

Study of the composition and structure of titanium dioxide based coatings deposited by the method of reactive magnetic sputtering

E. S. Kiselyova[†], V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov, E. V. Pozdeeva, V. Zeylun

[†]Kellymod53@mail.ru

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, 634050, Tomsk, Russia

The present paper is aimed to study the structure and chemical composition of titanium dioxide films deposited in various regimes of reactive magnetron sputtering. A choice of parameters and regimes of sputtering influences the formation of titanium dioxide coatings with certain properties. The goal of this work was to carry out experimental studies to solve the problems associated with the effect of different parameters of sputtering on the structure, phase and elemental composition of titanium dioxide coatings deposited by the method of reactive magnetron sputtering. Using the method of X-ray phase analysis based on Sherrer's formula, the grain sizes of coatings under study have been determined. A technique of layer-by-layer measurement of combination scattering from nanostructured titanium dioxide films based on a preliminary atomization of the films by inert gas beams (in the present case argon) under an angle of 45° and less has been developed. The mechanism of a change of the combination scattering spectra shape at a change of magnetron sputtering parameters has been revealed. For instance, for samples deposited in the regime of a negative shift (–60 V) having the grain size of 13.6 nm the intensity of the Raman peak of optical phonons at the mode E_{g1} (144 cm^{-1}) is approximately ten times less, than for coatings obtained without a shift on the substrate (the grain size 8.2 nm). It has been shown that it is possible to control the grain size in coatings by changing the ratio between the supply of inert and active working gas components during sputtering and the values of voltage shift on substrate. The method of obtaining combination scattering spectra of nanostructured titanium dioxide is described. The method of X-ray phase analysis allowed determining the dominating phase of the titanium dioxide coatings, and the study of the morphology by means of scanning electron microscopy has shown that the coatings have fine-grained surfaces.

Keywords: anatase, titanium dioxide, Raman spectroscopy, reactive magnetron sputtering.

Исследование состава и структуры покрытий на основе диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления

Киселева Е. С.[†], Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Поздеева Э. В., Цейлун В.

Физико-технический институт Томского политехнического университета, пр. Ленина 30, 634050, Томск, Россия

Работа посвящена исследованию структуры и элементного состава пленок диоксида титана, осажденных в различных режимах реактивного магнетронного напыления. Выбор параметров и режимов напыления влияет на формирование покрытий диоксида титана с определенными свойствами. Целью настоящей работы было проведение экспериментальных исследований для решения вопросов, связанных с влиянием тех или иных параметров напыления на структуру, фазовый и элементный состав покрытий диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления. Методом рентгенофазового анализа по формуле Шерера были определены размеры зерен исследуемых покрытий. Создана методика послойного измерения спектров комбинационного рассеяния наноструктурированных пленок диоксида титана, предполагающая предварительное распыление их пленки ионным пучком инертных газов (в данном случае аргона) под углом к поверхности 45° и менее. Раскрыт механизм изменения формы спектра комбинационного рассеяния света при изменении параметров магнетронного напыления пленок. Так, для образцов, осажденных в режиме отрицательного смещения (–60 В) с размерами зерен 13.6 нм, интенсивность рамановской линии оптических фононов при моде E_{g1} (144 см^{-1}) примерно в 10 раз ниже, чем для покрытий в режиме без смещения на подложке (размер зерен для них составлял 8.2 нм). Показано, что можно управлять размерами зерен в покрытии путём изменения соотношения подачи компонентов рабочих газов (инертного и активного) при напылении и подачи отрицательного напряжения смещения на подложку. Описана методика получения спектров комбинационного рассеяния для наноструктурированных покрытий диоксида титана. Метод рентгенофазового анализа позволил определить доминирующую фазу покрытий диоксида титана, а исследование морфологии методом растровой электронной микроскопии показало, что они обладают мелкозернистой поверхностью.

Ключевые слова: анатаз, диоксид титана, рамановская спектроскопия, реактивное магнетронное напыление.

1. Введение

Спектр применения технологий осаждения пленок диоксида титана очень широк: от медицины до различных областей техники, в том числе в антиотражающих покрытиях и диффузионных барьерах [1]. Диоксид титана из-за его высокой фотокаталитической активности используют для очищения от вредных органических соединений. Покрытия TiO_2 обладают разными фотокаталитическими свойствами. Однако до сих пор не было достоверной статистической взаимосвязи связывающей фотоактивность с каким-либо свойством поверхности, но известно, что данными свойствами обладают покрытия со структурой анатаза [2]. Используя подачу отрицательного напряжения смещения на подложку, можно управлять процессом роста покрытия при реактивном магнетронном напылении. Выбор параметров и режимов напыления влияет на формирование покрытий диоксида титана с определенными свойствами. В связи с этим целью настоящей работы было проведение экспериментальных исследований для решения вопросов, связанных с влиянием тех или иных параметров напыления на структуру, фазовый и элементный состав покрытий диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления.

2. Методика эксперимента

Покрытия TiO_2 наносились методом реактивного магнетронного напыления с использованием лабораторной установки с плоским магнетронным источником [3]. Дисковая магнетронная распылительная система (МРС) выполнена в виде моноблока, представляющего собой корпус — анод с размещенным внутри него катодным узлом. Приложением к подложке отрицательного электрического смещения в магнетронном методе осаждения довольно просто осуществить ионное облучение пленок. К аноду подключена система импульсного отрицательного смещения, позволяющая принимать сгенерированные сигналы от источника питания магнетрона, обеспечивающая синхронный импульс разряда на катоде и импульс смещения на аноде. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода (O_2) и аргона (Ar). Для получения покрытий использовались следующие параметры напыления: материал катода — Ti, рабочее давление в камере — 10^{-1} Па, мощность 1 кВт, ток 3 А, напряжение отрицательного смещения составляло (–60 В). Исследовалась серия образцов как в режиме отрицательного потенциала смещения на подложке (–60 В): O_2 :Ar = 1:1, так и в режиме с заземленной подложкой: O_2 :Ar = 3.5:0.05. Время осаждения составляло 60 минут для всех режимов. Толщина изученных покрытий была (150–270) нм. Исследование полученных покрытий выполнялось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием установки МС–7201 М: предельное давление — 10^{-7} Па; рабочее давление — 10^{-5} Па; первичный пучок ионов Ar^+ с энергией 4,5 кэВ и плотностью ионного тока на образце 0,1 мкА/см². Структура покрытий исследовалась методом рамановской спектроскопии

на комплексе Centaur U HR [2]. Спектры были измерены по склону кратера, полученного распылением пучка ионов аргона с энергией 6 кэВ, с сечением 1 мм под углом 45° от дна кратера до поверхности образца.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлен относительный выход вторичных ионов кислородсодержащих элементов для TiO_2 (–60 В) и TiO_2 . Его определяли по данным, полученным методом вторичной-ионной масс-спектрометрии. Используя соотношение

$$I_{\text{отн. вых.}} = \frac{\sum I_{\text{кисл. элем.}}}{\sum I_i},$$

где в числителе — сумма интенсивностей линий вторичных ионов кислородсодержащих элементов в покрытии, в знаменателе — сумма интенсивностей линий вторичных ионов всех элементов, входящих в состав покрытия. Из рисунка 1 видно, что интенсивность линий вторичных ионов кислородсодержащих элементов для пленки диоксида титана, полученной в режиме отрицательного напряжения смещения на подложке (–60 В) (кривая 2 рисунка 1), примерно в три раза меньше интенсивности линий вторичных ионов тех же элементов для покрытия TiO_2 с нулевым напряжением на подложке. Данное распределение объясняется соотношением кислорода к азоту при напылении образцов (для образцов с отрицательным напряжением смещения на подложке, оно в три раза меньше). Согласно рисунку 1 отношение содержания концентраций O/Ti меньше двух. В результате этого в спектре образца TiO_2 (–60 В) пики рамановского рассеяния смещаются и уширяются, так как происходит уменьшение содержания кислорода в покрытии. Таким образом, обе причины влияют на характер рамановского рассеяния образцов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления. На рисунках 2, 3 представлены спектры рамановского рассеяния для образцов TiO_2 в режиме заземленной подложки, и в режиме отрицательного смещения на подложке (–60 В), соответственно.

В спектре комбинационного рассеяния анатаза можно наблюдать 3 E_g пика, которые располагаются при 144,

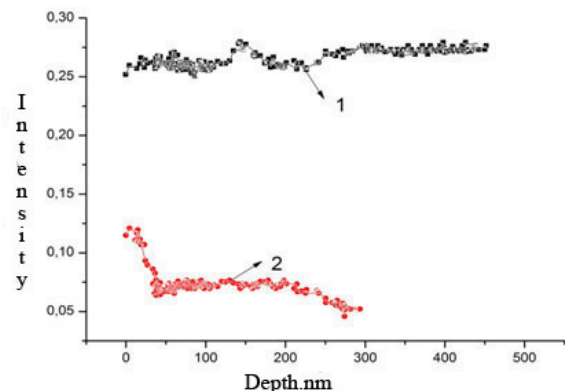


Рис. 1. Относительный выход вторичных ионов кислородсодержащих элементов для образцов TiO_2 : 1 — TiO_2 (без смещения), 2 — TiO_2 (–60 В).

Fig. 1. The relative yield of secondary ions oxygen elements for the samples with TiO_2 : 1 — TiO_2 (0), 2 — TiO_2 (–60 V).

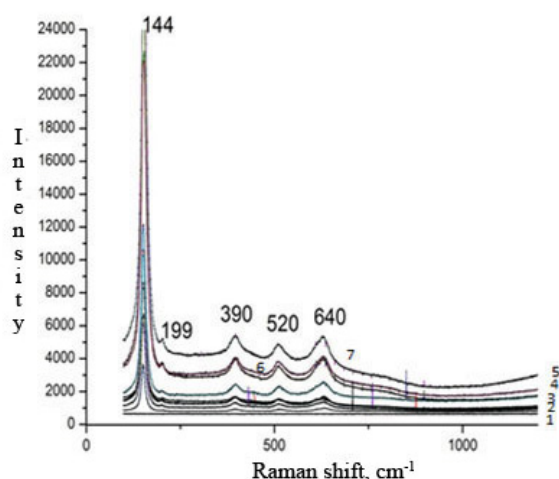


Рис. 2. Рамановский спектр TiO_2 (режим заземленной подложки).
Fig. 2. Raman spectrum TiO_2 (the mode of the grounded substrate).

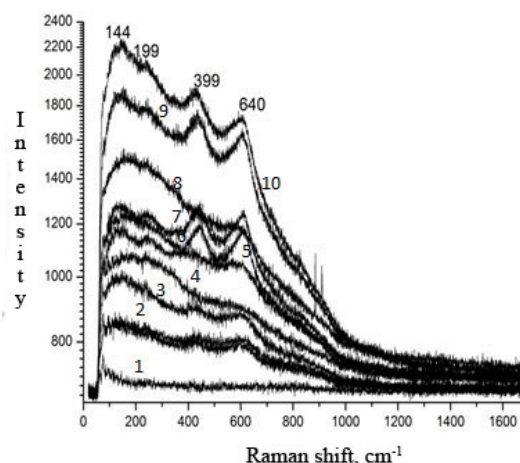


Рис. 3. Рамановский спектр TiO_2 (–60 В).
Fig. 3. Raman spectrum TiO_2 (–60 V).

199 и 640 cm^{-1} , принадлежащие дважды вырожденным модам оптических фононов, — обозначаются они как $E_g(1)$, $E_g(2)$ и $E_g(3)$ и два пика, принадлежащие невырожденным модам оптических фононов, обозначаемых как $2 B_{1g}$ пика (390 cm^{-1} и 520 cm^{-1}). Линии рамановского рассеяния для образцов диоксида титана сильно уширены. Наиболее информативным и самым интенсивным является пик 144 cm^{-1} (E_{g1}) пик.

Частота колебания E_{g1} (144 cm^{-1}) образцов, изготовленных в режиме отрицательного смещения на подложке (–60 В), примерно в 10 раз менее интенсивна, чем для образцов, осажденных в режиме с заземленной подложкой. Такой характер рассеяния связан с несколькими причинами, одной из которой является квантово — механический эффект рамановского рассеяния, который заключается в том, что при малых размерах зерен в формировании спектра комбинационного рассеяния дают вклад фононы всей зоны Бриллюэна, то есть и граничные фононы. По формуле Шерера с помощью данных рентгеноструктурного анализа определяли размер наночастиц покрытий диоксида титана.

Образцы — в режиме с заземленной подложкой имеют размер зерен равный 8.2 нм, а для образцов в режиме смещения (–60 В) размер зерен составляет — 13.6 нм.

На основании экспериментальных данных, полученных в работе и согласующимися с данными других авторов: Kelly S. [2], Zhang W.F. [4, 5], было установлено, что величина пика оптического фонона (E_{g1}) растет с уменьшением размера частиц. Основными элементами являются сферические фрагменты (“зерна”), которые образуют пленки.

Структура покрытия TiO_2 — мелкозернистая (рис. 4). Формирование и рост покрытия идет за счет срастания зерен друг с другом [5].

4. Выводы

Методом реактивного магнетронного распыления были получены пленки диоксида титана, доминирующей фазой в которых является анатаз. Установлено, что путём подачи отрицательного смещения на подложку величина

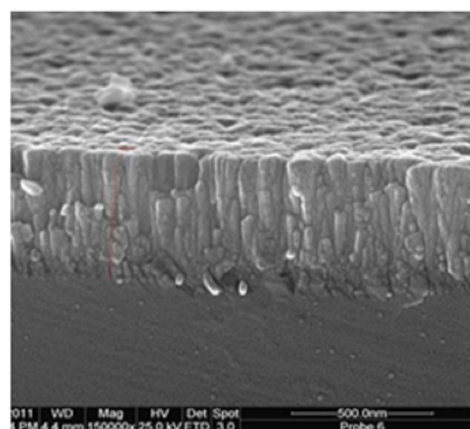


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола покрытия TiO_2 (–60 В).
Fig. 4. SEM- image of the cross-spall coating TiO_2 (–60 V).

ной –60 В и изменения соотношения подачи компонентов рабочих газов (инертного и активного) при напылении, возможно, управлять размерами зёрен в покрытии.

Благодарность/Acknowledgements. Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука».

Литература/References

1. S. C. Chan, M. Barteau // Topics in Catalysis. **54**, 378 – 389, (2011).
2. S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz // J. Phys. Chem. B. **101**, 2730 – 2734 (1997).
3. E. Konichew, O. S. Kuziymin, H. S. Morozova, V. F. Pishugin. Russian Physics Journal. **55**, 235 (2012). (in Russian) [Конищев М. Е., Кузьмин О. С., Морозова Н. С., Пичугин В. Ф. Изв. вузов. Физика, **55**, 235. (2012)].
4. A. Swamy, L. S. Kuznetsov, A. Dubrovinsky // Applied Physics Letters. **89**, 163 – 166, (2006).
5. Zhang W. F., He Y. L., Zhang M. S. // J. Phys. D. **33**. (2000). 33. 912.