

04;07;11

## Синтез нанокристаллических пленок диоксида титана в цилиндрическом газовом разряде магнетронного типа и их оптическая характеристика

© А.А. Гончаров,<sup>1</sup> А.Н. Евсюков,<sup>1</sup> Е.Г. Костин,<sup>2</sup> Б.В. Стеценко<sup>1</sup>, Е.К. Фролова,<sup>1</sup> А.И. Щуренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Украины,

03680 Киев, Украина,

<sup>2</sup> Институт ядерных исследований НАН Украины,

03680 Киев, Украина

e-mail: gonchar@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 12 января 2010 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования плазодинамических и спектральных характеристик цилиндрического газового разряда магнетронного типа. Спектр излучения плазмы регистрировался в диапазоне 350–820 нм в режиме реального времени. Определены условия для синтеза бинарного соединения  $\text{TiO}_2$ , которые обеспечиваются поддержанием величины интенсивности спектральных линий реагирующих компонент и плазмообразующего газа. Рассмотрена возможность контроля условий получения пленок  $\text{TiO}_2$  как по спектральным характеристикам плазмы разряда, так и по изменению разрядного напряжения. Эллипсоидальные и спектральные исследования нанокристаллических пленок диоксида титана демонстрируют наличие зависимости показателя преломления от толщины пленки.

### Введение

В настоящее время не вызывает сомнения факт, что тонкие пленки диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) в их различных модификациях благодаря уникальным электрофизическим, оптическим, химическим и бактерицидным свойствам имеют большое будущее в современных высоких технологиях, и прежде всего — в нанотехнологиях. Синтез пленок  $\text{TiO}_2$  осуществляется с помощью разных CVD (Chemical vapor deposition) и PVD (Physical vapor deposition) методов, среди которых магнетронные методы напыления имеют очевидную перспективу для адаптации к условиям синтеза наноразмерных пленок бинарных соединений химически активных металлов [1,2].

В предшествующих работах [3,4] газовый разряд, формируемый в обращенном цилиндрическом магнетроне постоянного тока, был использован для синтеза тонких пленок нитрида титана. Для анализа атомарного и молекулярного состава плазмы был использован спектральный мониторинг параметров плазмы в видимом диапазоне длин волн. В работе [3] спектральные линии  $\text{Ti}(411.3 \text{ nm})$  и  $\text{N}_2(380.5 \text{ nm})$  выделялись интерференционными светофильтрами с шириной полосы 5–10 нм. Это приводило к большой величине паразитного сигнала, а полоса азота забивалась более интенсивной линией титана. Поэтому в работе [4] спектра плазмы в диапазоне 350–820 нм регистрировался малогабаритным спектрографом Plasma Spec с разрешающей способностью 0.6 нм. Данная работа является развитием идей работы [4] в условиях синтеза нанокристаллических пленок  $\text{TiO}_2$ .

Следует заметить, что обращенные цилиндрические магнетроны отличаются от прямых магнетронов тем, что у них распыляются внутренние поверхности полых

цилиндрических катодов. Осаждение покрытий происходит со всех сторон в широком телесном угле на протяженные образцы сложной цилиндрической формы.

Целью настоящей работы является исследование параметров разряда и спектральных характеристик плазмы цилиндрического обращенного магнетрона [5] в условиях синтеза нанокристаллических пленок диоксида титана, а также выяснение их оптических свойств.

### Экспериментальная установка

Используемый в экспериментах магнетрон состоит из полого цилиндрического титанового катода, вращаемой системы постоянных магнитов и стержневых анодов. Магниты создают у поверхности катода арочное магнитное поле с тангенциальной составляющей величиной 0.03–0.05 Т. Арочное поле образует замкнутую линию вблизи поверхности катода в форме меандра. Такую же форму имеет зона эрозии катода. При движении магнитов зона эрозии вращается вместе с полем, обеспечивая равномерность распыления катода без образования эрозионных углублений. Это повышает коэффициент использования материала катода до 80%, что является преимуществом по сравнению с планарными магнетронами.

Вторым преимуществом является стабильность параметров разряда во время эксплуатации. В планарном магнетроне, по мере образования эрозионных углублений на катоде, концентрация плазмы в углублениях увеличивается. При этом изменяется вольт-амперная характеристика [6], снижаются напряжение разряда  $U_p$  и энергия ионов, изменяется скорость осаждения и распределение толщины покрытия по поверхности. В ре-

зультате нарушается воспроизводимость процесса осаждения, так как для разной степени эрозии катода необходимо по-разному корректировать ток разряда в процессе работы.

В то же время при реактивном осаждении стехиометрических пленок бинарных соединений металлов [7] постоянство параметров разряда особенно необходимо, так как воспроизводимость свойств пленки получается в узком интервале значений  $U_p$  и потока реактивного газа. Этот интервал зависит в том числе от геометрических размеров магнетрона и используемых мощностей разряда [8].

Третье преимущество обращенного магнетрона в том, что его геометрическая конфигурация создает более высокую плотность распыляемого с катода вещества на подложку, нежели у планарных магнетронов. Плотность потока вещества в безразмерных единицах на цилиндрическую подложку численно приближается к величине  $\pi$ , если распыление подчиняется закону Ламберта [9,10]. Эта величина потока достигается при радиусе подложки около 0.8 радиуса катода. При меньшем радиусе подложки плотность потока уменьшается до 2.2 на оси катода. В магнетронах с плоскими катодами величина потока не превосходит 0.01–0.1. Более детально конструкция камеры с магнетроном описана в [3,5].

В центре катода расположен держатель образцов. Держатель мог быть цилиндрическим или в форме призмы, на гранях которой располагались подложки размером  $30 \times 100$  mm. Прогрев образца осуществляется радиационным нагревателем.

Вакуум в системе обеспечивался турбомолекулярным насосом и двухступенчатым форвакуумным агрегатом с насосом Рутса. Сочетание этих насосов позволило сохранять постоянной скорость откачки при напуске аргона до давления 3 Pa. Остаточное давление в камере  $P \approx 4 \cdot 10^{-4}$  Pa. Плазмообразующим газом служил аргон, реактивным — кислород. Каждый газ подавался по отдельному каналу с помощью прецизионного ( $\approx 1\%$ ) регулируемого механического вентиля.

Для контроля процесса синтеза пленок был применен компактный современный спектрометр Plasma Spec, позволяющий наблюдать оптический спектр плазмы разряда в реальном масштабе времени. Время записи полного спектра 5 ms. Спектр регистрировался линейкой приборов с зарядовой связью (ПЗС-линейкой) и обрабатывался специальной компьютерной программой. Регистрировался как спектр в целом, так и выбранные линии спектра в диапазоне длин волн  $\lambda = 350\text{--}820$  nm с разрешением 0.6 nm.

При осаждении пленок химических соединений металлов необходимы контроль концентрации реактивного газа в камере, нахождение „рабочей точки“ синтеза  $\text{TiO}_2$  по давлениям плазмообразующего и реактивного газов и удержание системы напуска в заданных параметрах. Контроль концентрации кислорода с помощью вакуумметров в этом случае затруднен, так как давление реактивного газа существенно (иногда почти

на порядок) меньше, чем давление инертного газа, и разделить их вклады в общем измеряемом давлении затруднительно. Контроль концентрации реактивного газа в камере в процессе осаждения бинарных соединений возможен также по величине разрядного напряжения  $U_p$  и величине интенсивности излучений  $F$  определенных линий спектра. Изменение концентрации реактивного газа осуществлялось изменением величины потока  $Q$  соответствующего газа, напускаемого в камеру.

В настоящей работе были проведены исследования параметров разряда и спектральных характеристик плазмы обращенного цилиндрического магнетрона в видимом диапазоне света с целью установления их взаимосвязи с потоком кислорода, а также оптическими свойствами осажденных пленок  $\text{TiO}_2$ . Рассмотрена возможность контроля условий получения пленок  $\text{TiO}_2$  по изменению разрядного напряжения.

## Результаты и их обсуждение

### Характеристики разряда

Идентификация спектральных линий излучения была проведена по обзорным спектрам разряда. Для выделения накладывающихся линий ( $\text{Ti}$  с  $\text{Ar}$  и  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  с  $\text{O}_2$ ) в камере зажигали тлеющий разряд в аргоне или кислороде между вспомогательными электродами в режиме практически отсутствующего их распыления.

На рис. 1 показан обзорный спектр при осаждении пленки  $\text{TiO}_2$ . В спектре присутствуют в основном линии аргона и кислорода. Линии титана в рабочей точке имеют очень малую интенсивность по причине, о которой сказано в пояснении к рис. 2, 4 (см. ниже). Выбранная линия атомарного кислорода ( $\lambda = 777.19$  nm) указана стрелкой.

По динамике изменения интенсивности выбранных линий (4 линии одновременно) контролировался про-

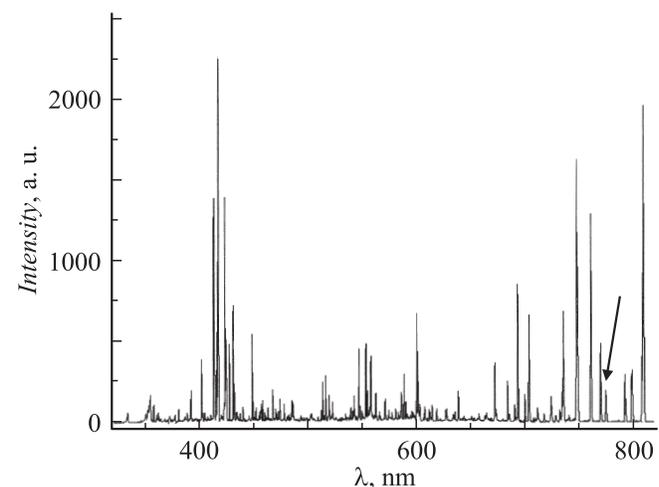
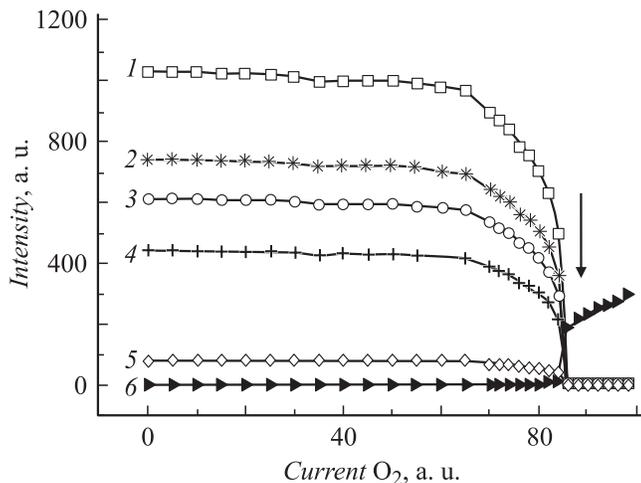


Рис. 1. Обзорный спектр эмиссионных линий магнетронного разряда при напылении пленок  $\text{TiO}_2$ .



**Рис. 2.** Зависимости интенсивности излучения линий: 1 — 468.2, 2 — 501.4, 3 — 521.04, 4 — 375.3, 5 — 453.5 nm; 6 — O — 777.19 nm от потока кислорода при постоянном  $I_p$ .

цесс напыления и постоянство скорости напуска реактивного газа и аргона.

Постоянство потока Ar контролировалось по его линиям, которые были расположены в спектре не слишком близко к линиям Ti. Так, например, линии Ar с длинами волн 430.01, 433.35, 434.52 nm близки к линиям Ti с длинами волн соответственно 430.05, 433.79 и 434.43 nm. В этом случае может происходить кажущееся уменьшение пика Ar из-за вклада краев близкой линии Ti, которая уменьшается при напуске  $O_2$ . Нами выбраны отдельно расположенные линии Ar (420.07 и 696.54 nm), линия Ti (468.2 nm) и линия кислорода (777.19 nm).

На рис. 2 представлены зависимости интенсивностей ряда спектральных линий Ti от потока кислорода (при поддержании постоянным разрядного тока  $I_p$ ). Видно, что все линии Ti ведут себя одинаково: их интенсивность уменьшается с ростом потока  $O_2$  (рис. 2, линии 1–5) до некоторого минимума. Это связано с хемосорбцией кислорода на поверхности катода и образованием оксидов, что вызывает уменьшение скорости распыления титана, а также с меньшим коэффициентом распыления титана ионами кислорода по сравнению с ионами аргона. В результате уменьшаются концентрация атомов Ti в разрядном промежутке и соответственно интенсивность линий его излучения. Кроме того, при росте концентрации  $O_2$  в плазме определенное уменьшение интенсивности линий Ti может происходить из-за потерь энергии электронов на возбуждение электронно-колебательных полос молекулярного кислорода и его диссоциацию.

При малых потоках  $O_2$  интенсивность линии атомарного кислорода (777.19 nm) незначительна вплоть до рабочего интервала (показан стрелкой на рис. 2) и возрастает только в зоне осаждения. Других, значительных по интенсивности, линий кислорода при потоке меньшем, чем поток в зоне осаждения, в спектре не обнаружено.

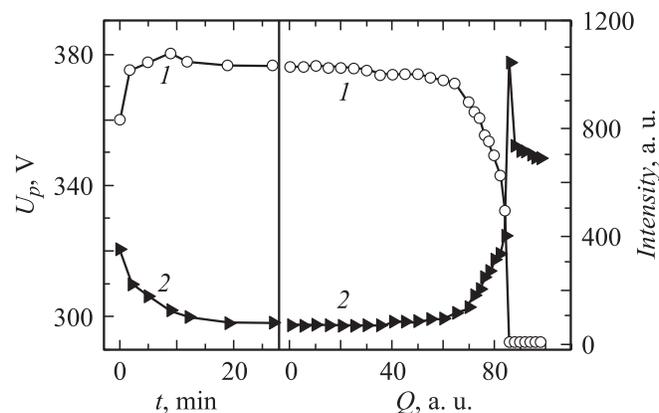
Отметим, что напряжение разряда также можно использовать для контроля реактивного осаждения пленок  $TiO_2$ . Основанием для этого является достаточно большое изменение  $U_p$  при достижении рабочей точки (см. ниже рис. 3, 5). Процесс реактивного распыления определяется следующими параметрами: ток разряда  $I_p$ , поток аргона  $Q(Ar)$ , поток реактивного газа  $Q(P)$  и скорость откачки. Напряжение разряда  $U_p$ , парциальное давление газов  $P$  и интенсивность излучения  $F$  линий O, Ti, Ar являются функциями этих величин. Поэтому величину  $U_p$  как функцию потока реактивного газа можно использовать для контроля получения пленок заданного состава при неизменном токе разряда  $I_p$ .

При обоих методах контроля (по  $F$  и  $U_p$ ) необходимо достигнуть предельного давления остаточных газов, чтобы их фоновое давление было фиксированным, и очищать разрядом поверхность катода магнетрона перед напылением. Это связано с влиянием фоновых остаточных газов и поверхностных загрязнений катода на величины  $U_p$  и  $F$ .

На рис. 3 показано изменение величин  $U_p$  и  $F(Ti)$  от времени с момента включения разряда (при чистке катода) и от потока  $Q(O_2)$ . Видно, что сразу после включения напряжение разряда повышено, а интенсивность излучения  $F(Ti)$  понижена, причем значительно, по сравнению с точностью ее поддержания в рабочей точке.

Другими словами, примеси остаточных газов влияют на  $U_p$  и  $F(Ti)$ , как неконтролируемая добавка реактивного газа.

Зависимости интенсивности спектральных линий и напряжения разряда от потока  $O_2$  имеют гистерезис, т.е. отсутствие совпадения этих зависимостей при увеличении и уменьшении потока кислорода, поступающего в камеру. На рис. 4 представлен пример гистерезиса зависимостей напряжения разряда от потока кислорода. Стрелками указано направление изменения потока.



**Рис. 3.** Изменение: 1 — интенсивности линии Ti (468.2 nm) и 2 — напряжения разряда  $U_p$  от времени после включения разряда (слева) и от потока кислорода (справа).  $I_p = 15$  A. Область осаждения пленок  $TiO_2$  указана стрелкой.

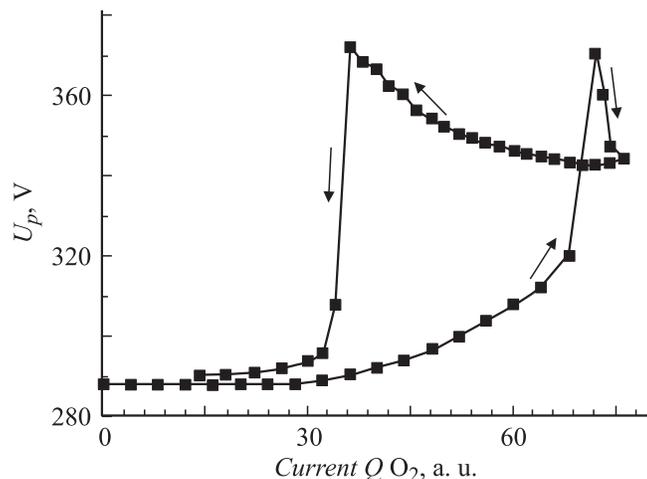


Рис. 4. Гистерезис зависимости напряжения разряда от потока кислорода.

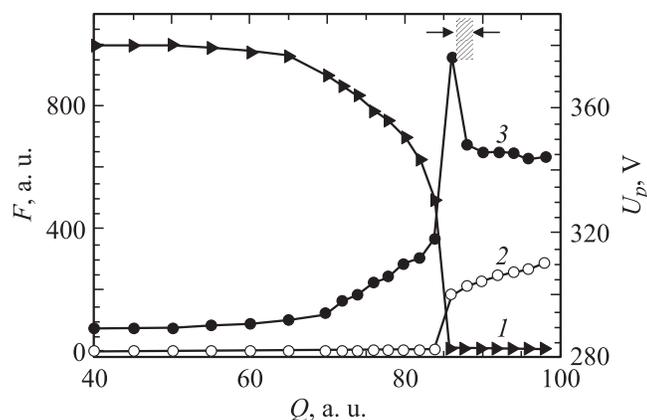


Рис. 5. Изменение интенсивности  $F$  линий: 1 — Ti (468.2 nm), 2 — O (777.19 nm) и напряжения  $U_p$  разряда 3 от потока  $Q$  кислорода. Ток разряда 15 А. Область осаждения пленок  $\text{TiO}_2$  показана стрелками.

Гистерезис вызван различием коэффициентов распыления титана и его оксида. Вначале, при малых потоках  $\text{O}_2$ , поверхность титанового катода слабо окислена и до определенной величины потока кислород с поверхности эффективно удаляется, пока отравление катода не становится слишком явным и его поверхность не покрывается оксидной пленкой.

Скорость распыления Ti из оксидов существенно ниже, нежели из металлического состояния. Это проявляется в уменьшении интенсивности излучения линий Ti (рис. 2). Коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии окисленного Ti меньше, чем металлического ( $\approx 0.06$  и  $0.114$  соответственно [11]). Уменьшение коэффициента вторичной эмиссии при напуске кислорода в условиях поддержания постоянного разрядного тока вызывает рост разрядного напряжения (рис. 4). Когда поток  $\text{O}_2$  снижают с той же скоростью, распыление окисленных слоев идет менее эффективно и поток  $\text{O}_2$

необходимо уменьшать до более низкого значения для перевода поверхности катода обратно в металлическую фазу.

Зависимости  $U_p$ ,  $F(\text{Ti})$ ,  $F(\text{O})$  от потока  $\text{O}_2$  можно сопоставить между собой. Эти зависимости представлены на рис. 5. Отметим, что в отличие от аналогичных кривых для потока  $\text{N}_2$ , приведенных в [12], зависимость  $U_p$  (рис. 5, кривая 3) характеризуется существенно большим ростом и узким максимумом в области насыщения осаждаемой пленки реактивным газом.

В области рабочего интервала потока кислорода, указанного стрелками на рис. 5, резкое возрастание  $U_p$  совпадает с более быстрым спадом интенсивности  $F(\text{Ti})$ . В этой же области начинается резкий рост интенсивности линии O (777.19 nm), вызванный увеличением парциального давления кислорода. Он свидетельствует о насыщении кислородом осаждаемой пленки (образованием  $\text{TiO}_2$ ) и одновременном понижении скорости откачки этой пленкой кислорода.

В области пика  $U_p$  интенсивность линии Ti падает до незначительной величины, а интенсивность линии O испытывает скачкообразный рост. Последнее обстоятельство указывает на то, что насыщение основной массы осаждаемой пленки кислородом происходит очень быстро в этой области потока кислорода. Из-за слабой интенсивности линий Ti в рабочем интервале потока кислорода контроль процесса осаждения пленок  $\text{TiO}_2$  проводился по разрядному напряжению после прохождения им точки максимума или по интенсивности линии атомарного кислорода после прохождения участка скачкообразного роста. Отметим, что поверхность анодов, которые расположены ближе, чем образец, к эмитирующему атомы титана катоду, остается проводящей и условия поддержания разряда не нарушаются.

После пробных напылений пленок  $\text{TiO}_2$  и изучения оптических спектров пропускания была выбрана величина потока кислорода, при котором пропускание пленок соответствовало бинарному соединению  $\text{TiO}_2$ .

## Оптические свойства пленок

### Результаты измерения спектров пропускания

Для определения показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  пленок  $\text{TiO}_2$ , синтезированных в обращенном цилиндрическом магнетроне, были измерены спектры пропускания этих пленок, а также использован метод эллипсометрии [13]. Подложки из стекла и плавленого кварца были такой толщины, чтобы исключить отражение света от тыльной границы и связанные с этим интерференционные эффекты.

Спектры пропускания пленок  $\text{TiO}_2$  при нормальном падении света измерялись спектрофотометром СФ-46 в диапазоне 340–1000 nm. Оптические параметры  $n$  и  $k$  определялись из спектров пропускания, рассчитанных по одноосцилляторной модели [14,15], где коэффициент

пропускания является функцией толщины пленки и комплексного показателя преломления  $n-ik$ . Совмещение измеренного и модельного спектров производилось подбором параметров модели в специально разработанной программе. Точность определения параметров  $n$ ,  $k$  и  $E_g$  составляла 2–3%. Расчеты проводились в рамках одноосцилляторной модели, где показатель преломления  $n$  в области прозрачности ( $\lambda \geq \lambda_g$ ) рассчитывается по следующей формуле [15]:

$$n = \sqrt{1 + A_0 + \frac{b_0}{1 - (\frac{\lambda_0}{\lambda})^2}}, \quad (1)$$

здесь  $\lambda$  — длина волны,  $\lambda_g$  — длина волны края поглощения,  $\lambda_0$ ,  $A_0$ ,  $b_0$  — параметры модели.

Коэффициент поглощения  $k$  в области прозрачности ( $\lambda \geq \lambda_g$ )

$$k = k_u \frac{(\exp(\frac{p_u \cdot \lambda_g}{\lambda}) - 1)}{(\exp(p_u) - 1)}, \quad (2)$$

в области межзонных переходов ( $\lambda \leq \lambda_g$ )

$$k = k_g \left( \left( \frac{\lambda_g}{\lambda} \right) - 1 \right)^p + k_u, \quad (3)$$

где  $k_u$ ,  $p_u$ ,  $k_g$ ,  $p$  — параметры. Для разрешенных прямых и непрямых переходов параметр  $p = 1/2$  и 2, для запрещенных прямых и непрямых переходов —  $p = 3$  и  $3/2$  [16]. Сопоставление значений толщины пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных из эллипсометрических и спектральных измерений, дало удовлетворительный результат.

В расчете величины пропускания  $T$  пленки учитывались поправки, связанные с эффектами отражения от тыльной стороны подложки. Пример совмещения экспериментального и модельного спектров приведен на рис. 6.

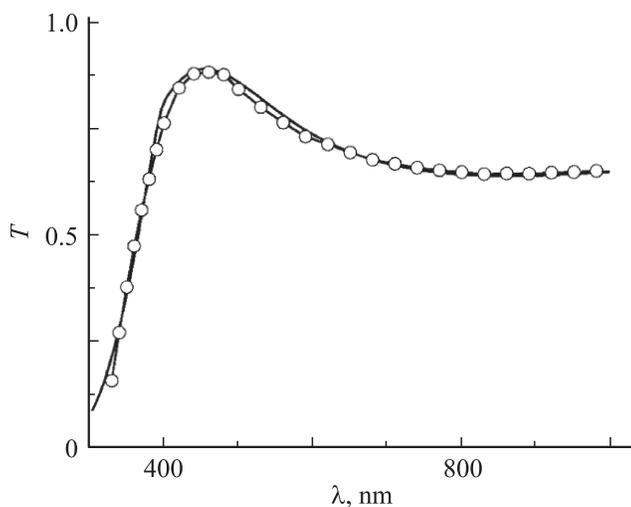


Рис. 6. Измеренные спектры пропускания пленки  $\text{TiO}_2$  (кружки) и рассчитанные спектры при крае фундаментального поглощения 3.1 eV, толщине 87 nm и коэффициенте поглощения в области прозрачности 0.016.

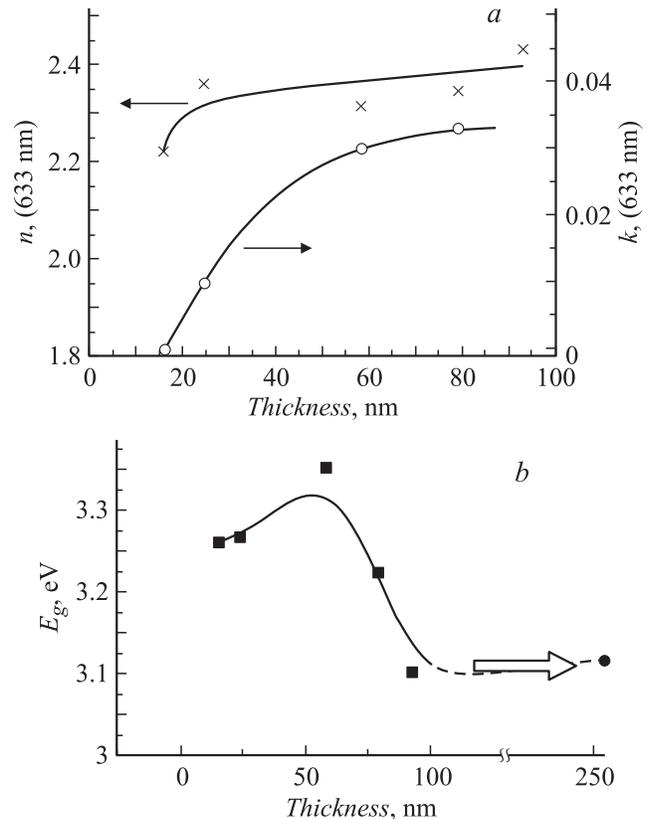


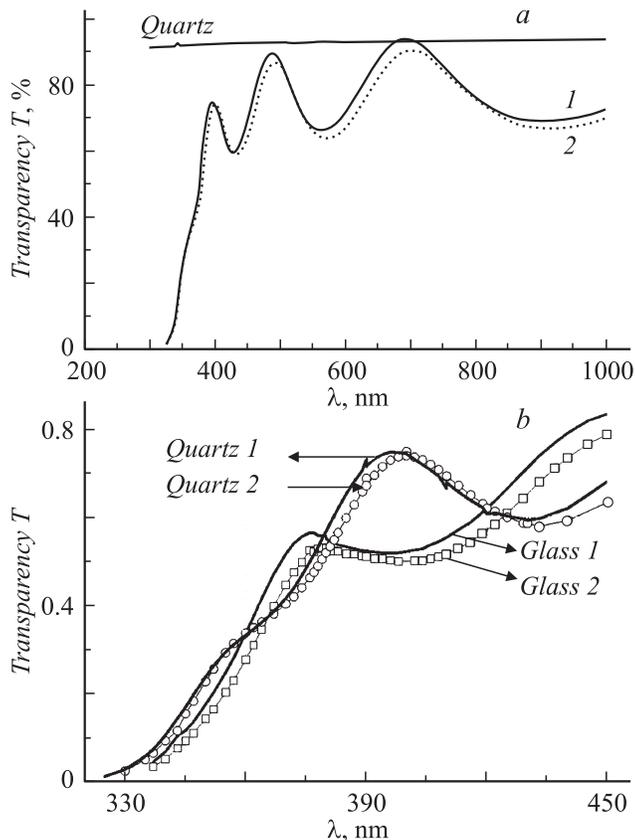
Рис. 7. Зависимости:  $a$  —  $n$  и  $k$ ;  $b$  —  $E_g$  от толщины пленок  $\text{TiO}_2$  на стекле для 633 nm.

На рис. 7 приведены зависимости показателя преломления  $n$  и положения края межзонного поглощения  $E_g$  ( $E_g [\text{eV}] = 1239.85/\lambda[\text{nm}]$ ) от толщины пленки  $\text{TiO}_2$ . Из исследования пленок следует, что при возрастании толщины от 16 до 93 nm величины  $n$  и  $k$  возрастают, а  $E_g$  — уменьшается от 3.25–3.35 до 3.1 eV. Величина  $E_g = 3.25$ –3.35 eV близка к величине  $E_g = 3.28$ –3.32 eV [14] и  $E_g = 3.26$ –3.29 eV [16] для аморфных пленок  $\text{TiO}_2$ .

В таблице приведены полученные величины  $n$  и  $E_g$  для толстых пленок  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на подложки из стекла и кварца при разных температурах. Были также исследованы спектры пропускания пленок толщиной около 300 nm. При таких значениях толщины в спектре проявляются интерференционные эффекты. На рис. 8,  $a$  показаны спектры пропускания пленок  $\text{TiO}_2$ , напылен-

Характеристики напыленных пленок

Параметр	Подложка и температура осаждения			
	стекло		кварц	
	300 К	700 К	300 К	700 К
$E_g, \text{eV}$	3.123	3.107	3.204	3.123
$n$	2.464	2.428	2.399	2.417
$d, \text{nm}$	267	268	297	293



**Рис. 8.** *a* — пропускание пленок  $\text{TiO}_2$  на кварце; *b* — край пропускания пленок  $\text{TiO}_2$  на кварце и стекле. 1 — температура подложки 700 К, 2 — без нагрева подложки.

ных на кварцевую подложку. На рис. 8, *b* представлена высокочастотная часть этих спектров пропускания (край межзонного поглощения).

В области оптической прозрачности  $\text{TiO}_2$  коэффициент поглощения меньше для пленки, напыленной на нагретую подложку. Это видно из положения максимумов на рис. 8, *a*. Максимум кривой пропускания пленки, получаемой на нагретой подложке, касается коэффициента пропускания чистого кварца. Сдвиг максимума в сторону меньших длин волн (для кварцевой подложки — при комнатной температуре) свидетельствует об увеличении поглощения в пленке. Для пленок на стекле пропускание в области оптической прозрачности с температурой подложки изменяется аналогично, но край поглощения сдвинут в сторону длинных волн (рис. 8, *b*).

Край поглощения пленок на кварце имеет ступенчатую структуру, что может свидетельствовать о наличии в пленке двух фаз диоксида титана.

### Результаты эллипсометрических измерений

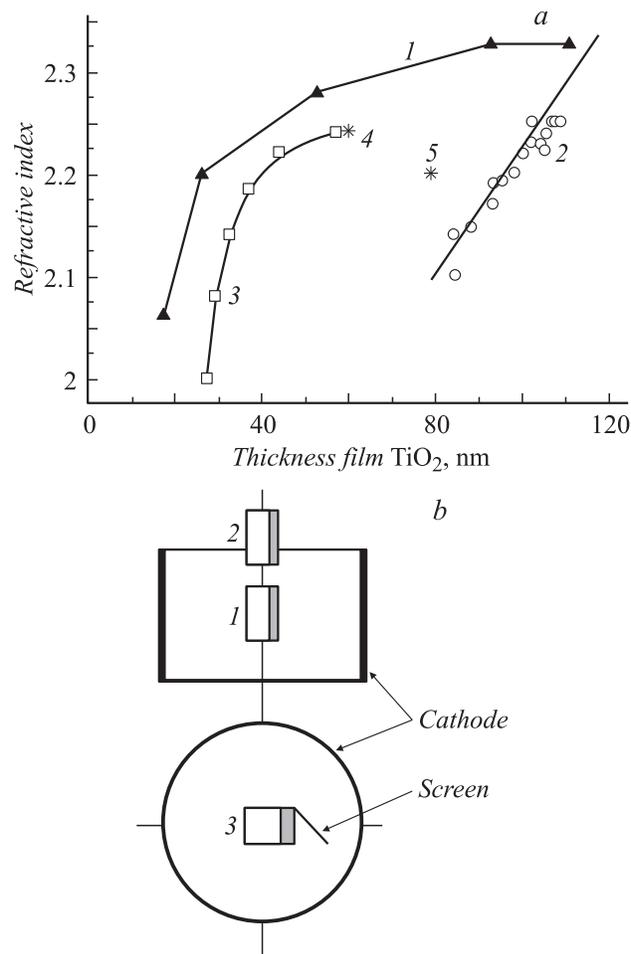
Эллипсометрические измерения проводились на нуль-эллипсометре ЛЭФ-3М-1 при изменении угла падения света от  $44$  до  $80^\circ$  с шагом  $1-2^\circ$  на длине волны  $\lambda = 632.8$  nm. В результате многоугловой эллипсомет-

рии получали эллипсометрические параметры  $\Psi$  и  $\Delta$  от угла падения света, которые сравнивали с компьютерными значениями  $\Psi$  и  $\Delta$  для изотропного случая „среда–пленка–подложка“ при варьировании показателя преломления и толщины пленки. Остальные параметры для расчета задавались как известные постоянные. Экспериментальные значения усреднялись по четырем измерительным зонам [13].

На рис. 9 представлены результаты эллипсометрических измерений  $n$  от толщины пленок  $\text{TiO}_2$ .

Скорость осаждения пленок  $\text{TiO}_2$  в центре магнетрона составляет  $\sim 5.5$  nm/min. Осаждение проводилось на прямой ветви гистерезиса.

Рассмотрим вначале изменения  $n$ , представленные кривой 1. Другие зависимости (кривые 2 и 3), а также образцы 4 и 5 рассмотрим впоследствии по отношению к условиям осаждения на кривой 1. Образцы для нее получены в одинаковом режиме, а толщина варьировалась изменением времени осаждения. Так как осажде-



**Рис. 9.** Изменение показателя преломления пленок  $\text{TiO}_2$  в зависимости от толщины (*a*) и схема напылений пленок (*b*): 1 — подложка в центре магнетрона [15 А, 0,5 Па]; 2 — подложка смещена вверх от центра [15 А, 0,5 Па]; 3 — подложка в центре и частично закрыта экраном [15 А, 0,5 Па]; 4 — подложка в центре [8 А, 0,5 Па]; 5 — подложка в центре [15 А, 1,7 Па].

ние проводилось при таком значении потока  $O_2$ , когда уже произошел скачок интенсивности линии кислорода (см. рис. 5), то это означает, что поглощение кислорода пленкой титана прошло стадию насыщения даже для тех участков поверхности подложки и камеры, где скорость поступления атомов титана максимальна.

Максимальная скорость поступления титана на поверхность достигается на подложках, расположенных в центре магнетрона. Поэтому для образцов на кривой 1 отношение потоков  $Ti$  и  $O_2$  соответствует формированию соединения  $TiO_2$ . (Высших, чем  $TiO_2$ , окислов титана в литературе не отмечается [17] даже при распылении со значительным избытком потока  $O_2$ .)

Видно, что по мере уменьшения толщины пленок, особенно в области 20–30 нм, происходит все более прогрессирующее уменьшение  $n$ . Для сравнения укажем, что размер нанокристаллитов в сплошных пленках  $TiO_2$ , осажденных на ненагретую подложку, по данным [18], составляет  $\sim 17$ –24 нм, т.е. минимальная толщина пленок сравнима со средним размером кристаллитов. Со стороны больших толщин на кривой присутствует тенденция выхода величины  $n$  на плато, но при толщине 110 нм величина  $n$  не достигает значения показателя преломления для поликристаллического беспористого анатаза (2.52 при  $\lambda = 550$  нм [19]).

Отметим, что если бы микроструктура пленки оставалась неизменной при уменьшении толщины, то величина  $n$  также не должна изменяться. Уменьшение  $n$  свидетельствует о значительных микроструктурных изменениях в тонких слоях. Поскольку пленки осаждались с одинаковой скоростью, нельзя предполагать в них различий в количестве загрязнений из остаточной атмосферы вакуумной камеры, а отсутствие значительного нагрева во время осаждения исключает диффузию примесей со стороны подложки. Наиболее правильным представляется объяснение кривой 1 из модели температурных зон роста пленок, предложенной в [20] и дополненной для метода распыления в [21]. В этих моделях роста основным фактором, влияющим на микроструктуру пленок, является „соответственная температура“  $T_f T_m$ , где  $T_f$  — температура роста пленки, а  $T_m$  — температура плавления материала пленки в кельвинах. При температуре подложки  $T_f < 0.3T_m$  поверхностная диффузия адатомов мала и ожидается рост пленок низкой плотности с плохо определяемыми границами зерен, разделенными микропорами. Температура плавления  $TiO_2$  равна 2116 К, т.е.  $0.3T_m = 633$  К. Такая равновесная температура подложки из-за нагрева в газовом разряде при осаждении в условиях эксперимента не достигается. В проведенных экспериментах температура подложки достигала значений  $\approx 473$  К ( $0.22T_m$ ). Время выхода температуры на равновесное значение, согласно измерениям термпарой, примерно 9–10 мин. Поверхностная температура подложки при магнетронном напылении, измеренная в [22] пленочным термосопротивлением, достигает равновесного значения уже через 2.5 мин.

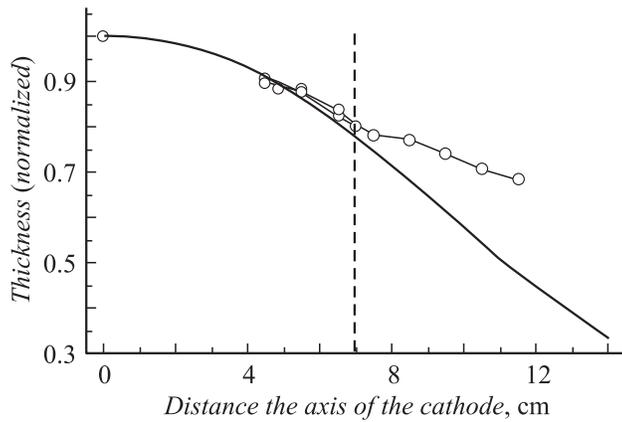
Таким образом, возможно следующее объяснение меньшего показателя преломления  $n$  в сравнении с показателем преломления поликристаллического беспористого анатаза. Для наиболее толстых пленок температура роста не достигает величины  $0.3T_m$ , необходимой для формирования плотной кристаллической структуры  $TiO_2$ . Снижение  $n$  с уменьшением толщины (или времени роста) соответствует еще более пониженной температуре формирования пленки. Для самых тонких пленок ( $\approx 20$  нм) плотность и соответственно  $n$  могут дополнительно уменьшаться из-за не полного срастания нанокристаллитов на ранних стадиях роста.

Образец 5 (рис. 9, а) осажден при давлении аргона в камере 1.7 Па, т.е. в 3.4 раза большем, чем для пленок той же толщины на кривой 1, и его показатель  $n$  меньше. В модели [21], развитой для осаждения катодным распылением, давление аргона является параметром, сдвигающим соответствующую температуру  $T_f T_m$  в большую сторону, т.е. температурные границы образования пленок с пониженной плотностью сдвигаются к более высоким температурам, а при одинаковых температурах плотность пленок снижается с увеличением давления аргона. Физически это объясняется рассеянием атомов  $Ti$  на атомах  $Ar$  с потерей энергии, в результате чего они теряют возможность перемещаться по поверхности подложки за счет первоначального импульса, достраиваться в упорядоченную структуру, а также нагревать подложку при термализации кинетической энергии.

Оценка длины пробега атомов титана дает значение  $L$  для 0.5 и 1.7 Па соответственно 30.6 и 9 мм. При таких значениях длины пробега и расстояния от катода до подложки 100 мм число атомов  $Ti$ , достигающих подложки без столкновений, составляет 3.8% для 0.5 Па и ничтожно мало —  $1.5 \cdot 10^{-3}\%$  для 1.7 Па. Уменьшение  $n$  с ростом давления аргона наблюдали также в работе [23]. При изменении давления аргона (0.2, 0.6 и 2 Па) показатель преломления изменялся как 2.42, 2.27, 2.25 соответственно.

Образцы пленок для кривых 2 и 3 были получены в условиях наклонного падения атомов  $Ti$  на подложку, как это представлено схематически на рис. 9, б. Для пленок кривой 3 экран, установленный под углом  $45^\circ$ , перекрывал поток атомов  $Ti$ , падающих по нормали к поверхности подложки. Держатель подложек был расположен в центре катода, как для пленок на кривой 1. Для кривой 2 не только отсутствовал поток атомов  $Ti$ , падающих по нормали, но и была увеличена длина пробега от катода до подложки. Такая позиция подложек соответствует краю распределения толщины пленки по подложке.

О положении образцов относительно расчетной кривой распределения толщины можно судить по рис. 10. Расчет проведен методом, описанным в [9]. Распределения толщины слоя нормированы к толщине в центре магнетрона. Различие экспериментального и рассчитанного распределений может быть связано с несколько



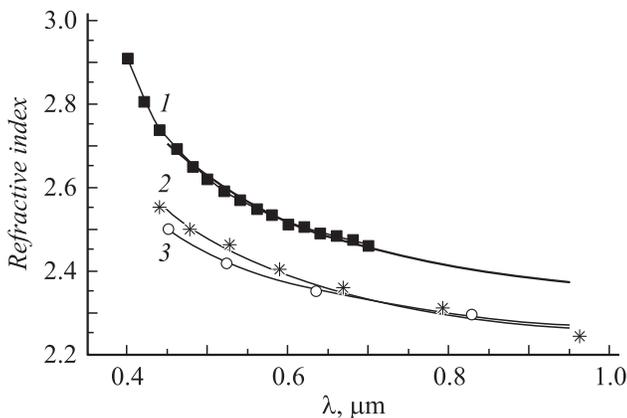
**Рис. 10.** Рассчитанное (линия) и экспериментальное (точки) распределение толщины пленки вдоль оси катода. Вертикальная линия соответствует краю зоны эрозии катода.

большей плотностью эмиссии титана с краев зоны эрозии катода и рассеянием атомов Ti на аргоне.

Известно [24], что осаждение при наклонном падении сопровождается эффектами затенения соседних участков поверхности растущими кристаллитами (особенно при температуре подложки  $T_f \leq 0.3T_m$  и низкой энергии адсорбирующихся атомов) и ростом пористости. Кроме того, в обоих случаях (кривые 2 и 3) нагрев подложки плазмой меньше, чем для кривой 1. Для кривой 2 максимальное расстояние, с которого прибывают атомы Ti, равно 190 nm ( $\sim 0.6\%$  атомов без столкновений). Таким образом, энергия этой части атомов становится существенно меньше начальной.

Уменьшение нагрева подложки плазмой, термализация энергии атомов Ti при рассеянии на аргоне и эффекты затенения снижают плотность пленок и величину показателя  $n$  с толщиной гораздо быстрее, чем для кривых 1 и 3.

Для достаточно толстых пленок была определена дисперсия  $n$  (рис. 11).



**Рис. 11.** 1 — анатаза, 2 — пленка TiO<sub>2</sub> толщиной 19 nm, 3 — пленка TiO<sub>2</sub> толщиной 89 nm.

Для сравнения приведена дисперсия показателя преломления монокристалла двуокиси титана в форме анатаза. Экспериментальные точки аппроксимированы по формуле Коши:  $n = a + b\lambda^{-2}$ , где  $a$  и  $b$  — параметры аппроксимации.

Необходимо отметить полезный прикладной результат, вытекающий из сравнения кривых 1 и 3. Цилиндрические инвертированные магнетроны применяют для нанесения покрытий на трехмерные образцы сложной формы, которые могут содержать углубления. Наш эксперимент показывает, что при осаждении в углубления под косым углом при достаточной толщине ( $> 40$  nm) показатель  $n$  снижается всего лишь на  $\sim 2\%$  по сравнению с фронтальной поверхностью.

Получение пористых пленок за счет увеличения давления Ag или наклонного напыления может быть использовано для увеличения их фотокаталитической способности. В работе [10] фотокаталитическая активность пленок TiO<sub>2</sub> возрастала почти пропорционально пористости с ростом давления Ag.

## Заключение

По спектрам излучения плазмы в аргоне с добавлением кислорода проведена идентификация линий газовых компонент и распыляемого с катода вещества в оптическом диапазоне длин волн 350–820 nm для цилиндрического газового разряда магнетронного типа. Исследовано влияние величины потока химически активного газа (O<sub>2</sub>) на напряжение разряда обращенного цилиндрического магнетрона, на интенсивность излучения атомов Ti и атомов реагирующего газа.

По характеру изменения интенсивности спектральных линий и напряжения разряда определены условия синтеза покрытий TiO<sub>2</sub>. Оптический контроль по спектральным линиям является более информативным, так как позволяет одновременно регистрировать поведение сразу нескольких компонент газовой среды химически активной плазмы.

Обнаружена зависимость показателя преломления от толщины пленок TiO<sub>2</sub>, а именно его уменьшение в пленках наноразмерных толщин, связанное со структурными особенностями роста. Уточнение этих особенностей возможно, в частности, с привлечением других методов характеристики тонких пленок.

Исследовано изменение оптической энергетической щели в пленках TiO<sub>2</sub> в диапазоне наноразмерных толщин 16–93 nm. Показано, что наклонное напыление и процессы потери энергии атомов титана при рассеянии на аргоне снижают величину показателя преломления.

На примере пленок TiO<sub>2</sub> показано, что в обращенном цилиндрическом магнетроне постоянного тока можно осуществлять реактивное осаждение тонких пленок изолирующих материалов. При этом не требуются высокочастотные источники питания и сложные устройства для их согласования с разрядной системой.

Авторы благодарны И.В. Блонскому, В.Н. Порошину и О.Г. Сарбею за обсуждение результатов работы и полезные критические замечания, способствовавшие улучшению окончательного текста статьи.

## Список литературы

- [1] *Musil J., Baroch P., Vlček J.* et al. // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 475. p. 208–218.
- [2] *Tanemura S., Miao L., Wunderlich W.* et al. // *Sci. and Techn. of Advanced Materials*. 2005. Vol. 6. P. 11–17.
- [3] *Goncharov A.A., Demchishin A.V., Demchishin A.A.* et al. // *Techn. Phys.* 2007. Vol. 52. N 8. P. 1073–1078.
- [4] *Блонский И.В., Гончаров А.А., Демчишин А.В.* и др. // *ЖТФ*. 2009. Т. 29. Вып. 7. С. 127–132.
- [5] *Гончаров А.А., Демчишин А.В., Костин С.Г.* и др. // Декларация пат. № 1994. 15.09. 2003. Бюл. № 9.
- [6] *Bobkov V.V., Alimov S.S., Andreiev V.V.* et al. // 29 th EPS Conf. on Plasma Phys. and Contr. Fusion. 2002. Vol. 26B. P. 2.028.
- [7] *Евсюков А.Н., Стеценко Б.В.* // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. Вып. 6. С. 99–101.
- [8] *Сейдман Л.А.* // *Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы*. 1985. Вып. 2(175). С. 69–75.
- [9] *Panchenko O.A., Goncharov A.A., Demchishin A.V.* et al. // *Problems of Atomic Sci. and Techn. Ser. Plasma Physics* (11). 2005. N 2. P. 170–172.
- [10] *Berg S., Blom H-O., Larsson T.* et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1987. Vol. 5(2). P. 202–207.
- [11] *Ellmer K., Mientus R.* // *Proc. 11 Conf. on High Vacuum, Interfaces and Thin Films*. Dresden. Germany, 1994.
- [12] *Demchishin A.V., Evsyukov A.N., Goncharov A.A.* et al. // *Problems of Atomic Sci. and Techn. Ser. Plasma Physics* (14). 2008. N 6. P. 195–197.
- [13] *Азам Р., Башара Н.* *Эллипсометрия и поляризованный свет*. М.: Мир, 1981.
- [14] *Физика тонких пленок / Под ред. Г. Хасса и З.Э. Туна*. М.: Мир, 1967. Т. 2. 152 с.
- [15] *Гарбуниб М.* *Физика оптических явлений*. М.: Энергия, 1967. 374 с.
- [16] *Ionic Materials* // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 3. Is. 4. P. 1338–1351.
- [17] *Bendavid A., Martin P.J., Jamting A.* et al. // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 355–356. P. 6–11.
- [18] *Zhang M., Lin G., Dong Ch.* et al. // *Surface and Coatings Techn.* 2007. Vol. 201. P. 7252–7258.
- [19] *Wriedt H.A., Murray J.L.* *Binary Alloy Phase Diagrams*. Vol. 2. Ohio: American Society for Metals, 1986.
- [20] *Barnes M.C., Kumar S., Green L.* et al. // *Surface and Coatings Techn.* 2005. Vol. 190. P. 321–330.
- [21] *Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R.* *Introduction to Ceramics*. N.Y.: Wiley, 1976.
- [22] *Мовчан Б.А., Демчишин А.В.* // *ФММ*. 1969. Т. 28. Вып. 4. С. 653–660.
- [23] *Thornton J.A.* // *J. Vac. Sci. Techn. A*. 1986. Vol. 4(6). P. 3059–3065.
- [24] *Han J.G.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 42. P. 043 001.