

УДК 538.9

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТЕХИОМЕТРИЮ
ПОКРЫТИЙ ОКСИДА МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Е.Д. Воронина

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: edv2@tpu.ru

**THE INFLUENCE OF MAGNETRON DEPOSITION PARAMETERS ON THE STOICHIOMETRY
OF COPPER OXIDE COATINGS OBTAINED USING A METALLIC MODE**

E.D. Voronina

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: edv2@tpu.ru

Abstract. *CuO_x coatings were obtained by magnetron deposition using a metallic mode by changing an oxygen flow rate, target power density and rotation rate of planetary substrate-holder. It is shown the possibility of controlling the elemental and phase compositions of the CuO_x coatings by changing operation parameters.*

Введение. Значительный интерес к покрытиям на основе CuO_x связан с их потенциальным применением во многих технологических областях. Известно, что плёнки соединений CuO_x являются полупроводниками p-типа и, следовательно, применяются как для создания p-n диодов [1], так и в качестве фотокатализаторов [2] и материалов магнитных носителей информации [3]. Применение данных покрытий напрямую зависит от требуемых функциональных свойств, которые в свою очередь определяются элементным и фазовым составом покрытий [4]. Следовательно, при нанесении CuO_x покрытий появляется необходимость строгого соблюдения их стехиометрии. Широко используемым методом получения покрытий с заданной стехиометрией является магнетронное реактивное распыление, в основе которого заложен процесс распыления металлической мишени в присутствии не только инертного, но и реакционного газов. Выбор метода обусловлен высокими скоростями осаждения покрытий и широким спектром параметров управления. Однако, для процесса реактивного магнетронного распыления характерно формирование кривой гистерезиса, согласно которой параметры системы (давление, напряжение разряда и т.д.) могут изменяться в зависимости от потока реакционного газа в рабочую камеру. Так при низких потоках кислорода весь реакционноспособный газ в основном хемосорбируется с осаждаемым материалом на стенках камеры и подложки (металлический режим распыления), затем, при увеличении потока кислорода, наблюдается переход к состоянию, характеризующемуся образованием плёнки соединения на поверхности мишени (реактивный режим распыления). Наиболее предпочтительным для нанесения покрытий является область металлического режима, распыление мишени в которой предотвращает её окисление, что позволяет достичь более высоких значений скоростей осаждения покрытий. Для реализации металлического режима осаждения

CuO_x покрытий предложено пространственно разделить подачу инертного (аргон) и реактивного (кислород) газов в рабочую камеру. Также для увеличения эффективности взаимодействия кислорода с подложкой в процессе осаждения применяется дополнительный высокочастотный (ВЧ) источник плазмы с индуктивной связью, который диссоциирует и ионизирует молекулярный кислород [5]. Для нанесения покрытий методом магнетронного реактивного распыления в металлическом режиме слабо изучены зависимости между параметрами процесса осаждения и структурно-фазовым состоянием покрытий, определяющим их функциональные свойства. К параметрам процесса магнетронного реактивного распыления относят поток кислорода, плотность мощности разряда, поступающую на распыляемую мишень, скорость планетарного вращения, температуру подложки и т.д.

В промышленных установках изменение элементного и фазового состава покрытий CuO_x реализуется преимущественно при регулировании величины потока кислорода, плотности мощности мишени и скорости планетарного вращения подложки, следовательно, цель данной работы заключается в получении данных о влиянии этих параметров на элементный и фазовый состав покрытий CuO_x , полученных методом магнетронного реактивного распыления в металлическом режиме при использовании ВЧ источника плазмы с индуктивной связью.

Экспериментальная часть. В работе были проведены 3 серии экспериментов, в результате которых были получены данные о фазовом и элементном составе CuO_x покрытий. В первой серии экспериментов покрытия CuO_x наносились методом магнетронного распыления в металлическом режиме при различных величинах потока кислорода (10, 20, 30 и 40 $\text{см}^3/\text{мин}$), во второй серии - путём изменения плотности мощности разряда (39,3; 35,4; 25,6 и 15,7 $\text{Вт}/\text{см}^2$) и в третьей - изменением скорости планетарного вращения подложки (0,63; 1,25; 2,5 и 5,0 $\text{об}/\text{мин}$). В качестве подложек использовалась полированная сталь 08х18н10т ($20 \times 20 \times 1 \text{ мм}^3$) и кремний. Неизменными параметрами оставались поток аргона в камеру (30 $\text{см}^3/\text{мин}$), потенциал отрицательного смещения подложки, равный -70 В, и мощность ВЧ источника, равная 1,25 кВт.

Результаты. Полученные результаты представлены в виде диаграмм, отображающих содержание элементов в покрытиях CuO_x при различных параметрах их нанесения методом магнетронного распыления в металлическом режиме (рис. 1).

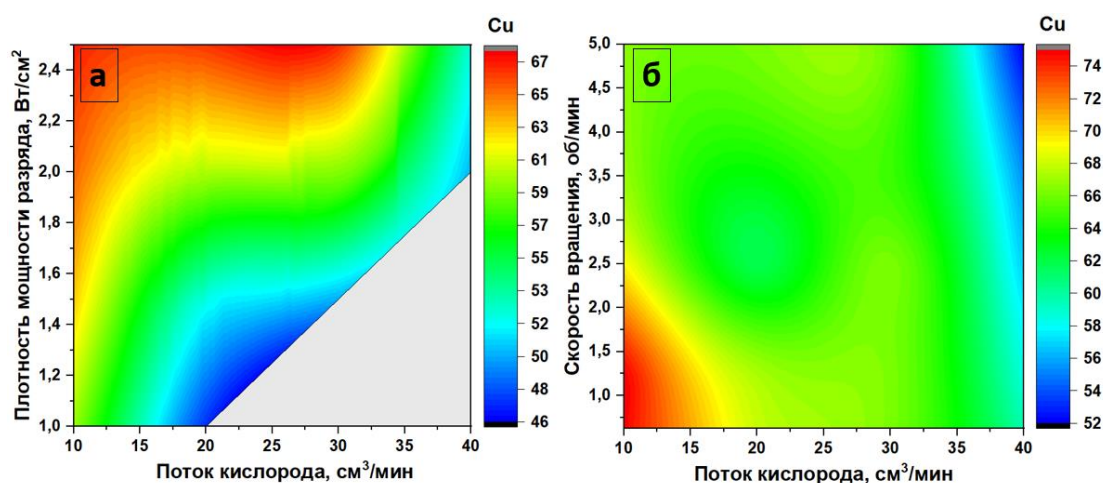


Рис. 1. Диаграмма содержания Cu (ат. %) в покрытиях CuO_x в зависимости от плотности мощности разряда и потока кислорода (а), от скорости планетарного вращения и потока кислорода (б)

На рис. 1(а) наблюдается градиент содержания Cu в покрытиях, направленный по диагонали от максимальной плотности мощности разряда в сторону увеличения потока кислорода. Максимальное атомарное содержание меди в покрытиях зафиксировано в области диаграммы, соответствующей высоким значениям плотности мощности мишени (35 Вт/см^2 и выше) и минимальным значениям потока кислорода ($10 \text{ см}^3/\text{мин}$). Согласно рентгеноструктурному анализу покрытий, полученных при изменении плотности мощности мишени и потоке кислорода, возможно формирование как однофазных Cu_2O (JCPDS Card #77-199) и CuO (JCPDS Card #89-2531) покрытий, так и покрытий со смесью фаз. Формирование определенной фазы материала покрытия зависит от потоков Cu и O, направленных к подложке. Из рис. 1 (б) видно, что при малых потоках кислорода и скоростях планетарного вращения подложки наблюдается область максимального атомарного содержания Cu, возникновение которой обусловлено увеличением времени прохождения подложки вблизи распыляемой мишени, т.е. когда металлический поток материал максимален за 1 оборот планетарного вращения. Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных в данной области диаграммы показал наличие фаз Cu_2O , Cu (JCPDS Card #69-9026) и CuO .

Закключение. В результате проведенных исследований была выявлены закономерности регулирования элементного и фазового состава покрытий CuO_x при изменении величины потока кислорода, плотности мощности разряда и скорости планетарного вращения подложки.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-29-01173.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venkateswari, P., Thirunavukkarasu, P., Ramamurthy, M., Balaji, M., & Chandrasekaran, J. (2017). Optimization and characterization of CuO thin films for P–N junction diode application by JNSP technique. Optik, no 140, pp. 476-484.
2. Sahu K., Choudhary, S., & Mohapatra, S. (2020). Fabrication of Au-CuO hybrid plasmonic nanostructured thin films with enhanced photocatalytic activity. Materials Research Bulletin, 123, pp. 110707.
3. Dar, M. A., Ahsanulhaq, Q., Kim, Y. S., Sohn, J. M., Kim, W. B., & Shin, H. S. (2009). Versatile synthesis of rectangular shaped nanoball-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism. Applied Surface Science, 255(12), pp. 6279-6284.
4. Balık, M., Bulut, V., & Erdogan, I. Y. (2019). Optical, structural and phase transition properties of Cu_2O , CuO and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$: Their photoelectrochemical sensor applications. International Journal of Hydrogen Energy, 44(34), pp. 18744-18755.
5. Patent Berlin E.V., Grigoryev V.J. (2017). Plasma generator. US 9,704,691