

Д. Л. Коваленко, В. Е. Гайшун, Д. Л. Горбачев, В. В. Васькевич  
 г. Гомель, ГГУ им. Ф. Скорины  
 D. Luca  
 Romania, Alexandru Ioan Cuza University

### ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ SiO<sub>2</sub> И TiO<sub>2</sub> ПОКРЫТИЙ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ ИЗ МИШЕНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В работе представлен золь-гель метод формирования мишеней, для последующего синтеза из них функциональных покрытий вакуумно-плазменными методами. Методика заключается в получении ксерогелей (мишеней) на основе органических соединений Ti и Si. Ксерогель из полимерного золя образуется в процессе полимеризации мономеров и полимеров, находящихся в золе. Для возможности использования получаемых ксерогелей в качестве мишеней при формировании покрытий электронно-лучевым диспергированием необходимо избавиться от растворителей, которые находятся внутри ксерогелей после сушки. Для этого после высушивания ксерогели подвергают обжигу, в процессе которого формируется керамический материал.

Основные свойства ксерогелей на основе органических соединений Ti и Si представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства получаемых ксерогелей

Основа ксерогеля	Время сушки, сут.	Температура сушки, °С	Объемная усадка, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Тетраэтилортосиликат	5–10	40–200	25–30	250–500
Метилтриэтоксисилан	5–10	40–200	40–50	350–600
Бутоксид титана	90–120	20–50	300–350	100–200
Этоксид титана	90–120	20–50	300–350	150–200

В работе в качестве испаряемых веществ при электронно-лучевом формировании покрытий использовались мишени TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>, сформированные золь-гель методом, а также для сравнения характеристик получаемых покрытий использовались производственные мишени SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. В качестве подложек для покрытий использовались кремний, кварцевое стекло, и стекла марок BK7, KB и KU.

Покрытия формировались с помощью установки вакуумного напыления ВУ-1А (ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения», Республика Беларусь), оснащенной источником электронно-лучевого испарения УЭЛИ-1 и системой контроля оптических характеристик модели Iris 0211 (ООО «Эссент Оптик», Республика Беларусь). Источник электронно-лучевого испарения УЭЛИ-1 специально предназначен для испарения в вакууме тугоплавких окислов, полупроводниковых материалов и металлов с максимальным ускоряющим напряжением 12 кВ и максимальным током нагрузки 500 мА. Технологические параметры работы электронно-лучевого испарителя: напряжение анода 6–12 кВ, ток луча 0,1–0,2 А; среднее время осаждения 20 мин, расстояние от источника испарения до подложки составляло 40 см. Значения расчетной толщины получены в программе для расчета покрытий Мульти Спектр ООО «Эссент Оптик», которая шла в комплекте с СОК Iris. Для контроля оптических параметров провели измерения спектров отражения покрытий, на кремниевых подложках в диапазоне длин волн от 200 до 2000 нм, с помощью спектрофотометра PHOTON RT. Показатели преломления и толщины слоев аналитически рассчитывались с помощью программы Photon Soft поставляемой в комплекте со спектрофотометром. В таблице 2 представлены табличные и измеренные значения показателя преломления и толщины покрытий.

Таблица 2 – Табличные и измеренные значения показателя преломления и толщины покрытий

Тип покрытия	Табличный показатель преломления на длине волны 550 нм	Расчетная толщина покрытия, нм	Измеренное среднее значение показателя преломления	Измеренная толщина покрытия, нм
SiO <sub>2</sub>	1,46	298,2	1,50	319,7
SiO <sub>2</sub> (золь-гель)	–	–	1,45	335,8
TiO <sub>2</sub>	2,04	214,2	1,67	270,7
TiO <sub>2</sub> (золь-гель)	–	–	1,88	176,7

На рисунке 1 представлены аналитически рассчитанные, на основе спектров отражения, показатели преломления покрытий для различных длин волн. На рисунке пунктирной линией показана зависимость табличных значений показателя преломления для покрытий. Некоторым отличием от табличного значения показателя преломления обладает покрытие  $\text{TiO}_2$ , однако данный эффект наблюдается преимущественно в ультрафиолетовой области спектра.

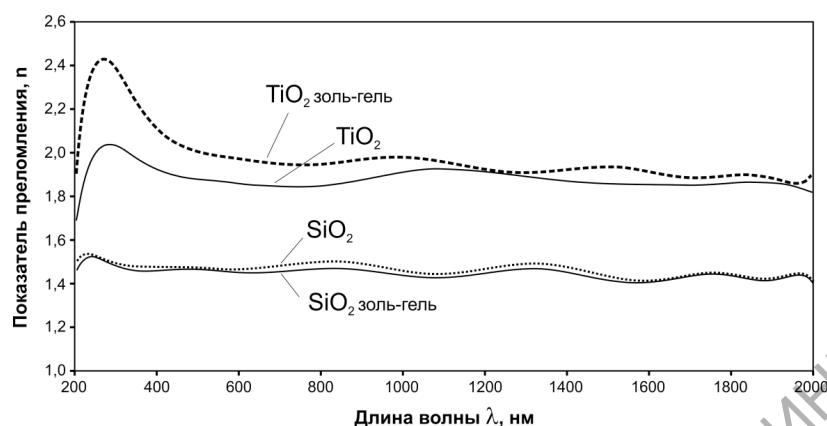


Рисунок 1 – Зависимость показателя преломления полученных покрытий от длины волны

Численные результаты исследования топологии покрытий методом атомно-силовой микроскопии представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Топологические параметры поверхности покрытий

Тип покрытия	Среднее значение по высоте, Z нм	Суб-шероховатость, $R_{\text{ан}}$	Средний диаметр зерен у основания, Dнм	Среднее соотношение высоты зерна к его диаметру, h/D
$\text{SiO}_2$	5,79	0,97	50	0,040
$\text{SiO}_2$ (золь-гель)	5,37	1,21	95	0,015
$\text{TiO}_2$	3,76	0,79	30	0,083
$\text{TiO}_2$ (золь-гель)	2,86	0,64	75	0,010

Все покрытия, в той или иной степени имеют зерненую структуру со средним диаметром зерен у основания от 20 до 95 нм. Наибольшими значениями диаметра зерен обладают покрытия сформированные из мишеней изготовленных золь-гель методом, однако зерна данных покрытий имеют самые малые значения соотношения высоты зерна к его диаметру  $h_{\text{зерна}}/D_{\text{зерна}} = 0,010 - 0,015$ , что говорит о формировании довольно «плоских» зерен. Покрытия  $\text{TiO}_2$  обладают наибольшими значениями соотношения высоты зерна к его диаметру  $h_{\text{зерна}}/D_{\text{зерна}} = 0,083$  (рисунок 3). При сравнении покрытий из стандартных и золь-гель мишеней, как видно из таблицы, наибольшей шероховатостью характеризуется покрытие  $\text{SiO}_2$  (золь-гель) (рисунок 2).

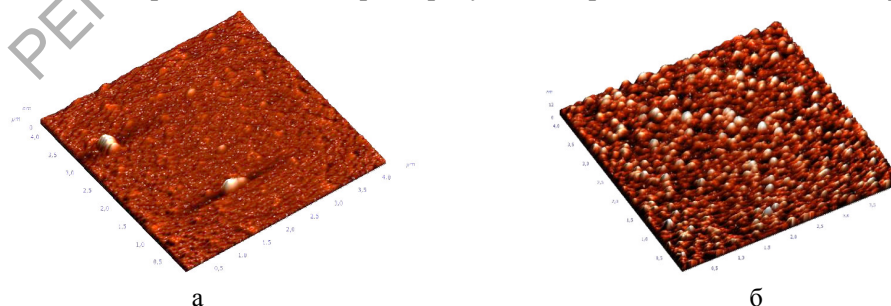


Рисунок 2 – Изображение поверхности покрытия  $\text{SiO}_2$  полученное методом атомно-силовой микроскопии: а – из стандартной мишени; б – из мишени, полученной золь-гель методом

На снимках поверхности, представленных на рисунке 2, видно, что покрытие  $\text{SiO}_2$  (золь-гель) сформировано из относительно крупных зерен со средним размером около 95 нм. Покрытие синтезированное из стандартной мишени характеризуется слабовыраженной зерновой структурой со средним размером зерна около 50 нм, однако при меньшем приближении на поверхности заметно присутствие больших фрагментов размером от 200 до 350 нм, когда покрытие

$\text{SiO}_2$  (золь-гель) при меньшем увеличении состоит из зерен одинакового размера и формы. Данное различие видимо связано с особенностями электронно-лучевого испарения монолитной  $\text{SiO}_2$  мишени и подготовленной золь-гель методом.

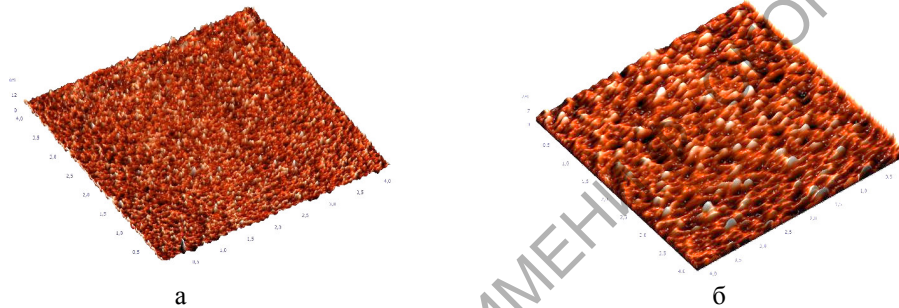


Рисунок 3 – Изображение поверхности покрытия  $\text{TiO}_2$  полученное методом атомно-силовой микроскопии: а – из стандартной мишени; б – из мишени, полученной золь-гель методом

На снимках АСМ покрытий на основе  $\text{TiO}_2$  (рисунок 3) в целом можно видеть картину подобную для покрытий  $\text{SiO}_2$ , т. е. покрытие  $\text{TiO}_2$  (золь-гель) характеризуется большим размером зерен, около 75 нм, тогда как покрытие  $\text{TiO}_2$ , сформированное из стандартной мишени, имеет размер зерен около 30 нм. Однако, различие характера морфологии состоит в том, что зерна покрытия  $\text{TiO}_2$ , сформированного из стандартной мишени, имеют относительно большую высоту, т. е. зеренная структура покрытия более выражена.

#### Список использованных источников

1 Гайшун, В. Е. Формирование золь-гель методом просветляющих двухслойных  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  покрытий / В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко, В. В. Васькевич, Н. А. Алешкевич, А. М. Гришкевич // Известия Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины. – 2012. – № 3. – С. 63–68.

2 Vacuum-plasma synthesis of functional coatings using targets obtained by the sol-gel method / A. V. Rogachev, D. L. Kovalenko, D. Luca, V. Gaishun, D. L. Gorbachev, V. V. Vaskevich // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1117. – P. 156–159.