
ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 541.138/546.56-121:539.2

К. К. КАДЫРЖАНОВ, А. Л. КОЗЛОВСКИЙ

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ TiO₂

Методом магнетронного напыления были получены наноструктурные пленки на основе TiO₂ заданной толщины, элементным и фазовым составом, близким к стехиометрическому. Установлено, что снижение концентрации кислорода в структуре пленок приводит к увеличению прочностных свойств и твердости пленок. В свою очередь увеличение толщины покрытий приводит к формированию выделенного текстурного направления роста зерен, в результате которого наблюдается увеличение шероховатости и волнистости пленок. Анализ полученных зависимостей изменения твердости и прочности показал, что увеличение толщины покрытий приводит к увеличению твердости и прочности, что обусловлено изменением фазового состава и изменением кристаллической структуры.

Ключевые слова: тонкие пленки, магнетронное напыление, дефекты кристаллической структуры, защитные покрытия.

Магнетронды тозаңдандыру әдісімен берілген қалыңдықтағы TiO₂ негізіндегі стехиометрге жақын элементтік және фазалық құрамды наноқұрылымдық пленкалар алынған. Қабыршақтардың құрылымында оттегінің концентрациясының төмендеуі қабықтың беріктігі мен қаттылығын жоғарылатуына әкеп соқтырады. Өз кезегінде, қаптамалардың қалыңдығының ұлғаюы дәллінің өсуінің таңдалған текстуралық бағытын қалыптастыруға әкеледі, нәтижесінде қабыршақтардың кедір-бұдырлығы мен толқындылығы байқалады. Қаттылық пен беріктігіндегі өзгерістердің алынған тәуелділіктерін талдау жабындылардың қалыңдығының артуы фазалық құрамның өзгеруіне және кристалдық құрылымның өзгеруіне байланысты қаттылық пен беріктіктің артуына алып келетіндігін көрсетті.

Түйін сөздер: жұқа қабыршақтар, магнетронды тозаңдандыру, кристаллдық құрылымның ақаулары, қорғаныш жабындар.

Nanostructured films based on TiO₂ of a given thickness, elemental and phase composition close to stoichiometric were obtained by the method of magnetron sputtering. It is established that a decrease in the oxygen concentration in the structure of films leads to an increase in the strength properties and hardness of the films. In turn, an increase in the thickness of coatings leads to the formation of a selected textural direction of grain growth, as a result of which an increase in the roughness and waviness of the films is observed. Analysis of the obtained dependences of changes in hardness and strength showed that an increase in the thickness of coatings leads to an increase in hardness and strength, which is caused by a change in the phase composition and a change in the crystal structure.

Key words: thin films, magnetron sputtering, defects of crystal structure, protective coatings.

В последнее время ведутся интенсивные исследования по созданию таких твердофазных материалов, в частности, оксидов переходных металлов, которые характеризуются широким спектром физико-химических свойств, благодаря чему находят применение во многих технологических процессах. Тем не менее, чистые, оксидные материалы характеризуются сравнительно низким уровнем некоторых свойств и труднорегулируемой микроструктурой. Для активирования исходных реагентов и достижения требуемых характеристик (плотности, прозрачности, прочности, термостойкости) при синтезе таких материалов широко используется введение в них микродобавок [1-6]. В качестве таковых наиболее широко используется диоксид титана, обладающий химической устойчивостью, прекрасными оптическими свойствами, которые являются необходимыми требованиями к композиционным материалам и покрытиям. Это ценное сырьё в производстве пигментов лакокрасочной промышленности и наполнителей композиционных полимерных материалов, диэлектрической керамики и керамических плёнок [7-10]. Кроме того, пленки на основе TiO_2 могут быть рассмотрены в качестве материалов покрытий для космических аппаратов и другой техники, подвергающейся воздействию облучения электронами и ионами [11-15]. Таким образом, пленки на основе оксида титана могут широко применяться в современном материаловедении, благодаря своим замечательным свойствам и возможностью их модификации.

Экспериментальная часть. Оксид титана относится к группе металлооксидных соединений, обладающих большой шириной запрещенной зоны и высокой диэлектрической проницаемостью. Наноструктурные пленки на основе оксида титана получали методом высокочастотного магнетронного напыления на стандартной установке Auto 500 производства Edwards; частота генератора 13.56 МГц. Пленки наносили путем распыления мишени из оксида титана производства K. Lesker (США); диаметр мишени 4 см, толщина 0.6 см; расстояние мишень–подложка равнялось 6 см. В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (45%) и кислорода (55%). Мощность разряда составляла примерно 240 Вт, давление рабочего газа – $6 \cdot 10^{-3}$ мбар. Время напыления -2 минуты на один слой. При указанном времени напыления толщина пленок примерно равнялась 20-25 нм. Для исследований была подготовлена партия образцов разной толщины: 220, 260, 620 и 740 нм.

Изучение влияния толщины пленок на изменение структурных характеристик было проведено с применением метода рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$. Условия съемки рентгеновских дифрактограмм: Voltage – 20 kV, Current – 5 mA, $2\theta = 40 - 80^\circ$. Максимальная глубина проникновения рентгеновских лучей при таких условиях съемки составляет не более 0.5 мкм для оксида титана.

Результаты и обсуждение. Для оценки степени шероховатости и волнистости, а также изменения морфологии поверхности был применен метод атомно-силовой микроскопии. Результаты 3D – изображений, выполненных с помощью метода АСМ, представлены на рисунке 1.

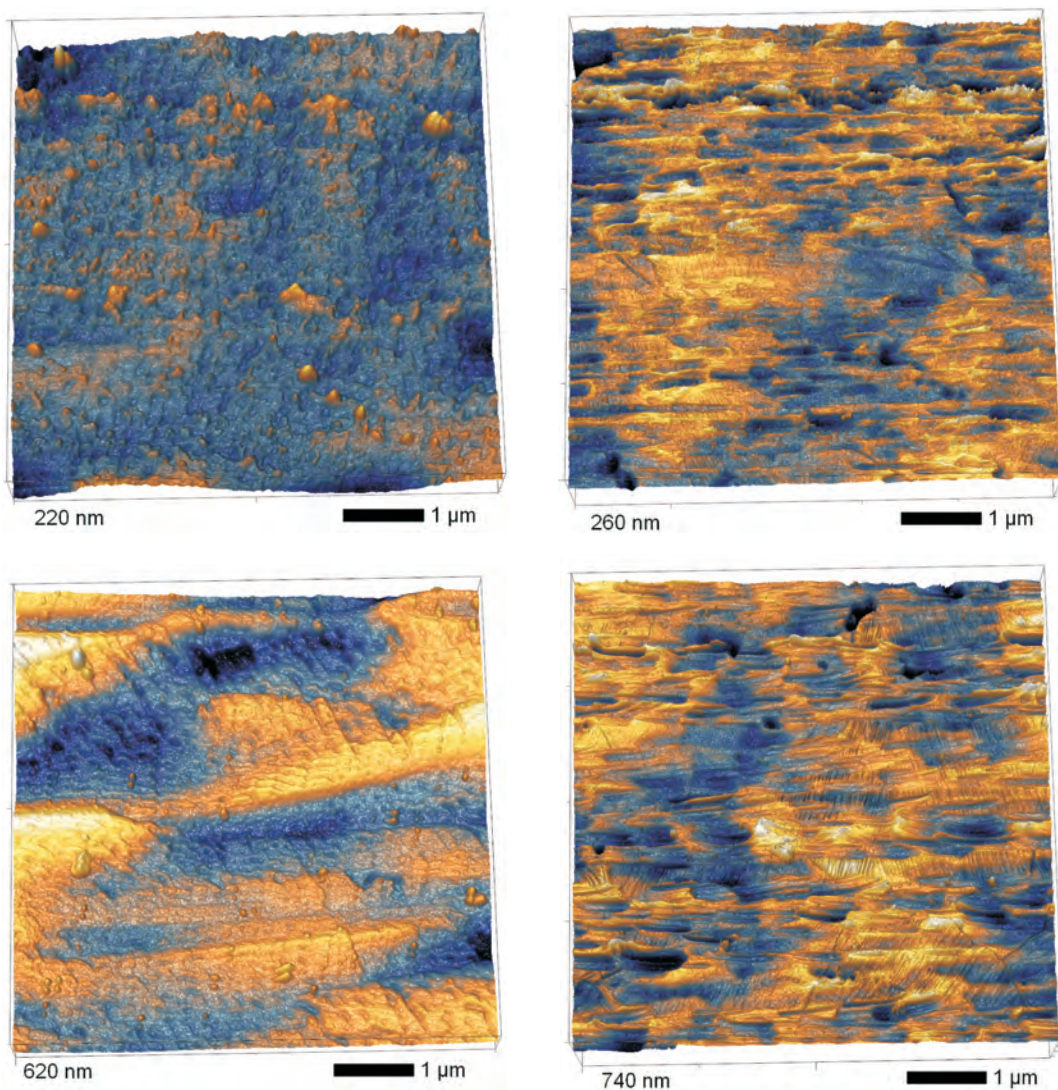


Рисунок 1 – АСМ изображения поверхности исследуемых образцов

Как видно из представленных данных, при толщине пленок 220 нм поверхность пленок представляет собой однородное покрытие с небольшими хиллоками, наличие которых обусловлено процессами напыления и кристаллизацией оксидных наночастиц в процессе напыления. Увеличение толщины напыления приводит к изменению морфологии поверхности и проявлению текстурирования покрытия. При этом для пленок толщиной 740 нм наблюдается появление больших конгломератов, наличие которых может быть обусловлено неравномерным ростом и процессами обратного распыления и перекристаллизации. На основе данных, полученных методом АСМ, были получены характеристики морфологии поверхности (шероховатость и волнистость), результаты изменения которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные изменения характеристик морфологии поверхности TiO_2 пленок.

Характеристики	220 нм	260 нм	620 нм	740 нм
Средняя шероховатость, нм	0.85	0.94	1.52	1.89
Среднеквадратичная шероховатость, нм	1.11	1.21	2.12	3.06
Средняя волнистость, нм	5.98	6.71	8.98	9.13
Среднеквадратичная волнистость, нм	7.27	7.79	8.29	9.51
Максимальная высота профиля, нм	35.09	39.55	41.31	48.35

Как видно из представленных данных в таблице 1, увеличение толщины пленок приводит к увеличению волнистости и шероховатости пленок. Изменение структуры морфологии поверхности пленок оказывает существенное влияние на прочностные характеристики и твердость покрытий. Твердость по Викерсу напыленных покрытий определялась с применением формулы (1):

$$HV = 0.18544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

где P – сила (Н), d – длина длинной диагонали отпечатка, оставленного индентером (мм).

Оценка влияния толщины покрытия на прочностные свойства кристаллической структуры была проведена с применением модифицированного критерия Гриффитса. На рисунке 2 представлены данные изменения твердости и прочности наноструктурных пленок TiO_2 .

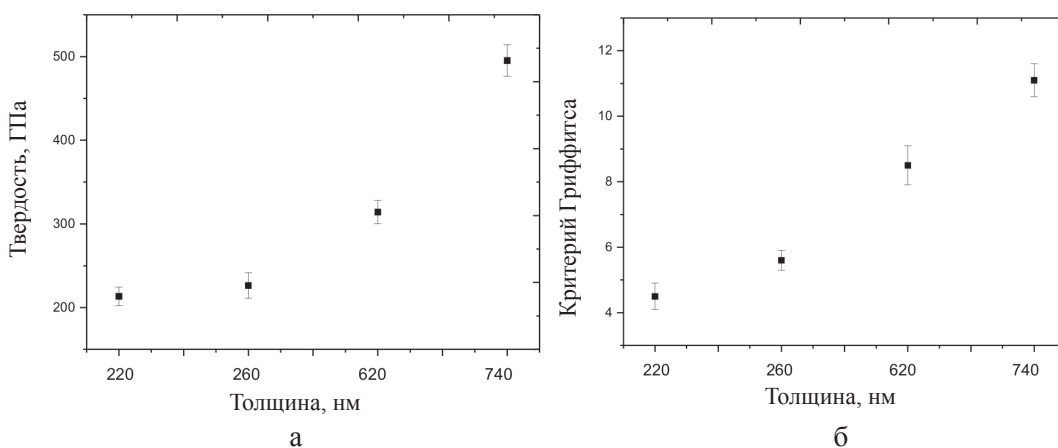


Рисунок 2 – а) график зависимости изменения твердости от толщины пленок TiO_2 ; б) график зависимости изменения критерия Гриффитса от толщины пленок TiO_2

Анализ полученных зависимостей изменения твердости и прочности показал, что увеличение толщины покрытий приводит к увеличению твердости и прочности, что

обусловлено изменением фазового состава и изменением кристаллической структуры. Также увеличение прочности и твердости может быть обусловлено изменением концентрации кислорода в структуре пленок, что приводит к изменению фазового состава.

Одной из важных характеристик полученных наноструктур является изучение процесса кристаллогенезиса, а также изменение структурных характеристик в процессе синтеза наноструктурных пленок TiO_2 . На рисунке 3 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов.

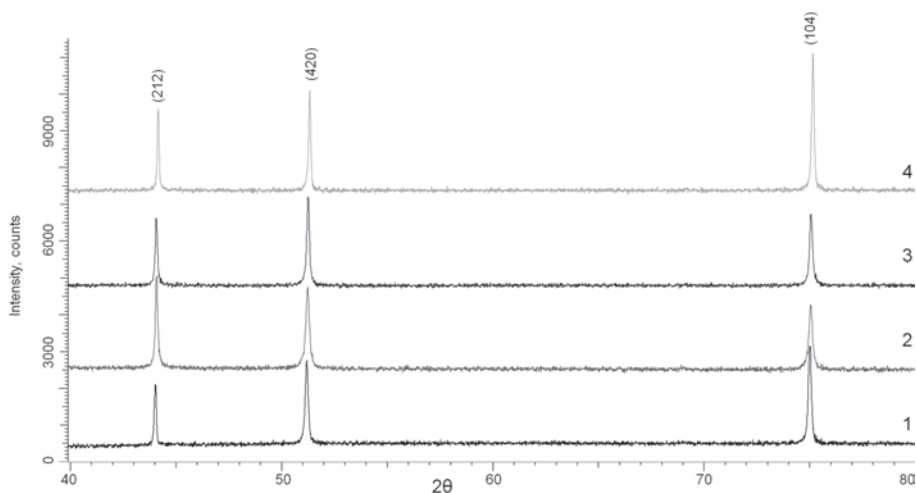


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов:
1) – 220 нм; 2) – 260 нм; 3) – 620 нм; 4) – 740 нм

Как видно из представленных данных, синтезированные наноструктурные пленки представляют собой поликристаллические структуры с высокой степенью кристалличности и текстурирования. При этом увеличение толщины покрытия приводит к изменению текстурированности образцов с направления текстурной плоскости (420) в направлении (104). Анализ дифракционных пиков позволил установить, что исследуемые образцы представляют собой пленки с фазой TiO_2 , характерной для брукита с орторомбического типа кристаллической решеткой пространственной сингонии $\text{Pbca}(61)$. В таблице 2 представлены данные изменения основных кристаллографических характеристик, а также плотности пленок.

Таблица 2 – Данные изменения кристаллографических характеристик

№	Фаза	Тип структуры	Пространственная группа	Параметр ячейки, Å	Плотность, г/см ³
1	2	3	4	5	6
220 нм	TiO_2 – Brookite	Orthorhombic	$\text{Pbca}(61)$	$a = 9.20458,$ $b = 5.63089,$ $c = 5.10917$	3.981

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6
260 нм				a = 9.20667, b = 5.63089, c = 5.10876	4.001
620 нм				a = 9.20248, b = 5.63074, c = 5.10192	4.013
740 нм				a = 9.20180, b = 5.63024, c = 5.10088	4.061

Как видно из представленных данных, в результате синтеза и увеличения толщины наноструктурных пленок наблюдается снижение параметров кристаллической решетки, что обусловлено упорядочением структуры. При этом изменение параметров кристаллической решетки приводит к изменению объема решетки и, следовательно, плотности покрытия. Плотность рассчитывалась с помощью формулы (2):

$$P = \frac{1.6602 \sum AZ}{V_o}, \quad (2)$$

где V_o – объем элементарной ячейки, Z – число атомов в кристаллической ячейке, A – атомный вес. Снижение параметров кристаллической решетки и изменение межплоскостных расстояний приводит к снижению деформации и искажению кристаллической решетки, что оказывает существенное влияние на плотность пленок. Увеличение толщины пленок, приводящее к снижению аморфных включений и появлению текстуры, приводит к увеличению плотности и повышению прочностных свойств. Увеличение толщины пленок приводит к укрупнению кристаллитов, которое обусловлено процессами кристаллизации и нуклеации в процессе напыления, при этом увеличение толщины слоев выше 700 нм приводит к резкому увеличению размера кристаллитов. Изменение размеров кристаллитов, а также снижению искажений в решетке и увеличению плотности приводит к снижению концентрации дислокаций в структуре и, следовательно, к уменьшению количества дефектов.

Заключение. Методом магнетронного напыления были получены наноструктурные пленки на основе TiO_2 заданной толщины, элементным и фазовым составом, близким к стехиометрическому. С помощью рентгеноструктурного анализа было определено, что синтезированные наноструктурные пленки представляют собой поликристаллические структуры с высокой степенью кристалличности и текстурирования. При этом увеличение толщины покрытия приводит к изменению текстурированности образцов с направления текстурной плоскости (420) в направлении (104). Анализ дифракционных пиков позволил установить, что исследуемые образцы представляют собой пленки с фазой TiO_2 , характерной для брукита с орторомбического типа кристаллической решеткой пространственной сингонии $Pbca(61)$. Увеличение толщины пленок приводит к укрупнению кристаллитов, которое обусловлено про-

цессами кристаллизации и нуклеации в процессе напыления, при этом увеличение толщины слоев выше 700 нм приводит к резкому увеличению размера кристаллитов. Изменение размеров кристаллитов, а также снижение искажений в решетке и увеличению плотности приводит к снижению концентрации дислокаций в структуре и, следовательно, к уменьшению количества дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Tian Y., Tatsuma T. //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127. – №. 20. – P. 7632-7637.
- 2 Subramanian V., Wolf E., Kamat P. V. //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105. – №. 46. – P. 11439-11446.
- 3 Moslah C. et al. // Nanostructured Materials for the Detection of CBRN. – 2018. – P. 71.
- 4 Nagpure S. et al. // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol. 28. – №. 37. – P. 1801849.
- 5 Nebi M., Peker D., Temel S. // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2018. – Vol. 1935. – №. 1. – P. 150004.
- 6 Li K. et al. // Chemistry–A European Journal. – 2018. – Vol. 24. – №. 1. – P. 89-92.
- 7 Alhasan S. F. H. et al. // MRS Advances. – 2018. – Vol. 3. – №. 5. – P. 255-260.
- 8 Garlisi C. et al. // Meeting Abstracts. – The Electrochemical Society, 2018. – №. 31. – P. 1876-1876.
- 9 Odling G. et al. // ChemCatChem. – 2018. – Vol. 10. – №. 1. – P. 234-243.
- 10 Blanco E. et al. // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 736-748.
- 11 Liu J. et al. //Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5. – №. 5. – P. 13846-13854.
- 12 Sanabria Arenas B. E. et al. //Materials. – 2018. – Vol. 11. – №. 4. – P. 488.
- 13 Xu F. et al. // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53. – №. 4. – P. 2638-2647.
- 14 Lai M., Yong H. // International Journal for Innovation Education and Research. – 2018. – Vol. 6. – №. 3. – P. 07-16.
- 15 Shim J. H., Bae I. T., Cho J. // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Vol. 101. – №. 1. – P. 50-60.