

Реактивные методы осаждения пленок оксидов титана (обзор)

Д. Б. Золотухин, В. А. Бурдовицин, А. В. Тюньков, Ю. Г. Юшков, Е. М. Окс,
Д. А. Голосов, С. М. Завадский

Обзор посвящен анализу преимуществ и недостатков существующих реактивных методов осаждения пленок оксида титана. Особое внимание уделено традиционным методам – магнетронному распылению в атмосфере активных газов и вакуумно-дуговому осаждению, а также обсуждаются возможности реактивного электронно-лучевого испарения, в том числе альтернативного электронно-лучевого испарения титана в форвакууме (1–15 Па) в атмосфере кислорода с последующим осаждением паров на подложку. Показано, что к преимуществам электронно-лучевого испарения в форвакууме следует отнести простоту реализации и возможность получения стехиометрических пленок TiO_2 , причем при более высокой скорости осаждения и меньшем энергопотреблении.

Ключевые слова: реактивное осаждение, тонкие пленки оксида титана, магнетронное распыление, вакуумно-дуговое осаждение, реактивное электронно-лучевое испарение.

Введение

Тонкие пленки оксида титана привлекают внимание как перспективный конструкционный материал для различных отраслей новой техники. Оксид титана является прекрасным материалом для твердотельных устройств, а именно, датчиков, фоточувствительных элементов и др. [1–3]. Имея высокий показатель преломления ($n \approx 2,4$), высокую термическую и химическую стабильность свойств, пленки оксида титана широко используются в качестве слоев многослойных оптических фильтров [4] и оптических волноводов [5]. Благо-

даря высокой диэлектрической проницаемости в настоящее время рассматривается возможность использования оксида титана в микроэлектронике для создания нового поколения систем хранения заряда (динамическая память, полевые транзисторы и т. д.) [6].

Пленки TiO_2 наносят с использованием золь-гель метода [7], химического осаждения из паровой фазы [8], или ионно-ассистированного осаждения [9] и распыления [10]. Среди этих методов реактивное магнетронное распыление является одним из наиболее распространенных и привлекательных для промышленности в силу таких его особенностей, как использование в качестве мишени металла, высокой скорости осаждения и контролируемости состава пленок [11].

Существует другой подход к формированию оксидных покрытий, основанный на электронно-лучевом испарении с последующим осаждением испаренного вещества на подложку, причем при напуске в область испарения кислорода при давлениях обычно не выше 0,1 Па. К числу главных преимуществ электронно-лучевого метода следует отнести возможность гибкого регулирования плотности мощности пучка, дающая возможность контролировать скорость осаждения в весьма широких пределах (и достигать величин порядка единиц мкм/мин). Ввиду отсутствия кипения и разбрызгивания испаряемого материала, его пары практически не содержат капельной фракции, что выгодно отличает электронно-лучевой метод от дугового.

Золотухин Денис Борисович¹, научный сотрудник, к.ф.-м.н.
Бурдовицин Виктор Алексеевич¹, профессор, д.т.н.
Тюньков Андрей Владимирович¹, доцент, к.т.н.
Юшков Юрий Георгиевич¹, доцент, к.т.н.
Окс Ефим Михайлович¹, заведующий кафедрой, профессор, д.т.н.

Голосов Дмитрий Анатольевич², доцент, к.т.н.
Завадский Сергей Михайлович², доцент, к.т.н.

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.
E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com; burdov@fet.tusur.ru;
andrew71@sibmail.com; yushkovyu@mail.ru; oks@fet.tusur.tu

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники.

Беларусь, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6.
E-mail: svad@bsuir.by

Статья поступила в редакцию 15 августа 2017 г.

© Золотухин Д. Б., Бурдовицин В. А., Тюньков А. В.,
Юшков Ю. Г., Окс Е. Ф., Голосов Д. А., Завадский С. М., 2017

Одной из причин, сдерживающих широкое распространение реактивного электронно-лучевого метода, является необходимость обеспечения долговечности электронного источника (чаще всего термокатодного) в условиях присутствия химически активного газа. Это требование заставляет либо организовывать усложняющую систему дифференциальную откачку, либо снижать давление кислорода до величин порядка 0,01–0,1 Па, что негативно сказывается на скорости плазмохимических реакций и, следовательно, на скорости формирования покрытий.

Эффективное электронно-лучевое испарение при гораздо более высоких давлениях (1–100 Па) стало возможным с появлением так называемых форвакуумных плазменных источников электронов [12], способных надежно работать в кислородной атмосфере при повышенных давлениях. Применение форвакуумных источников позволяет интенсифицировать реакцию испаренных частиц с молекулами активного газа, сохранив описанные выше преимущества реактивного испарения при традиционных пониженных давлениях.

Целью настоящей работы является проведение сравнительного обзора основных физических методов получения пленок оксида титана, а также сопоставление преимуществ и недостатков реактивного электронно-лучевого испарения в форвакууме по сравнению с существующими методами.

Особенности техники и методики реактивных методов

Магнетронное распыление

Реактивное магнетронное распыление представляет собой наиболее распространенный метод получения пленок оксида титана. К достоинствам метода следует отнести возможность осаждения на поверхности большой (несколько квадратных метров) площади, хорошую однородность и равномерность покрытия, возможность регулировки состава и структуры пленок путем изменения состава газовой атмосферы, тока разряда, режима

питания магнетрона (непрерывный, импульсный), а также видом магнетрона (сбалансированный, несбалансированный). Вместе с тем, процессы реактивного магнетронного распыления, применяемые для осаждения пленок оксида титана, обладают общим недостатком, проявляющимся в наличии гистерезиса, т. е. неоднозначной зависимости напряжения разряда, а, следовательно, и скорости нанесения пленки от потока кислорода.

В работе [13] представлены результаты осаждения пленок TiO_x с использованием магнетронной распылительной системы (MPC) мощностью 75 кВт. Давление смеси Ar/O_2 во всех экспериментах оставалось неизменным и равным 0,53 Па. В процессе нанесения пленок одновременно контролировались два параметра: разрядный ток и скорость натекания кислорода. Это позволило авторам удерживать процесс в пределах внутренней области петли гистерезиса. Полученные в таких условиях пленки были аморфными. Скорость осаждения составила 58 нм/мин.

Авторы работы [14] представляют результаты осаждения пленок оксида титана в магнетронной системе мощностью 75 Вт при общем давлении смеси Ar/O_2 равном 4 Па. Катод представлял собой диск диаметром 5,08 см. При расстоянии катод-подложка, равном 10 см, скорость осаждения составила 13 нм/мин. Скорости натекания кислорода 12 мл/мин оказалось достаточно для осаждения стехиометрического TiO_2 . Минимальное натекание кислорода, при котором еще образуется TiO_2 , составляет 3,0 мл/мин. При этом, однако, есть существенное различие в скорости осаждения в зависимости от того, как установлено это натекание: при его повышении или снижении.

Целью исследования, представленного в [15], стало установление механизма осаждения пленки на ранних стадиях. Для этого магнетрон с титановой мишенью был размещен в закрытом объеме, имеющем отверстие диаметром 3 мм для выхода распыленных частиц, которые затем попадали на подложку. Давление аргона в магнетроне 10 Па, мощность разряда 100 Вт. Схема установки представлена на рис. 1.

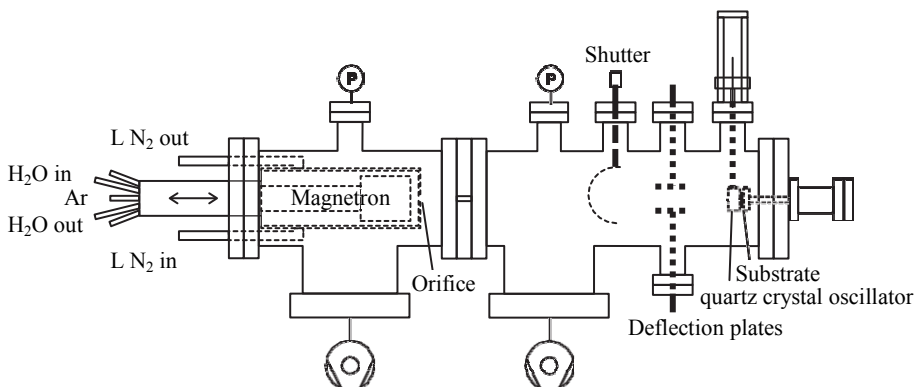


Рис. 1. Схема эксперимента по магнетронному распылению титановой мишени [15].

По мнению авторов работы [15], бомбардировка катода ионами аргона вызывает эмиссию атомов металла. Когда плотность атомов металла превышает порог насыщения, происходит зародышеобразование в паровой фазе. Растущие кластеры сосредоточены вблизи мишени, где они захватывают распыленные атомы. Кластеры покидают область образования, увлекаясь потоком газа. Часть кластеров покидают объем магнетрона и попадают на подложку. Измерения на подложке количества кластеров и их размеров в зависимости от времени позволяют оценить их поток и плотность в объеме магнетрона.

Весьма обнадеживающими выглядят результаты, представленные в [16]. Авторы этой работы использовали в качестве мишени магнетронного DC-разряда структуры TiO_x , причем x изменяли от 0 до 1,75. Мишени изготавливались путем спекания смеси порошков Ti и TiO_2 . Для чисто металлической мишени ($x = 0$) наблюдается гистерезис на зависимостях напряжения разряда и скорости осаждения от натекания кислорода (рис. 2). При натекании кислорода, равном 0,6 мл/мин, наблюдается резкое снижение скорости осаждения при одновременном скачкообразном росте напряжения разряда. Как показали эксперименты, с увеличением содержания кислорода в мишени гистерезис ослабевает и, в конце концов, исчезает вовсе. Мишень из стехиометрического TiO_2 обеспечивает наивысшую скорость в чистом аргоне. Объяснение приведенных результатов строится на различии коэффициентов распыления атомов из чисто металлической и оксидной мишеней. К сожалению, в статье не приводятся абсолютных значений скоростей осаждения.

Авторы работы [17] сообщают об осаждении аморфных пленок TiO_2 толщиной до 100 нм ВЧ и DC магнетронным распылением со скоростью 1 нм/мин. Полученные пленки были беспористыми и гладкими. При этом методом XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) обнаружено наличие тонкого (порядка одного нанометра) металлического слоя на подложке, в то время как остальная часть пленки представляла собой диоксид титана.

В работе [18] использовалась магнетронная распылительная система (МРС), схематически изображенная на рис. 3. Распыление мишени Ti марки ВТ1-0 $\varnothing 160$ мм и толщиной 10 мм осуществлялось в среде Ar с различным содержанием реактивного газа O_2 . Содержание O_2 в смеси рабочих газов изменялось от 0 до 50 % при общем давлении в камере 0,05–0,06 Па. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1.

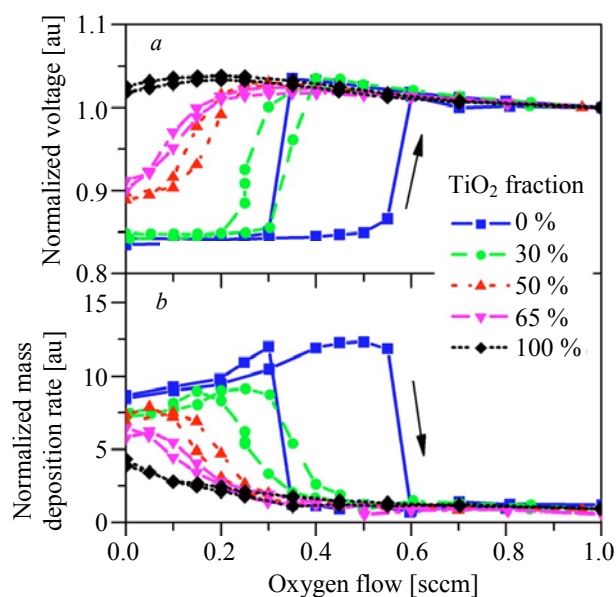


Рис. 2. Напряжение разряда (а) и скорость осаждения для пяти различных составов распыляемой мишени (б). Значения нормированы на значение при скорости натекания O_2 1 мл/мин [16].

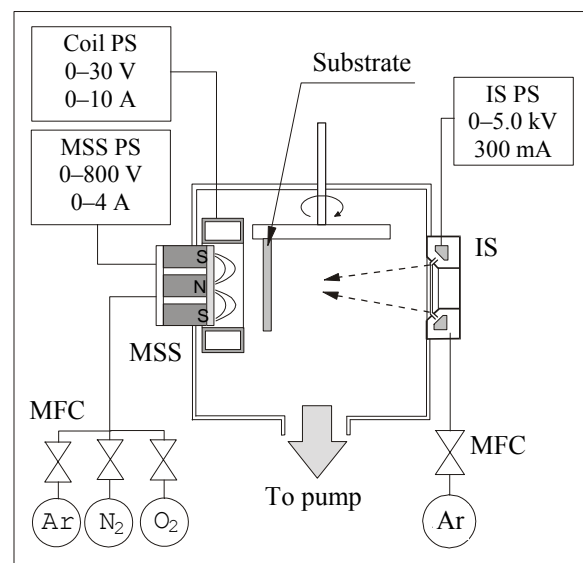


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев TiO_2 методом реактивного магнетронного распыления: IS – ионный источник; MSS – магнетронная распылительная система; PS – блок питания; MFC – регулятор расхода газа [18].

Установлено, что с увеличением скорости откачки происходит увеличение напряжения разряда МРС (рис. 4) и уменьшение перепада напряжения при переходе из металлической моды процесса в реактивную и обратно. При высоких скоростях откачки переход в реактивную моду процесса происходил при больших потоках реактивного газа и площадь гистерезиса характеристик разряда магнетронной распылительной системы значительно уменьшалась (рис. 4), что позволило стабили-

лизировать процесс реактивного магнетронного распыления без применения специальных систем контроля. Пленки осаждались до толщины 100–300 нм со средней скоростью нанесения 0,2–0,3 нм/с при расстоянии мишень-подложка, равным 11 см, и мощности разряда 1 кВт, причем перед напылением производилась очистка подложек ионным пучком, генерируемым ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем.

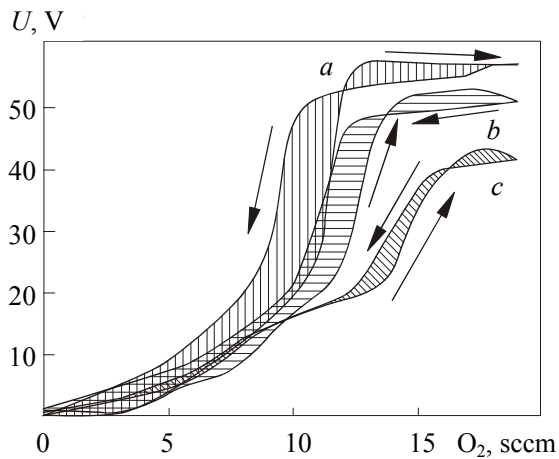


Рис. 4. Зависимость изменения напряжения разряда МРС от скорости натекания реактивного газа O_2 при распылении Ti мишени при различной скорости откачки: a – 650 л/с, b – 800 л/с, c – 1150 л/с. Минимальное напряжение разряда принято за ноль [18].

На рис. 5 представлены полученные авторами [18] зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения на длине волны 630 нм от потока O_2 при реактивном магнетронном нанесении пленок TiO_2 .

Из рис. 5 следует, что близкие к стехиометрическим пленки получены при содержании кислорода в смеси рабочих газов Ar/O_2 более 24 %. При этом показатель преломления пленок достигал значения 2,45. Пленки, близкие к стехиометрическим, имели сравнительно низкий коэффициент поглощения (менее 0,05). Следует отметить, что показатель преломления и коэффициент поглощения титана на длине волны 0,63 мкм составляет соответственно $n = 2,67$, $k = 3,72$. Увеличение содержания кислорода в смеси рабочих газов более 30 % вело к снижению показателя преломления и резкому увеличению поглощения пленок. Таким образом, авторами показано, что методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении возможно воспроизводимое нанесение слоев оксида титана с коэффициентом преломления 2,34–2,38 и коэффициентом поглощения 0,006–0,02. Получены пленки TiO_2 со значением диэлектрической проницаемости 25–38 и тангенсом угла диэлектрических потерь 0,01–0,02, которые могут быть использованы в качестве оптических покрытий и диэлектриков конденсаторных структур для интегральных микросхем с многоуровневой разводкой.

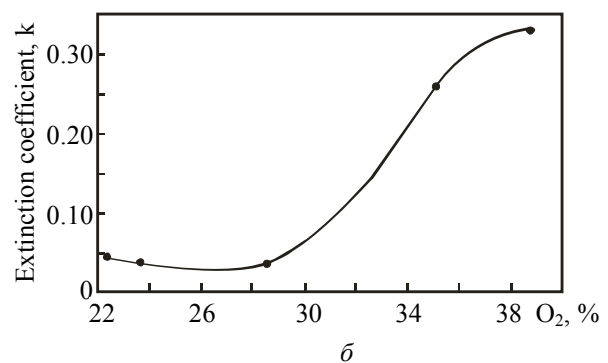
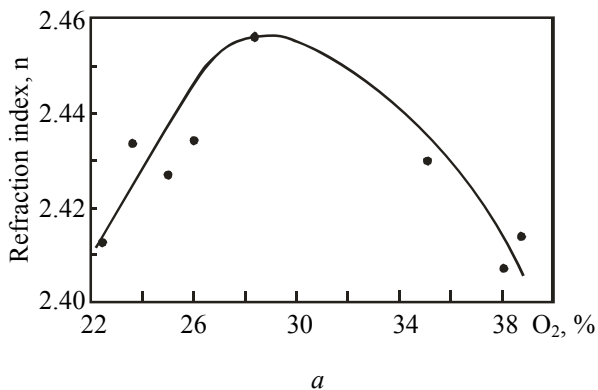


Рис. 5. Экспериментальные результаты: a – зависимость показателя преломления на длине волны 0,63 мкм от процентного содержания кислорода в смеси Ar/O_2 рабочих газов; b – зависимость коэффициента поглощения на длине волны 0,63 мкм от процентного содержания кислорода в смеси Ar/O_2 рабочих газов [18].

Вакуумно-дуговое осаждение

Устройства на основе вакуумной дуги широко используются для формирования покрытий на основе диоксида титана. В таких устройствах генерация плазмы рабочего вещества обычно осуществляется на интегрально холодном катоде в катодных пятнах с высокой плотностью тока

(вплоть до 10^6 А/см²) в атмосфере кислорода. Неоспоримым преимуществом данного подхода является 100%-ионизация рабочего вещества, что позволяет в сочетании с подачей на подложку отрицательного смещения получать покрытия диоксида титана с хорошими адгезионными, оптическими и каталитическими свойствами. При этом скорость напыления таких покрытий может дости-

гать до 1 мкм/мин. Серьезным недостатком, ограничивающим применение данного подхода в области оптики и электроники, является наличие капельной фракции в плазменном потоке, что в значительной степени влияет на чистоту формируемого покрытия. Использование различных фильтрующих устройств позволяют устранить указанный недостаток, однако эффективность использования плазменного потока на подложку снижается практически на 75–95 % [19, 20].

Отличительной особенностью устройств на основе вакуумной дуги, функционирующей как в постоянном, так и в импульсном режимах, является возможность получения пленок диоксида титана с различными свойствами за счет широкого диапазона регулировки различных параметров (ток и форма разряда, состав катода, смещение на подложке, поток кислорода).

Vendavid и др. [20–22] в своих работах исследовали влияние напряжения смещения на оптические свойства пленок, их твердость и трансформацию фаз. Дуга функционировала в постоянном режиме с током 120 А, остаточное давление было на уровне 2×10^{-4} Па, рабочее давление составляло 0,35 Па при расходе кислорода 30 мл/мин, ток ионов титана 200 мА. Толщина покрытий составляла порядка 500 нм. Напряжение смещения варьировалось в диапазоне от 0 до 400 В. При отсутствии смещения на подложке формируется анатаз, при смещении на подложке величиной –50 В пленка получается аморфной, начиная со смещения в –100 В пленка кристаллизуется в рутил с различной ориентацией (рис. 6).

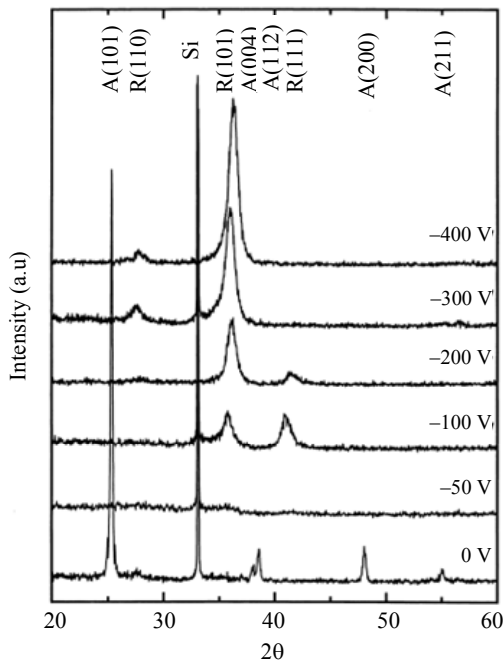


Рис. 6. Трансформация фазы покрытия в зависимости от смещения на подложки [22].

По мнению авторов, в механизм образования рутила положено два фактора. Первый – большое количество ионов титана, второй – большая энергия бомбардирующих частиц. Кроме этого, увеличение смещения на подложке приводит к увеличению сжимающего напряжения более чем в 2,5 раза (рис. 7) и твердости с 12 до 18 ГПа (рис. 8). Данный факт обусловлен меньшим размером зерен рутила (около 20 нм) по сравнению с анатазом (несколько сотен нм). Показатель преломления пленок рутила немного выше, чем у аморфных пленок и анатаза, что также связывается с большей плотностью фазы, а коэффициент затухания не изменился. Ширина запрещенной зоны покрытий (рис. 9) соответствует табличным: для анатаза 3,2 эВ, для рутила 3,04 эВ. Скачкообразное поведение связывается с трансформацией фаз диоксида титана.

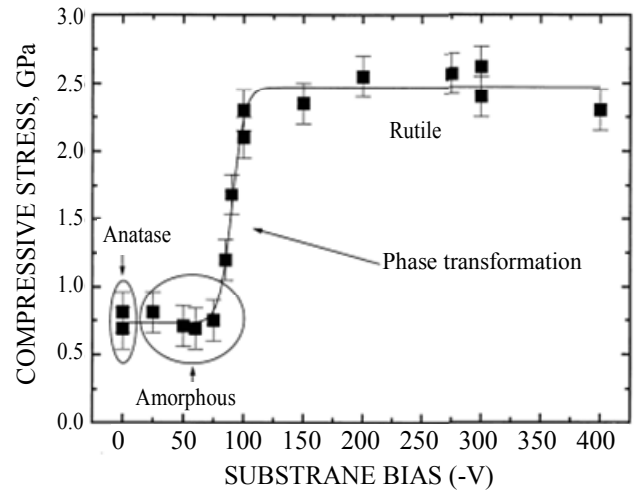


Рис. 7. Напряжение сжатия покрытия в зависимости от потенциала смещения на подложке [22].

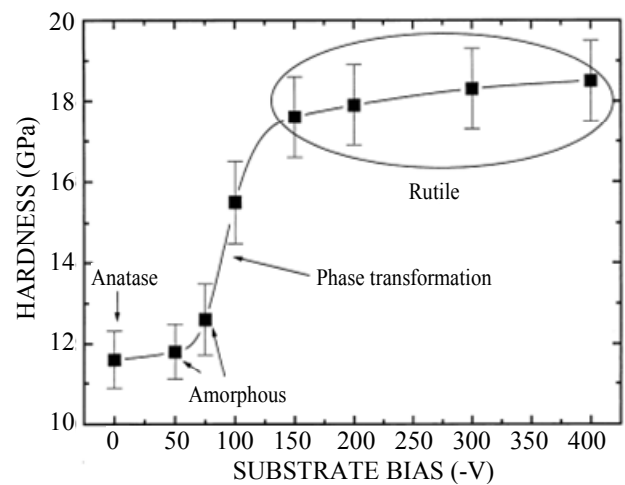


Рис. 8. Твердость покрытия в зависимости от потенциала смещения на подложке [22].

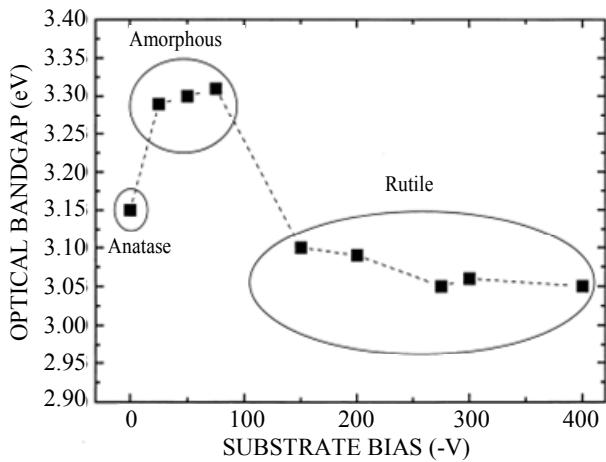


Рис. 9. Ширина запрещенной зоны покрытия в зависимости от потенциала смещения на подложке [22].

В работе [23] авторы исследовали зависимость толщины осажденного слоя диоксида титана от потока кислорода. Обнаружено, что с увеличением расхода газа резко уменьшается формируемый слой. Так, для расходов в 60, 120 и 180 мл/мин толщина покрытия составляла 540, 350 и 240 нм соответственно (рис. 10), при этом время напыления составляло 1 минуту, напряжение смещения 2,5 кВ, температура подложки 120 °С.

Поток газа (кислорода), подаваемого в область формирования покрытия, сказывается не только на скорости роста покрытия. В работе [24] показано, что расход газа влияет как на стехиометрию формируемого покрытия (рис. 11), так и на его поверхностное сопротивление. Параметры экспериментов представлены в таблице. При давлениях менее 2×10^{-2} Па покрытие является хорошо проводящим, если же давление выше указанной величины, то значительно возрастает поверхностное сопротивление в результате избыточного ко-

личества кислорода в пленке. Последующий отжиг образца в течении 1 часа при температуре 750 °С способствует уменьшению дефектов кристаллической решетки и последующему увеличению поверхностного сопротивления. В таблице представлены параметры эксперимента в работе [24].

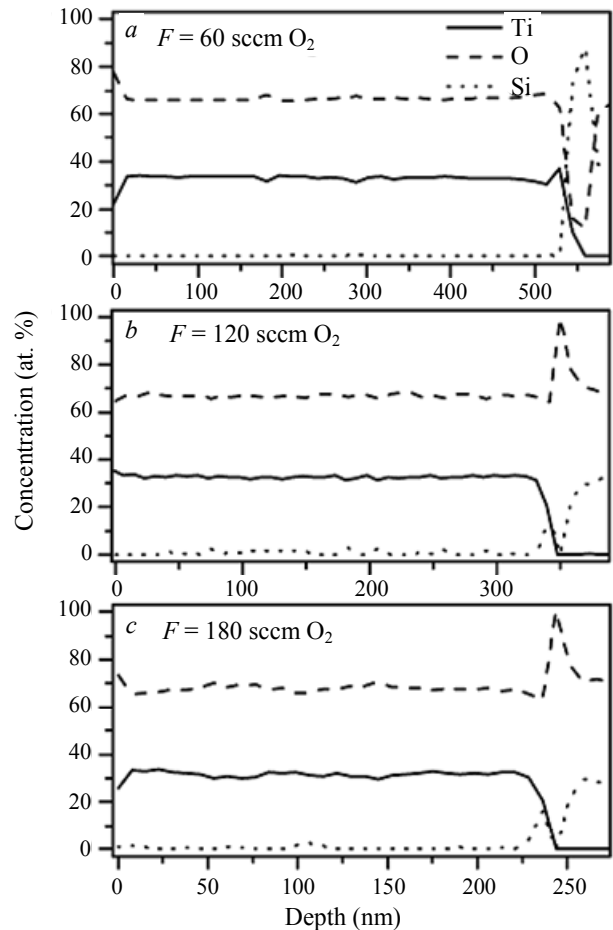


Рис. 10. Зависимость толщины покрытия от расхода кислорода [23].

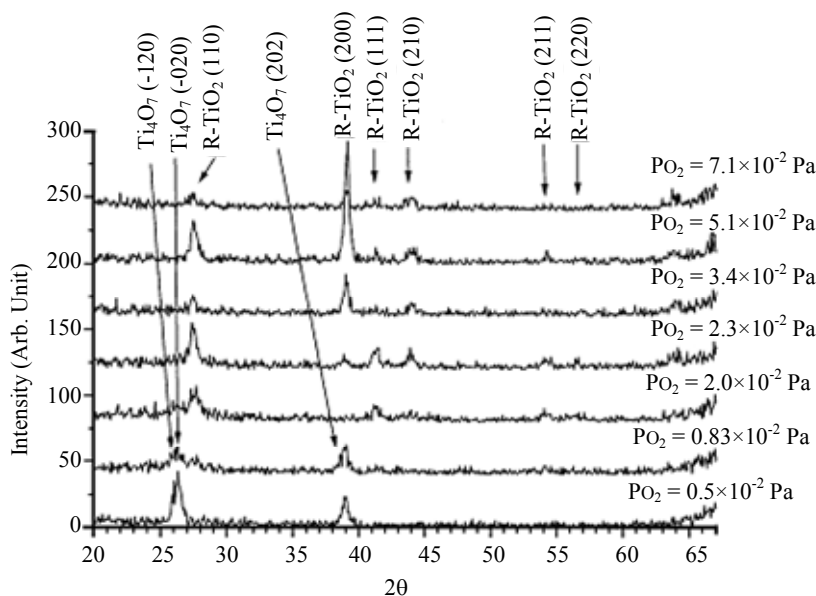


Рис. 11. Трансформация фаз в зависимости от давления кислорода [24].

Таблица

Параметры эксперимента [24]

Base pressure (Pa)	2×10^{-3}
Arc pulse frequency (Hz)	60
Arc pulse width (ms)	1
Arc current (A)	180
Arc mean current (A)	0.8
Substrate bias voltage (V)	-50
Oxygen pressure (Pa)	0.5×10^{-2} to 7.1×10^{-3}
Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)	400
Film thickness (nm)	450

Электронно-лучевое испарение

Электронно-лучевой метод испарения привлекателен тем, что энергия электронного пучка подводится концентрированно непосредственно к поверхности мишени, где формируется поток пара. Благодаря этому возможно получать пленки тугоплавких металлов – тантала, молибдена и др. При электронно-лучевом испарении капельная фракция в составе испаренного материала практически отсутствует. Другим преимуществом является то, что подложки в процессе осаждения нагреваются много меньше мишени, так как подложки, как правило, располагаются на довольно большом расстоянии от испарителя (десятки см).

Метод позволяет осаждать покрытия на подложках относительно большой площади, с характерным размером порядка сотен миллиметров [25]. Регулировкой плотности мощности пучка данный метод позволяет варьировать скорость осаждения пленки от 1 нм до нескольких микрометров в минуту.

Независимое от процессов в области испарения мишени управление параметрами пучка позволяет практически полностью избавиться от гистерезиса скорости осаждения покрытия. Эффективность использования материала мишени достаточно высока по сравнению с другими методами. Пленки, полученные с помощью электронно-лучевого испарения, имеют хорошую адгезию. Данным методом получают покрытия из сплавов металлов, полупроводников и даже диэлектриков. При нанесении пленок сложного химического состава испарение вещества проводится в контролируемой газовой атмосфере, что позволяет избежать химического распада испаряемого вещества за счет выделения летучих компонентов. Испарение мишени сложного состава в атмосфере смеси газов позволяет осаждать пленки сложного многокомпонентного состава, примеси в которой способствуют модификации ее свойств. Например, в работе [26] напыление тонких пленок $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$

проводилось на предварительно очищенные подложки стекла в вакуумной установке Laybold–Негаeus L560 с помощью электронно-лучевого испарения спрессованных и отожженных таблеток из смеси порошков TiO_2 (99,99 %) и MnO_2 (99,99 %), взятых в соответствующих пропорциях. На протяжении процесса напыления давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 5×10^{-3} Па. Процесс напыления продолжался 20 мин при температуре подложки 100°C .

Авторами показано, что при росте содержания MnO_2 наблюдается увеличение показателя преломления тонких пленок $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (рис. 12). Кроме того, показан рост коэффициентов поглощения и затухание в области края собственного поглощения. В длинноволновой области спектра наблюдалось уменьшение значений соответствующих коэффициентов пропорционально содержанию диоксида марганца, а также обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны материала пленок при росте содержания диоксида марганца.

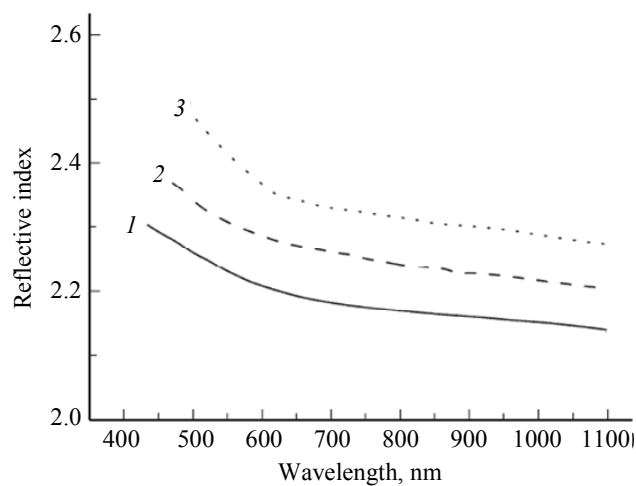


Рис. 12. Зависимость показателя преломления материала тонких пленок: 1 – TiO_2 , 2 – $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (1 %), 3 – $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (5 %) [26].

Для улучшения показателя преломления и уменьшения пористости пленок оксида титана, осажденного электронно-лучевым методом, зачастую используют активацию поверхности пленки бомбардировкой ионов из дополнительного разряда. В работе [27] высококачественные пленки диоксида титана (плотность – до $4,2 \text{ г/см}^3$, микротвердость – до 12 ГПа, показатель преломления до 2,6) со структурой анатаза получали при электронно-лучевом испарении титана в присутствии кислорода. Испаряемый титан и кислород активировался с помощью диффузного (без катодного пятна) дугового разряда. Мощность используемой электронной пушки составляла $25\div 30 \text{ кВт}$, давление кислорода 0,1 Па. Отличие используемой формы дугового разряда от вакуумной дуги за-

ключается в отсутствии катодного пятна на поверхности катода (титан). Это обстоятельство исключало появление микрокапель в потоке конденсируемого вещества. При этом скорость осаждения покрытий была достаточно высокой и достигала $40\div 70$ нм/с.

Помимо независимой регулировки напряжения смещения подложки, в электронно-лучевом методе существует также удобная возможность независимого управления ее температурой. В работе [28] исследовалось влияние температуры подложки на свойства пленок оксида титана, осаждаемых электронно-лучевым испарением 99%-порошка TiO_2 в высоковакуумной электронно-лучевой установке Kurt Lesker 75. Показано, что с повышением температуры подложки от комнатной до 600°C наблюдается улучшение плотности, шероховатости, оптических и электрических свойств осаждаемых пленок.

Использование форвакуумных источников электронов

Как уже было отмечено выше, в электронно-лучевых системах, использующих пушки на основе термокатода, повышение давления кислорода при получении пленок оксида титана затруднено ввиду возможности нарушения работоспособности катода. Вместе с тем, повышение давления кислорода до величин порядка единиц-десятка Па привлекательно ввиду, с одной стороны, интенсификации скорости формирования пленок вследствие увеличения концентрации атомов реагирующих веществ, с другой, возможности осаждения пленок в области геометрической тени в случае неплоских подложек [29], в том числе цилиндрических [30], а также сложнопористой [31] и криволинейной структуры [32]. Поэтому чрезвычайно перспективным выглядит использование так называемых форвакуумных источников электронов [12], надежно генерирующих пучок электронов при давлениях газа $1\text{--}100$ Па. Такие источники уже прекрасно зарекомендовали себя в получении газо-металлической плазмы [33] и осаждении борсодержащих [34] и оксидных покрытий при электронно-лучевом испарении металлов [35], полупроводников [34] и диэлектриков (алюмооксидная керамика) [36] в активном газе форвакуумного ($1\text{--}20$ Па) диапазона давлений. Следует ожидать и успешное применение таких источников для получения пленок оксида титана. Схема, демонстрирующая такую возможность эксперимента, приведена на рис. 13.

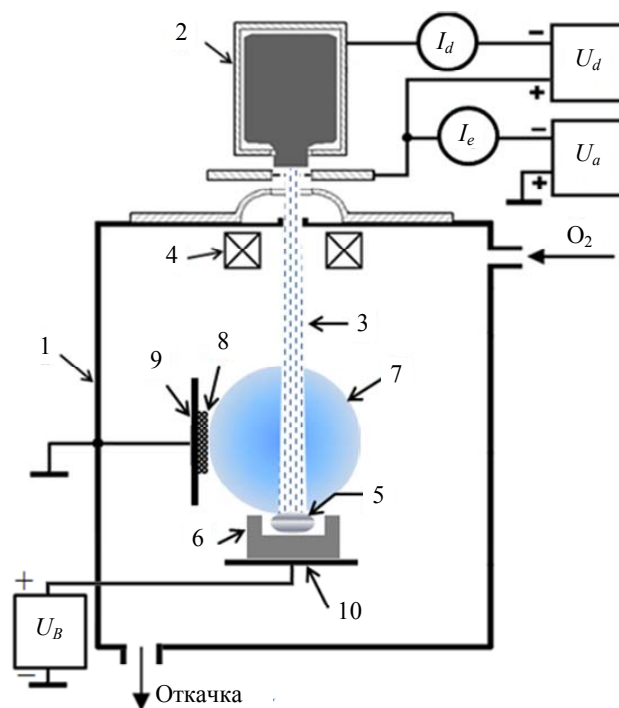


Рис. 13. Схема эксперимента по осаждению пленок TiO_2 форвакуумным источником электронов: 1 – вакуумная камера, 2 – источник электронов, 3 – электронный пучок, 4 – система фокусировки, 5 – титановая мишень, 6 – танталовый тигель, 7 – газо-металлическая плазма, 8 – образец, 9 – держатель образца, 10 – коллектор.

Вакуумная камера откачивалась дифференциальной системой откачки до $0,01$ Па, затем напуском кислорода устанавливалось рабочее давление в 10 Па. Электронный пучок мощностью $60\text{--}600$ Вт и энергией $6\text{--}12$ кэВ фокусировался до диаметра 5 мм на титановой мишени, расположенной в графитовом тигле на коллекторе. Пучок нагревал, плавил и испарял титановую мишень, и ионизировал испаренные атомы металла вместе с молекулами напускаемого газа, тем самым формируя пучковую газо-металлическую плазму в области, прилегающей к образцу. Эта плазма использовалась для осаждения покрытия на упомянутом тонком образце из нержавеющей стали площадью $1,5\times 1,5$ см². Образец располагался в 4 см от оси пучка и в 2 см выше уровня мишени перпендикулярно ее поверхности. Длительность осаждения регистрировалась с момента визуального наблюдения начала плавления мишени и составляла 5 мин. Энергия ионов, бомбардирующих образец, контролировалась напряжением смещения в 30 В, приложенным к коллектору пучка. Элементный состав осажденного покрытия исследовался сканирующим электронным микроскопом Hitachi TM-1000. Результаты приведены на рис. 14.

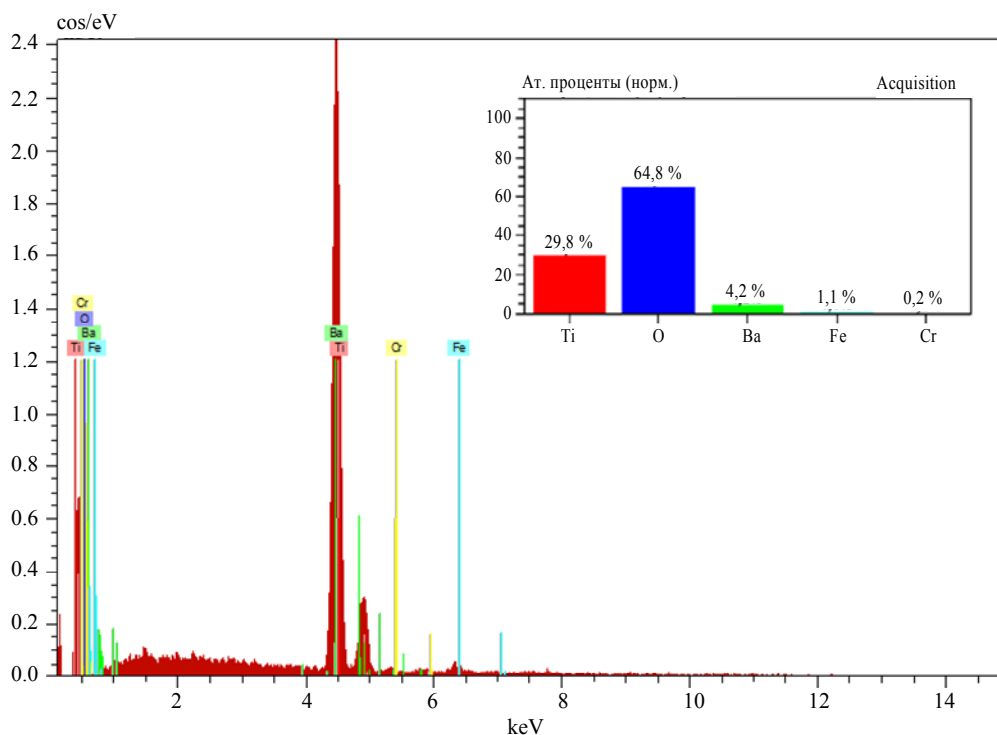


Рис. 14. Элементный состав покрытия, осажденного газо-металлической плазмы.

Элементный состав на рис. 14 демонстрирует присутствие в составе осажденного покрытия атомов как испаряемого металла – титана (29,8 %), так и атомов напускаемого рабочего газа – кислорода (64,8 %). Из того факта, что концентрация атомов кислорода примерно в два раза превышает концентрацию атомов титана, следует вывод о том, что осажденное покрытие, скорее всего, представляет собой четырехвалентный оксид титана TiO_2 . Следовое присутствие других компонентов (атомов железа, бария, хрома), скорее всего, обусловлено изначальным присутствием этих элементов в составе материала образца – нержавеющей стали. Рис. 15 демонстрирует постоянство элементного состава по глубине. Скорость осаждения покрытия составила величину порядка 1 мкм/мин.

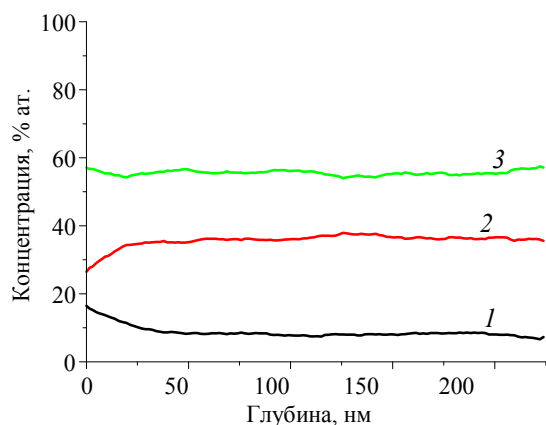


Рис. 15. Элементный состав пленки оксида титана по глубине. Кривая 1 – O; 2 – Ti; 3 – C.

Заключение

Представленный в работе обзор посвящен анализу преимуществ и недостатков существующих реактивных методов осаждения пленок оксида титана. Особое внимание уделено традиционным методам – магнетронному распылению в атмосфере активных газов и вакуумно-дуговому осаждению, а также обсуждаются возможности реактивного электронно-лучевого испарения, в том числе альтернативного электронно-лучевого испарения титана в форвакууме (1–15 Па) в атмосфере кислорода с последующим осаждением паров на подложку. Показано, что к преимуществам электронно-лучевого испарения в форвакууме следует отнести простоту реализации и возможность получения стехиометрических пленок TiO_2 , причем при более высокой скорости осаждения и меньшем энергопотреблении.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 16-38-60059 мол_а_дк и 16-38-00230 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

- Lee W. G., Woo S. I., Kim J. C., Choi S. H., Oh K. H. // Thin Solid Films. 1994. Vol. 237. P. 105.
- Yeung K. S., Lamb Y. W. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 109. P. 242.
- Sawada Y., Taga Y. // Thin Solid Films. 1984. Vol. 116. P. 155.

4. Bange K., Otterrann C. R., Anderson O., Jeschkowski U., Laube M., Feile R. // *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 197. P. 279.
5. Sieferting K. L., Griffin G. L. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137. P. 1206.
6. Rausch N., Burte E. P. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. P. 145.
7. Abe Y., Fukuda T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 33. P. 1248.
8. Lee Y. H., Chan K. K., Brady M. J. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1995. Vol. 13. P. 596.
9. Jimmy C. Yu., Yu Jiaguo, Zhao Jincai // *Applied catalysis B*. 2002. Vol. 36. P. 31.
10. Lu J. P., Wang J., Raj R. // *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 204. P. L13.
11. Miyaki S., Kobayashi T., Satou M., Fijimoto F. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. Vol. 9. P. 3036.
12. Burdovitsin V. A., Oks E. M. // *Laser Part. Beams*. 2008. Vol. 26. No. 4. P. 619.
13. Dannenberg R., Greene P. // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 360. P. 122.
14. Guerin D., Ismat Shah S. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1997. Vol. 15. P. 3.
15. Shyjunon I., Gopinadhan M., Helm C. A., Smirnov B. M., Hippler R. // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 500. P. 41.
16. Kubart T., Depla D., Martin D. M., Nyberg T., Berg S. // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. P. 221501.
17. Yordanov R., Boyadjiev S., Georgieva V. // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2014. Vol. 9. No. 2. P. 467.
18. Golosov D. A., Zavadski S. M., Svadkovski I. V. // *Изв. Вузов. Физика*. 2006. № 8. Приложение. С. 484.
19. Bendavid A., Martin P. J. // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 394. P. 1.
20. Bendavid A., Martin P. J. // *Journal of the Australian Ceramics Society*. 2014. Vol. 50. P. 86.
21. Bendavid A., Martin P. J., Takikawa H. // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 360. P. 241.
22. Bendavid A., Martin P. J., Jamting A., Takikawa H. // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355–356. P. 6.
23. Tsyganov I., Maitz M. F., Wieser E., Prokert F., Richter E., Rogozin A. // *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 174–175. P. 591.
24. Leng Y. X., Huang N., Yang P., Chen J. Y., Sun H., Wang J., Wan G. J., Leng Y., Chu P. K. // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 420–421. P. 408.
25. Metzner Chr., Goedicke K., Hoetzsch G., Scheffel B., Heiness J.-P. // *Surf. Coat. Technol.* 1997. Vol. 94–95. P. 663.
26. Брус В. В., Ковалюк З. Д., Марьянчук П. Д. // *Журнал технической физики*. 2012. Т. 8. С. 110.
27. Modes T., Scheffel B., Metzner Chr., Zywitzki O., Reinhold T. E. // *Surface & Coatings Technology*. 2005. Vol. 200. P. 306.
28. Bockat K., Laukaitis G., Virbukas D., Milcius D. // *Materials Science*. 2013. Vol. 19. No. 3. P. 245.
29. Rodgers T. M., Zhao H., H. Wadley N. G. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2015. Vol. 33. No 5. P. 05E118-1-24.
30. Hassa D. D., Marciano Y., Wadley H. N. G. // *Surface & Coatings Technology*. 2004. Vol. 185. P. 283.
31. Queheillalt D. T., Hass D. D., Sypeck D. J., Wadley H. N. G. // *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 16. No. 4. P. 1028.
32. Rodgers T. M., Zhao H., Wadley H. N. G. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2013. Vol. 31. No. 6. P. 061509-1-14.
33. Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G., Zolotukhin D. B., Savkin K. P., Klimov A. S. // *Physics of Plasmas*. 2014. Vol. 21. P. 123115.
34. Yushkov Yu. G., Tyunkov A. V., Oks E. M., Zolotukhin D. B. // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 120. P. 233302.
35. Zolotukhin D. B., Oks E. M., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G. // *Review of Scientific Instruments*. 2016. Vol. 87. P. 063302.
36. Oks E. M., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G., Zolotukhin D. B. // *Surface & Coatings Technology*. 2017. Vol. 325. P. 1.

PACS: 52.50.Dg

Reactive methods for titanium oxides thin films deposition (a review)

*D. B. Zolotukhin¹, V. A. Burdovitsin¹, A. V. Tyunkov¹, Yu. G. Yushkov¹,
E. M. Oks¹, D. A. Golosov², and S. M. Zavadskiy²*

¹ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
40 Lenina av., Tomsk, 634050, Russia
E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com; burdov@fet.tusur.ru;
andrew71@sibmail.com; yushkovyu@mail.ru; oks@fet.tusur.tu

² Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics
6 P. Brovki str., Minsk, 220013, Belarus
E-mail: svad@bsuir.by

Received August 15, 2017

This review article is dedicated to analysis of advantages and disadvantages of reactive methods for deposition of titanium oxide thin films. Special attention is paid to such traditional methods as magnetron sputtering in the atmosphere of reactive gases and vacuum arc deposition. We also discuss the feasibility of such alternative method as reactive electron beam evaporation of Ti target, at fore-vacuum pressures (1–15 Pa) of oxygen, with deposition of evaporated material on a sample.

We show that last method has several advantages such as simplicity, stoichiometry of deposited films of TiO₂, with higher deposition rates and lower energy consumption.

Keywords: reactive deposition, thin films of titanium oxide, magnetron sputtering, vacuum arc deposition, reactive electron-beam evaporation.

REFERENCES

1. W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Kim, S. H. Choi, and K. H. Oh, *Thin Solid Films* **237**, 105 (1994).
2. K. S. Yeung and Y. W. Lamb, *Thin Solid Films* **109**, 242 (1993).
3. Y. Sawada and Y. Taga, *Thin Solid Films* **116**, 155 (1984).
4. K. Bange, C. R. Otternann, O. Anderson, U. Jeschkowski, M. Laube, and R. Feile, *Thin Solid Films* **197**, 279 (1991).
5. K. L. Siefert and G. L. Griffin, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1206 (1990).
6. N. Rausch and E. P. Burte, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 145 (1993).
7. Y. Abe and T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1248 (1994).
8. Y. H. Lee, K. K. Chan, and M. J. Brady, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **13**, 596 (1995).
9. C. Yu. Jimmy, Jiaguo Yu, and Jincai Zhao, *Applied catalysis B.* **36**, 31 (2002).
10. J. P. Lu, J. Wang, and R. Raj, *Thin Solid Films.* **204**, L13 (1991).
11. S. Miyaki, T. Kobayashi, M. Satou, and F. Fijimoto, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **9**, 3036 (1991).
12. V. A. Burdovitsin and E. M. Oks, *Laser Part. Beams.* **26** (4), 619 (2008).
13. R. Dannenberg and P. Greene, *Thin Solid Films.* **360**, 122 (2000).
14. D. Guerin and S. Ismat Shah, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **15**, 3 (1997).
15. I. Shyjumon, M. Gopinadhan, C. A. Helm, B. M. Smirnov, and R. Hippler, *Thin Solid Films.* **500**, 41 (2006).
16. T. Kubart, D. Depla, D. M. Martin, T. Nyberg, and S. Berg, *Applied Physics Letters.* **92**, 221501 (2008).
17. R. Yordanov, S. Boyadjiev, and V. Georgieva, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.* **9** (2), 467 (2014).
18. D. A. Golosov, S. M. Zavadski, and I. V. Svadkovski, *Izv. vuzov. Fizika. No. 8. Application.* P. 484 (2006).
19. A. Bendavid and P. J. Martin, *Thin Solid Films.* **394**, 1 (2001).
20. A. Bendavid and P. J. Martin, *Journal of the Australian Ceramics Society.* **50**, 86 (2014).
21. A. Bendavid, P. J. Martin, and H. Takikawa, *Thin Solid Films* **360**, 241 (2000).
22. A. Bendavid, P. J. Martin, A. Jamting, and H. Takikawa, *Thin Solid Films* **355–356**, 6 (1999).
23. I. Tsyganov, M. F. Maitz, E. Wieser, F. Prokert, E. Richter, and A. Rogozin, *Surface and Coatings Technology* **174–175**, 591 (2003).
24. Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, Y. Leng, and P. K. Chu, *Thin Solid Films* **420–421**, 408 (2002).
25. Chr. Metzner, K. Goedicke, G. Hoetzs, B. Scheffel, and J.-P. Heins, *Surf. Coat. Technol.* **94–95**, 663 (1997).
26. V. V. Brus, Z. D. Kovalyuk, and P. D. Maryanchuk, *Technical Physics* **8**, 110 (2012).
27. T. Modes, B. Scheffel, Chr. Metzner, O. Zywitzki, and T. E. Reinhold, *Surface & Coatings Technology.* **200**, 306 (2005).
28. K. Bockut, G. Laukaitis, D. Virbukas, and D. Milcius, *Materials Science.* **19** (3), 245 (2013).
29. T. M. Rodgers, H. Zhao, and H. N. G. Wadley, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **33** (5), 05E118-1-24 (2015).
30. D. D. Hassa, Y. Marciano, and H. N. G. Wadley, *Surface & Coatings Technology* **185**, 283 (2004).
31. D. T. Queheillalt, D. D. Hass, D. J. Sypeck, and H. N. G. Wadley, *J. Mater. Res.* **16** (4), 1028 (2001).
32. T. M. Rodgers, H. Zhao, and H. N. G. Wadley, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **31** (6), 061509-1-14 (2013).
33. A. V. Tyunkov, Yu. G. Yushkov, D. B. Zolotukhin, K. P. Savkin, and A. S. Klimov, *Physics of Plasmas.* **21**, 123115 (2014).
34. Yu. G. Yushkov, A. V. Tyunkov, E. M. Oks, and D. B. Zolotukhin, *Journal of Applied Physics* **120**, 233302 (2016).
35. D. B. Zolotukhin, E. M. Oks, A. V. Tyunkov, and Yu. G. Yushkov, *Review of Scientific Instruments* **87**, 063302 (2016).
36. E. M. Oks, A. V. Tyunkov, Yu. G. Yushkov, and D. B. Zolotukhin, *Surface & Coatings Technology* **325**, 1 (2017).