.W. Effects of deposition temperature on the conduction mechanisms and reliability of radio frequency sputtered TiO₂ thin films // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2002. – V. 20. – № 1. – P. 263-270.
 90. Takahashi T., Nakabayashi H., Terasawa T. Atomic force microscopy observation of TiO₂ films deposited by dc reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2002. – V. 20. – P. 1205-1209.
 91. Kouya O. Characteristics and Applications of DLC films // NTN technical review. – 2009. – № 77 – P. 90-95.
 92. Gupta B.E. Synthesis, structure and properties of nanolayered DLC/DLC films. – Panjab University. – 2003. – 100 p.
 93. Hainsworth S.V., Uhure N.J. Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterization methods and applications // International Materials Reviews. – 2007. – V.52. – № 3. – P.153-174
 94. Соловьев А.А. Устройства со скрещенными электрическим и магнитным полями для нанесения тонкоплёночных покрытий на подложки большой площади: дис. к.т.н. – Томск, 2007. – 147 с.
 95. Lifhsitz Y. Diamond-like carbon – present status// Diamond and Related Materials. – 1999. – V.8. – P. 1659-1676.
 96. Jan M. Z. On graphite transformations at high temperature and pressure induced by absorption of the LHC beam // LHC Project Note 78. – Geneva: CERN. – 1997. – 15 p.
 97. Robertson J. Deposition mechanisms for promoting sp³ bonding in diamond-like carbon // Diamond and Related Materials. – 1993. – №2. – P. 984-989.
 98. Angus J.C., Jansen F. Dense “diamondlike” hydrocarbons as random covalent networks // J. Vac. Sci. Technol. – 1988. – № 6. – P. 1778-1782.
 99. Phillips J.C. Structure of amorphous (Ge, Si) 1-xY_x alloys // Physical Review Letters. – 1979. – № 42. – P. 1151-1154.

100. Thorpe M.F. Continuous deformations in random networks // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1983. – № 57. – P. 355-370.
101. Tamor A., Wu C.H. Graphitic network models of “diamondlike” carbon // Journal of Applied Physics. –1990. – V. 67. – P. 1007-1012.
102. Angus J.C. Diamond and Diamond-Like Films // Thin Solid Films. – 1992. – V. 216. – P. 173.
103. Grill A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon // Thin Solid Films. – 1999. –V. 355-356. – P. 189-193.
104. Установка ионно-плазменного осаждения покрытий «Яшма-5» // Инструкция по эксплуатации. – Томск. – 2009. – 30 с.
105. Ананьин П.С., Асаинов О.Х. и др. Плазменная установка для нанесения теплосберегающих покрытий // Известия Томского политехнического университета. –2004. – Т.307. – № 6. – С. 53-59.
106. ELCUT. Моделирование двумерных полей методом конечных элементов // Руководство пользователя. – Санкт-Петербург. – 2006. – 298 с.
107. Источник питания дуального магнетрона «MPS 1.5/9 АС» // Руководство по эксплуатации ИПС.341600.010 РЭ. – Томск. – 2008. – 24 с.
108. Федотко А. А. Кварцевый измеритель толщины плёнок «Микрон-5» // Руководство по эксплуатации. – Минск. – 2006. – 4 с.
109. Спектрофотометр СФ-2000 // Руководство пользователя. – Санкт-Петербург. – 2000. – 35 с.
110. Гроссе П. Свободные электроны в твёрдых телах. – М.: Мир. – 1982. – 270 с.
111. Российская национальная нанотехнологическая сеть: [сайт]. URL: <http://www.rusnanonet.ru/nns/39674/equip/?page=40663>
112. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В. Анализ статической схемы эллипсометрических измерений // Оптика и спектр. – 2004. –Т.97. – № 3. – С. 514-525.
113. Энциклопедический словарь нанотехнологий: [сайт]. URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/457>

114. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. –1992. – V.6-7. – P. 1564-1583.
115. Vickers indentation using CSM's Micro Scratch Tester // Company «Anton Paar»: [сайт]. URL: <http://www.csm-instruments.com/Vickers-indentation-using-CSMs-Micro-Scratch-Tester>
116. The Tribology principle // Company «Anton Paar»: [сайт]. URL: <http://www.csm-instruments.com/en/Tribometer>
117. Компания «NanoScanTechnology»: [сайт] URL: <http://www.nanoscantech.ru>
118. Юрьев Ю.Н. Юрьева А.В., Янин С.Н., Кривобоков В.П. Напыление пленок диоксида титана с помощью дуального магнетрона // Известия вузов. Физика. – 2007. – №9. – С. 483-486
119. Березнеев Д. В. , Березнеева Е. В. , Евтеева Н. А. , Шулепов И. А. , Чернов И. П., Юрьев Ю.Н. Свойства нанесенного магнетронным распылением TiO_2 покрытия на поверхность циркониевого сплава // Известия вузов. Физика. – 2011 – Т. 54 – №. 11/2 – С. 186-189
120. Березнеев Д.В., Березнеева Е.В., Шулепов И.А., Иванова С.В., Чернов И.П., Юрьев Ю.Н. Структура и свойства TiO_2 покрытий на циркониевый сплав // Известия вузов. Физика.– 2012 – Т. 55 – №. 11/2 – С. 260-265
121. Takamura K., Abe Y., Sasaki K. Influence of oxygen flow ratio on the oxidation of Ti target and the formation process of TiO_2 films by reactive sputtering // Vacuum. – 2004. – V. 74. – P. 397-401.
122. Будянский М.Я., Сейдман Л.А. Получение сверхпроводящих плёнок нитрида ниобия // Электронная промышленность. – 1992. – № 2. – С. 21-24.
123. Sidelyov D. V., Yurjev Y. N. The Deposition thin Films of Dioxide Titanium by Means of Dual Magnetron Sputtering // Известия вузов. Физика. – 2012 – Т. 55 – №. 12/3. – С. 133-137

124. Сиделёв Д. В. , Юрьев Ю. Н. Оптимальные режимы работы дуальных магнетронов для осаждения тонких пленок TiO_2 // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – №. 10/1. – С. 22-24
125. Martinez A.I., Acosta D.R., Lopez A.A., Magana C.R. Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. –V. 228. – № 1-2. – P.183-188.
126. Zeman P., Takabayashi S. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO_2 films sputtered on unheated substrate// Surface and Coatings Technology. – 2002. –V.153. – P. 93-99.
127. Сиделёв Д. В. , Юрьев Ю. Н. , Кокова Д. А. , Пенкова Д. А. Осаждение пленок диоксида титана с помощью дуального магнетрона: оптические и фотокаталитические свойства // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 10/3. – С. 264-268
128. Сиделёв Д.В., Юрьев Ю.Н. Влияние конфигурации магнитного поля дуальной МРС на свойства тонких пленок диоксида титана // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57.– №. 3/3. – С. 248-252
129. Sidelyov D. V., Yurjev Y. N. The Reactive Deposition of TiO_x Thin Films // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 748-752
130. Miyazaki M., Ando E. Durability improvement of Ag-based low-emissivity coatings // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – V.178. – P. 245-249.
131. Gläser H. J. History of the development and industrial production of low thermal emissivity coatings for high heat insulating glass units // Applied Optics. – 2008. – V. 47. – № 13. – P. 193-199.
132. Kriltz U. Coated article with tin oxide, silicon nitride and/or zinc oxide under IR reflection layer and corresponding method: United State Patent № 7087309; заявл. 08.04.2004; опубл. 08.08.2006.
133. Martín-Palma R.J., Vázquez L., Martínez-Duart J.M. Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows: optical and structural properties // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – V. 53. – № 1-2. – P. 55-66.

134. Saidur R., Hasan M. M., Haseeb A. S. M. A., Masjuki H. H. Energy-efficient optical coatings for flat glass // *Journal of Applied Science*. – 2008. – V. 8. – № 10. – P. 1883-1890.
135. Суханов А. Б., Чудинов Б. М. Низкоэмиссионное покрытие, нанесенное на прозрачную подложку: патент № 2190692 Рос. Федерация РФ; заявл. 03.03.2001; опубл. 10.10.2002.
136. Hartig K.W. et al. High performance, durable, low-E glass: United State Patent № 5.344.718; заявл. 30.04.1992; опубл. 06.09.1994.
137. Асаинов О. Х., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Пащенко О. В. Плазменные низкоэмиссионные покрытия для теплоизоляции зданий и сооружений // *Известия вузов. Физика*. – 2007. – Т. 50. – № 10/3. – С. 72-78.
138. Асаинов О.Х., Баинов Д.Д., Кривобоков В.П., Пащенко О.В. Юдаков С.В. Низкоэмиссионные и терморегулирующие покрытия на основе тонких слоев серебра // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55. – № 11/2. – С. 241-246.
139. Юрьев Ю.Н., Сиделев Д.В., Кривобоков В.П. Оптические свойства тонких пленок диоксида титана // *Известия вузов. Физика*. – 2013 – Т.56 – №4/2 – С.350-354.
140. Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. – London: Plenum, 1974. – 441 p.
141. Mardare D., Tasca M., Delibas M., Rusu G.I. On the Structural Properties and Optical Transmittance of TiO₂ R.F. Sputtered Thin Films // *Applied Surface Science*. – 2000. – V. – 156. – P. 200-206.
142. Юрьев Ю. Н., Сиделёв Д. В., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П. Магнетронное осаждение просветляющих слоев в низкоэмиссионном покрытии типа TiO₂–Cu–TiO₂ // *Известия вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56 – №. 11/3. – С. 26-29
143. Захаров А. Н., Ковшаров Н. Ф., Оскомов К. В., Работкин С. В., Соловьев А. А., Сочугов Н. С. Свойства низкоэмиссионных покрытий на основе Ag и Cu, нанесенных на полимерную плёнку методом

- магнетронного распыления // Перспективные материалы. – 2012. – № 2. – С. 62 – 70.
144. Сейдман Л.А. Получение плёнок нитрида кремния реактивным распылением на постоянном токе // Электронная промышленность. – 1984. – № 4. – С. 21-24.
 145. Ravi S., Silva P., Milne W.I. Nanocrystallites in a tetrahedral amorphous carbon films // Appl. Phys. Lett. – V.69. – № 4. – P. 491-494.
 146. Kundu S.N., Basu M., Chattopadhyay K.K., Maity A.B., Chaudhuri S., Pal A.K. Optical properties of mixed phase a-C/diamond films deposited by dc magnetron sputtering of vitreous carbon target // Vacuum. – 1997. – V.48. – № 5. – P. 435-441.
 147. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. – 2002. – V37. – P. 129-281.
 148. Беляев В.С. Алмазоподобные покрытия // Научно-технический журнал «Нефть. Газ. Новации». – 2010. – № 6. С. 74-76
 149. Amato F., Buršíková V., Janča J., Pea-Méndez and E.M., Havel J. Diamond like carbon (DLC) chemical vapor deposition technology: characterization of DLC nano-layers and artificial neural networks for process modelling // Proc. of the 12th Trends in Nanotechnology International Conference, Tenerife, Spain. – 2011.
 150. Ключ Н.И., Литовченко В.Г., Лукьянов А.Н. Влияние условий осаждения на просветляющие свойства алмазоподобных углеродных плёнок для солнечных элементов на основе кремния // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – № 5. – С. 122-126.
 151. Kumar S., Dixit P.N., Sarangi D., Bhattacharyya R. Diamond-like carbon films grown by very high frequency (100 MHz) plasma enhanced chemical vapor deposition technique // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V.69. – P. 49-51.
 152. Aisenberg S., Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon // J. Appl. Phys. – 1971. – V.42. – № 7. – P. 2953-2958.

153. Angus J. C., Koidl P., Domitz S. Plasma Deposited Thin Films. – Boca Raton, FL: JRC Press. – 1986. – 107 p.
154. Kaufmann H. R. Technology of ion beam sources used in sputtering // J. Vac. Sci. Technol. –1978. – V.272. –№ 15. – P. 272-276.
155. Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьёв А.А. Плазменные покрытия (методы осаждения и оборудование). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2008. – 140 с.
156. Laser-Ablation Technique // Helsinki University of Technology: [сайт]. URL: <http://tfy.tkk.fi/aes/AES/projects/prlaser/ablation.htm>
157. Khalid Alamgir M., Zaka Ansar M., Arif S., Arif M. Deposition of Diamond like Carbon Thin Film by Pulse Laser Deposition for Surgical Instruments // World Applied Sciences Journal. –2014. – V. 32. – P. 1110-1114.
158. Mayo R. M., Newman J. W., Sharma A., Yamagata Y., Narayana J. Plasma and DLC film characteristics from pulsed laser ablation of single crystal graphite and amorphous carbon: a comparative study employing electrostatic probe measurements [Электронный ресурс] // MRS Proceedings. – 2000. – V. 617. – Режим доступа:http://journals.cambridge.org/article_S1946427400192814
159. Monteiro O. R., Delplancke-Ogletree M. P. Vacuum arc deposited DLC based coatings // Emerging Applications of Vacuum-Arc-Produced Plasma, Ion and Electron Beams NATO Science Series. – 2002. – V. 88. – P. 197-203.
160. Zhang S., Bui X.L., Fu Y. Magnetron sputtered hard a-C coatings of very high toughness // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 167. – P. 137-142.
161. Rubio-Roy M., Corbella C., Garcia-Céspedes J., Polo M.C., Pascual E., Andújar J.L., Bertran E. Diamond like carbon films deposited from graphite target by asymmetric bipolar pulsed-DC magnetron sputtering // Diamond and Related Materials. – 2007. – V. 16. – P. 1286-1290.
162. Xiang Y., Cheng-biao W., Yang L., De-yang Y., Zhi-qiang F. Cr-doped DLC films in three mid-frequency dual-magnetron power modes // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – P. 6765-6769.

163. Daia H.Y., Wanga Y.Q., Cheng X.R., Zhan C.Y., Huang N.K. Characterization and properties of amorphous carbon coatings prepared by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering at different substrate bias // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 5462-5466.
164. Yang B., Huang Z.H., Liu C.S., Zeng Z.Y., Fan X.J., Fu D.J. Characterization and properties of Ti-containing amorphous carbon nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200. – P. 5812-5818.
165. Oliveira R. M., Hoshida L., Ueda M., Baba K. Influence of high frequency and moderate energy pulses on DLC deposition onto metallic substrates by magnetron sputtering technique // *Brazilian Journal of Physics*. – 2009. – V. 39. – № 2. – P. 331-336.
166. Schwan J., Ulrich S., Roth H., Ehrhardt H. Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – P. 1416-1422.
167. Chii-Ruey Lin, Chun-Hsi Su, Chien-Kuo Chang, Da-Hua Wei. Deposition of Diamond-like Carbon Films and Metal-DLC thin films on PCBN Substrates by RF Magnetron Sputtering Method // *Proc. of the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2009)*, Suntec, Singapore. – 2009.
168. Оскомов К.В., Соловьев А.А., Работкин С.В. Твёрдые углеродные покрытия, наносимые методом импульсного сильноточного магнетронного распыления // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 84. – № 12. – С. 73-76.
169. Sarakinos K, Braun A., Zilkens C., Mraz S., Schneider J. M., Zoubos H. Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond like carbon films // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V. 206. – № 10. – P. 2706-2710.
170. ГОСТ Р 54176-2010. Стекло с низкоэмиссионным мягким покрытием. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 21 с.

171. Yurjev Y. N., Korzhenko D. V., Yurjeva A. V., Stepanova O. M. Deposition of Diamond-like Carbon Films from the Magnetron Discharge Plasma // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST - 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18-21, 2012. - Tomsk: TPU Press, 2012 - Vol. 1 - p. 384-387
172. Yurjev Y. N., Zaytsev D. A., Sidelyov D. V., Tupikova O. S. Effect of Magnetic Field Configuration of Dual Magnetron on Carbon Based Films Properties // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 721-725
173. Юрьев Ю. Н., Зайцев Д. А., Сиделёв Д. В., Корнева О. С. Осаждение DLC покрытий из плазмы магнетронного разряда // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 10/3. – С. 327-331

Приложение А
Акт внедрения дуальных MPC

ARGOR-ALJBA

Superior coating

ACCEPTANCE CERTIFICATE

21 декабря 2015 г.

Настоящим сертификатом подтверждаем, что в период с 2010 по 2015 годы Юрьевым Юрием были разработаны дуальные магнетронные распылительные системы для осаждения углеродных покрытий. Разработанное оборудование успешно используется на нашем предприятии в настоящее время.

Технический директор



Уханов С.И.