

**А.А. Гузовец, Н.Н. Федосенко, Т.П. Желонкина**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

### **Введение**

Тонкие оксидные пленки (толщиной от долей микрометра до нескольких микрометров), обладают уникальными свойствами и их применение позволяет эффективно решать технические и научные проблемы в целом ряде отраслей, в том числе и бурно развивающейся области – нанотехнологии. В связи с интенсивным развитием нанотехнологий, технологий наноструктурных материалов разработка способов получения оксидных покрытий получила новый импульс.

Тонкие пленки широко применяются в качестве различных функциональных покрытий для повышения прочности, коррозионной стойкости, улучшения электрических и магнитных свойств материалов, используемых в авиационной и космической технике, машиностроении, медицине, энергетике, цифровой микроэлектронике. В связи с расширением возможностей применения таких покрытий, важной

задачей при получении тонких пленок является определения их оптических свойств.

Существуют различные методы определения оптических постоянных тонких пленок, основными из которых являются – метод эллипсометрии и метод спектрофотометрии. Одним из наиболее широко применяемых является спектрофотометрический метод. Спектрофотометрический метод основан на измерении спектральных значений коэффициентов отражения  $R_\lambda$  или коэффициентов пропускания  $T_\lambda$ . Данные коэффициенты являются традиционными для определения оптических констант тонких пленок и используются при получении дисперсионных характеристик показателей преломления и поглощения пленки в заданном спектральном интервале [1].

Цель работы: исследование оптических свойств и спектральных характеристик покрытий на основе диоксида титана, синтезированных электронно-лучевым способом.

### **1. Методика нанесения тонких оксидных покрытий**

Идеально чистые поверхности получить невозможно, так как они чрезвычайно активны и быстро покрываются находящимися в окружающей среде газами, влагой, пылью и различными поверхностно-активными веществами. Очищают подложки различными физико-химическими способами [2].

В качестве подложек для формирования покрытий использовались полированные пластины кремния и оптического стекла К8. Перед нанесением покрытия поверхность подложек предварительно подвергалась очистке с помощью низкоэнергетического ионно-лучевого источника типа «АИДА» в вакууме и последующему нагреву с помощью ИК-ламп до температуры 250 °С. В процессе ионной очистки ионами аргона с поверхности подложки эффективно удаляются различные поверхностные загрязнения. Параметры процесса очистки подложек перед нанесением покрытий представлены в таблице 1.

В качестве источника для синтеза покрытий применялся электронно-лучевой испаритель, состоящий из трех основных частей: электронной пушки, отклоняющей системы и водоохлаждаемого тигля различной емкости (7, 13, 15, 18, 25, 40 и 156 см<sup>3</sup>). Такая конструкция обеспечивает непрерывную работу испарителя без добавления материала мишени в процессе работы.

Таблица 1 – Параметры процесса ионно-лучевой очистки поверхности подложек

Тип подложки	$P_{Ar^0}$ , Па	$I_{\text{соленоида}}$ , А	$I_{\text{катода}}$ , А	$I_{\text{анода}}$ , А	$U_{\text{анода}}$ , В	$t_{\text{очистки}}$ , МИН
Кремниевая пластина, оптическое стекло марки К8	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,7	7	1,8	90	25

Электронно-лучевой испаритель размещается в камере, где поддерживается уровень вакуума в  $10^{-4}$  Па, необходимый для минимизации влияния остаточного газа на эффективность прохождения электронного луча, и исключение загрязнений другими материалами структуры получаемой пленки. Около 30–40% мощности электронного луча расходуется на плавление (2 – 10%) и испарение материала (30 – 35%). Остальная мощность идет на теплообмен посредством теплопроводности, излучения и уносится вылетающими из зоны нагрева свободными электронами. Эта мощность зависит от природы испаряемого материала и параметров электронного луча. Для формирования потока электронов предназначена электронная пушка, состоящая из вольфрамового термокатода и фокусирующей системы. Эмитируемые электроны проходят эту систему, ускоряются за счет разности потенциалов до 10 кВ между катодом и анодом и формируются в электронный луч. Отклоняющую систему создает магнитное поле, перпендикулярное направлению движения выходящих из фокусирующей системы пушки электронов. Это поле направляет электронный луч в центральную часть водоохлаждаемого тигля, причем в месте падения луча создается локальная зона разогрева и испарения вещества из жидкой фазы. Поток испарившегося материала осаждается в виде тонкой пленки на подложке, которая обычно располагается на определенном расстоянии над испарителем. Изменяя ток в катушке управляющего отклоняющей системой электромагнита, можно сканировать лучом вдоль тигля, что предотвращает образование «кратера» в испаряемом материале.

В простейшем случае электронный пучок направляется на испаряемый материал отвесно сверху или под косым углом к поверхности. Для фокусировки пучка и получения на поверхности материала требуемой удельной мощности используются длиннофокусные генераторы электронных пучков. Такое расположение имеет несколько существенных недостатков: возможность образования пленки на деталях

электронно-оптической системы, приводящей к изменению параметров электронного луча, и ограничение полезной площади для размещения подложки из-за затенения части технологической камеры пушкой. Этих недостатков можно избежать, если поместить пушку горизонтально, а отклонение электронного пучка на испаряемый материал осуществлять с помощью систем, обеспечивающих поворот пучка на угол до  $270^\circ$ .

Основным недостатком электронных пушек является то, что для их устойчивой работы необходимо достаточно низкое давление ( $P < 10^{-2}$  Па). В плохом вакууме возможно образование электрических разрядов между электродами, что нарушает стабильность работы пушки [3].

## 2. Результаты и их обсуждение

Для измерения оптической толщины тонких прозрачных пленок в процессе их напыления удобен фотометрический метод. Суть его заключается в том, что на контрольный образец (подложку) падает монохроматический свет с длиной волны  $\lambda_0$  и контролируется интенсивность отраженного (или пропущенного) от (через) контрольного образца. Если растущая в процессе напыления тонкая пленка слабо поглощает свет длиной волны  $\lambda_0$ , то имеем случай интерференции в ней. В этом случае об оптической толщине напыляемого материала можно судить по изменению коэффициента пропускания или отражения образца. Экстремальным значениям коэффициента пропускания  $T$  (или отражения  $R$ ) соответствует оптическая толщина  $nd$  (где  $d$  – геометрическая толщина) пленки, кратная значениям:

$$nd = \frac{\lambda}{4} k \quad (1)$$

где  $d$  – геометрическая толщина,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $k=1, 2, 3, \dots$

Наносились однослойные покрытия диоксида титана; контроль оптической толщины осуществлялся на длине волны  $\lambda = 580,45$  нм. С помощью встраиваемой системы оптического контроля оптических характеристик (модель Iris 0211) получали на интерфейсе измеренные спектры отражения в заданном спектральном интервале для фиксированной длины волны.

Начальное значение «нулевого» сигнала с интерфейса при регистрации спектра отражения со «свидетеля» из стекла марки К8 и отсутствии покрытия из диоксида титана представлено на рисунке 1.



Рисунок 1 – Значение «нулевого» сигнала при отсутствии покрытия

На рисунке 2 представлена кривая зависимости коэффициента отражения на фиксированной длине волны для оценки оптической толщины при значении точки экстремума  $k=1$ .

Непрерывный синтез покрытий из диоксида титана электронно-лучевым испарением в вакууме приводит к изменению характера зависимости коэффициента отражения для заданной длины волны с учетом увеличения точек экстремума.



Рисунок 2 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=1$

На рисунке 3 представлены значения коэффициента отражения для  $\lambda=580,45$  нм и точки экстремума  $k=3$ .

Дальнейший рост толщины покрытия из диоксида титана при электронно-лучевом синтезе приводит к изменению характера кривой отражения.

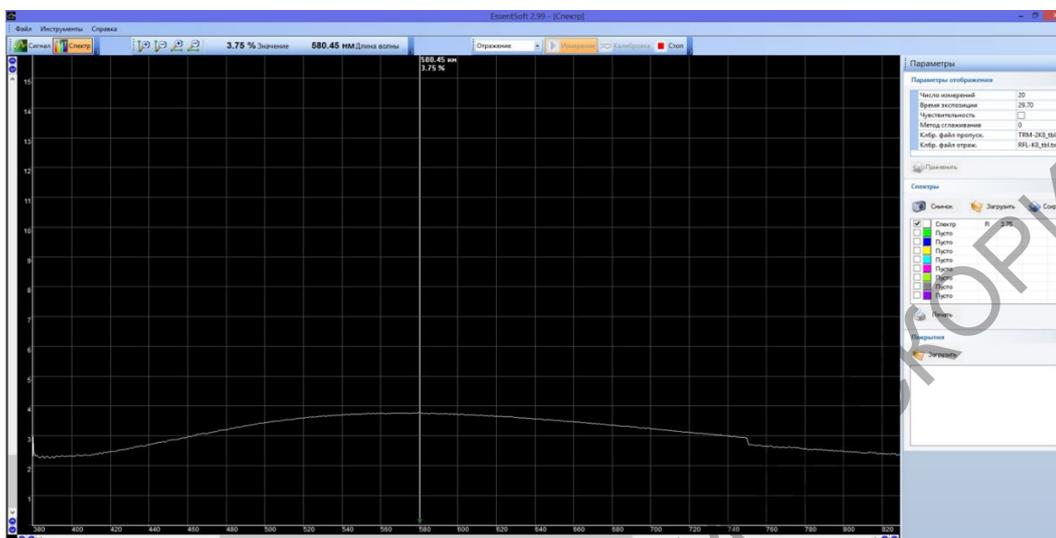


Рисунок 3 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=3$

На рисунке 4 показана зависимость коэффициента отражения для  $\lambda=580,45$  нм и  $k=5$ .



Рисунок 4 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=5$

При непрерывном нанесении покрытия и увеличении толщины слоя в кривой отражения при  $k=7$  на длине волны  $\lambda=580,45$  нм наблюдается характерный максимум, показанный на рисунке 5.

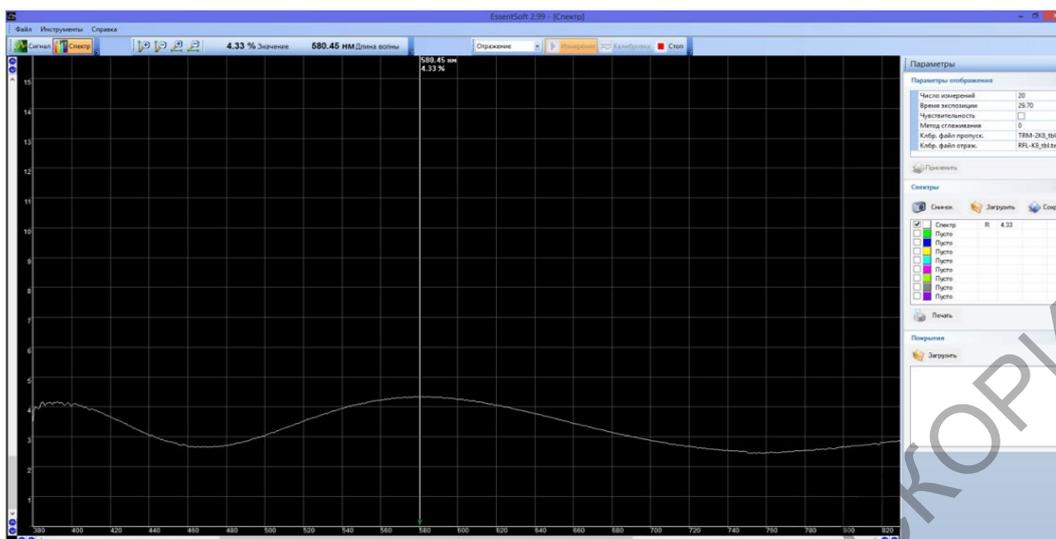


Рисунок 5 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=7$

Результаты фотометрического контроля оптической толщины покрытий из диоксида титана, полученных способом электронно-лучевого синтеза представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерений оптической толщины с помощью системы Iris 0211

$\lambda, \text{нм}$	$k$	$nd, \text{нм}$
580,45	1	145,1125
	3	435,3375
	5	725,5625
	7	1015,7875

Измерение показателей преломления покрытий диоксида титана проводилось на спектрофотометре PhotonRT с помощью программы PhotonSoft.

Расчет показателя преломления указанных покрытий осуществлялся по стандартной методике определения оптических постоянных по спектрам пропускания или отражения в заданном спектральном интервале [4]. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Сравнительный анализ оптических констант проводился с учетом совпадения экстремумов выбранной и экспериментальной длины волны при регистрации спектров отражения и пропускания спектрофотометром PhotonRT. Совпадение экстремумов установлено на  $\lambda=625$  нм и на  $\lambda=430$  нм для покрытий из  $\text{TiO}_2$ .

Таблица 3 – Расчет оптических характеристик по спектральным кривым пропускания

Параметры	Покрытие	
	TiO <sub>2</sub>	
T' <sub>max</sub>	70,242	93,936
T' <sub>min</sub>	27,740	69,242
R <sub>3</sub>	0,0337	
$v_{n+1} \cdot 10^{-4}, M^{-1}$	16	23,26
$v_n \cdot 10^{-4}, M^{-1}$	25,64	26,31
T'' <sub>max</sub>	2,367	3,541
T'' <sub>min</sub>	0,935	2,333
T <sub>max</sub>	72,609	97,477
T <sub>min</sub>	28,675	71,575
C	2,532	1,362
n <sub>расчетное</sub>	3,453	2,139
R <sub>1</sub>	0,303	0,126
R <sub>2</sub>	0,167	0,033
T · 10 <sup>3</sup>	3,678	10,77
d, МКМ	0,0259	0,0820
χ <sub>2</sub>	4,409	3,973

Дисперсионные кривые покрытий диоксида титана представлены на рисунках 6 и 7.



Рисунок 6 – Значение показателя преломления покрытия TiO<sub>2</sub> на длине волны λ=625 нм

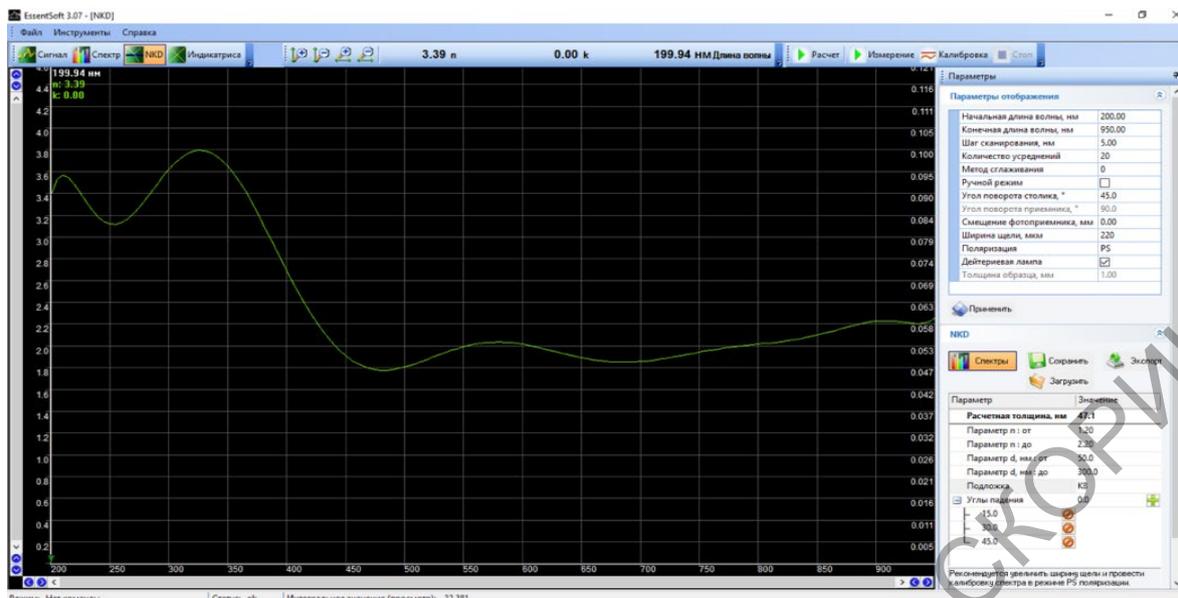


Рисунок 7 – Значение показателя преломления покрытия  $\text{TiO}_2$  на длине волны  $\lambda=430\text{nm}$

Полученные значения показателей преломления покрытий от длины волны представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения показателя преломления покрытий диоксида титана для заданных длин волн

Покрытие	$\lambda, \text{nm}$	$n_{\text{приборное}}$	$n_{\text{расчетное}}$
$\text{TiO}_2$	625	1,66	2,14
	535	6,42	-
	455	1,65	-
	430	3,39	3,45
	630	4,30	-

Анализ таблицы показывает, что измеренный показатель преломления и расчетный для выбранных длин волн отличаются друг от друга. Отличие может быть объяснено тем, что в реальных покрытиях имеются определенные дефекты, например, поры или поверхностное загрязнение, которые могут способствовать при наличии сорбентов в порах снижению показателя преломления. Это снижение обусловлено сложением удельных рефракций вещества сорбента, например, молекулярной воды в порах и материала самого покрытия.

## Заключение

Проанализировав полученные результаты, были сделаны следующие выводы:

Отличие расчетных значений и измеренных спектрофотометрическим методом значений показателей преломления может быть объяснено наличием пор в формируемых покрытиях. При достаточных размерах сквозных и открытых пор исходного покрытия возможно проникновение в поры молекулярной воды за счет адсорбции ее на поверхности и последующей диффузии. Действительная часть показателя преломления воды  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$ . Расчетное значение при  $\lambda = 625$  нм и  $\lambda = 430$  нм, показатель преломления  $n_{\text{расч}} = 2,14$  и  $n_{\text{расч}} = 3,45$ . Согласно методу сложения удельных рефракций, измеренные показатели преломления ( $n_{\text{приб}}$ ) примерно составляют среднее значение суммы  $n_{\text{расч}}$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  (воды в порах). Это объясняет тот факт, что  $n_{\text{приб}}$  меньше  $n_{\text{расч}}$ .

## Литература

1. Котликов, Е.Н. Определение оптических констант пленок на подложках из кремния / Е.Н. Котликов, В.М. Адреев, Ю.А. Новикова // Сб. трудов Научная сессия ГУАП. ч.1. Технические науки. – СПб.: ГУАП. – 2013.
2. Лапшинов, Б.А. Нанесение тонких пленок методом вакуумного термического испарения: метод. указания к лабораторной работе / Б.А. Лапшинов; М-во образования и науки Рос. Федерации, Мос. гос. ин-т электроники и математики. – М.: МИЭМ, 2006.
3. Иванов, А. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А.Иванов, Б.Смирнов // Научно-технический журнал. – 2012. – № 6. – URL: <http://www.nanoindustry.su/journal/article/3388>.
4. Гольдаде, В.А., Рогачев, А.В., Федосенко, Н.Н. Тонкие пленки: Методические указания к лабораторным работам по курсу «Материалы электронной техники» для студентов физического факультета / В.А. Гольдаде, Н.Н. Федосенко. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015. – С.13–18.