

Синтез трубчатых мишеней TiO_x для магнетронного осаждения функциональных слоев низкоэмиссионных покрытий

А. Х. Абдуев, А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, *К. Ш. Рабаданов, **Р. М. Эмиров,
***С.П. Ващенко, ***И.П. Гуляев, ***В.И. Кузьмин, ***Д.В. Сергачёв

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, ул. Ярагского, 94; e-mail: cht-if-ran@mail.ru

* Дагестанский научный центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования, Махачкала, ул. Гаджиева, 45

** Дагестанский государственный университет, Махачкала, ул. Гаджиева, 43а

*** Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

Выполнены исследования структуры трубчатых мишеней TiO_x , формируемых при газотермическом плазменном напылении. Показано, что синтезируемая керамика содержит фазу рутила и аморфную фазу. Поверхностный слой мишени содержит аморфную фазу, фазы анатаза и нестехиометричные фазы Ti_xO_{2x-1} . Исследована структура слоев TiO_2 , формируемых методами магнетронного распыления керамических мишеней TiO_x , металлокерамических мишеней TiO_x-Ti , а также реактивного распыления мишеней Ti .

TiO_x rotary targets for the deposition of functional films for low-E application. A.Kh.Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, K.Sh. Rabadanov, R.M. Emirov, S.P.Vashenko, I.P.Gulyaev, V.I. Kuzmin, D.V. Sergachev. The structure of TiO_x rotary targets generated with plasma sprayed coatings has been investigated. It is shown that the synthesized ceramics contains rutile phase and also amorphous phase. The surface layer of the tube target contains an amorphous phase, the anatase phase and nonstoichiometric phases Ti_xO_{2x-1} . The structure of the TiO_2 films formed by magnetron sputtering of the formed targets is investigated.

Введение.

Использование в гражданских и промышленных строительных конструкциях остекления с низкоэмиссионными (low emissivity, low-E) покрытиями обеспечивает снижение затрат на энергообеспечение зданий на (25-30)% [1]. Строительство зданий с суперусиленной изоляцией диктуется Федеральным законом N 261-ФЗ "Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности, и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" от 23.11.2009 г.

Для создания многослойных низкоэмиссионных «мягких» энергосберегающих покрытий (i-стекло) широко используются методы магнетронного распыления трубчатых мишеней. Одним из ключевых компонентов многослойных low-E покрытий являются слои TiO_2 , формируемые путем dc магнетронного распыления нестехиометричных керамических мишеней TiO_x . Наиболее низкокзатратным методом синтеза трубчатых мишеней TiO_x в настоящее время является метод прямого формирования керамического покрытия на трубе-основе (backingtube), путем плазмотронного нанесения порошкового материала соответствующего состава. В настоящей работе исследованы механизмы формирования и структура керамических мишеней TiO_x , полученных путем плазмотронного нанесения рутиловых порошков, а также проведен сравнительный анализ структуры слоев, полученных при распылении нестехиометричной керамической мишени TiO_x , композитной металлокерамической мишени $TiO_x - Ti$ и реактивного распыления титановой мишени вкислороде.

Эксперимент

Керамические покрытия TiO_x , рассматриваемые в настоящей работе, были получены методом плазменного напыления порошка TiO_2 ОСЧ 7 – 3, ТУ 6 – 09 3811 -79 («Химснаб», г. Санкт-Петербург) со сферической формой частиц размером 20÷50 мкм. на установке

«Термоплазма 50-01» мощностью 50 кВт, разработанной в ИПТМ СО РАН (г. Новосибирск). Микрофотографии частиц порошка TiO_2 приведены на рис 1.(a, b)

Для формирования адгезионного металлического подслоя использовался интерметаллидный порошок (Ni-Al) ПН-85Ю15 фракцией $40 \div 100$ мкм. Толщина металлического подслоя составляла $100 \div 150$ мкм, а основного керамического покрытия $3400 \div 3500$ мкм.

В качестве плазмообразующего газа использовался воздух, а в качестве транспортирующего и фокусирующего газов – смесь воздуха и пропан-бутана.

Морфология поверхности и сколов исходных порошков и полученных керамических покрытий исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Для проведения рентгеноструктурного анализа был задействован дифрактометр Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды) с источником $CuK\alpha$ (Япония).

Результаты исследований

Микрофотография поверхности керамического покрытия TiO_x , полученного при плазменном нанесении порошка TiO_2 , приведена на рис. 1с. Анализ структуры поверхности позволяет предположить, что материал, достигавший поверхности роста, содержал в своем составе жидкую или пластичную фазу.

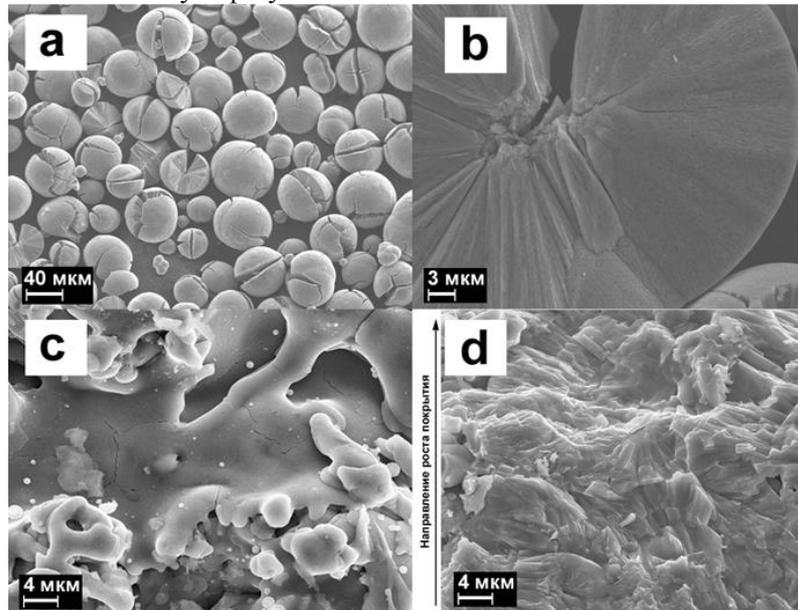


Рис. 1. а) микрофотография частиц исходного порошка TiO_2 ; б) микрофотография поперечного скола частицы TiO_2 ; в) микрофотография поверхности керамического покрытия; д) микрофотография поперечного скола керамического покрытия.

На рис. 1d приведена микрофотография скола керамики TiO_x . Керамика сформирована из удлиненных поликристаллических частиц с длиной около $4 \div 6$ мкм и толщиной около 600 нм. Удлиненные частицы керамики преимущественно ориентированы в плоскости изображения. Можно также видеть, что керамика сформирована из блоков, объединяющих в себе десятки параллельно уложенных протяженных частиц. Для интерпретации этих результатов были изучены микрофотографии скола сферических частиц порошка, использованного при получении керамического покрытия (рис. 1 б).

Можно видеть, что сферические частицы сформированы из радиально направленных удлиненных зерен. Согласно данным, приведенным в [2], сферические частицы оксида титана, синтезированные плазменными методами, имеют оболочку со структурой анатаза и ядро со структурой рутила. Отмечается, что оболочки содержат также аморфную и нестехиометричные фазы.

Сопоставление микрофотографий сколов сферических частиц и полученных керамических покрытий позволяет рассмотреть некоторые модели формирования покрытия. В процессе разогрева частиц в плазменном потоке происходит нагрев и оплавление оболочки

сферических частиц, а ядро частицы, образованное удлинёнными рутиловыми игольчатыми зёрнами, сохраняет твёрдое состояние. При столкновении сферических частиц с поверхностью роста происходит их частичное разрушение и расщепление. Формирование покрытия происходит из массивов игольчатых частиц, находящихся в жидкой фазе оксида титана. При столкновении двухфазной массы (жидкая фаза TiO_x и твёрдые кристаллиты TiO_2) происходит некоторое упорядочение удлинённых кристаллитов TiO_2 из состава сферических частиц в результате их укладки на поверхности роста. Преимущественная ориентация протяжённых частиц в плоскости поверхности показана на рис. 1d.

Возможность частичного оплавления сферических частиц в плазменном потоке подтверждается в работе [3]. Авторами показано, что высокая пористость покрытий обусловлена значительной долей нерасплавленных частиц. Показано также, что увеличение скоростей потока в плазме приводит к снижению пористости.

Были выполнены сравнительные рентгеноструктурные исследования исходного порошка TiO_2 и керамического покрытия TiO_x . Соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 2.

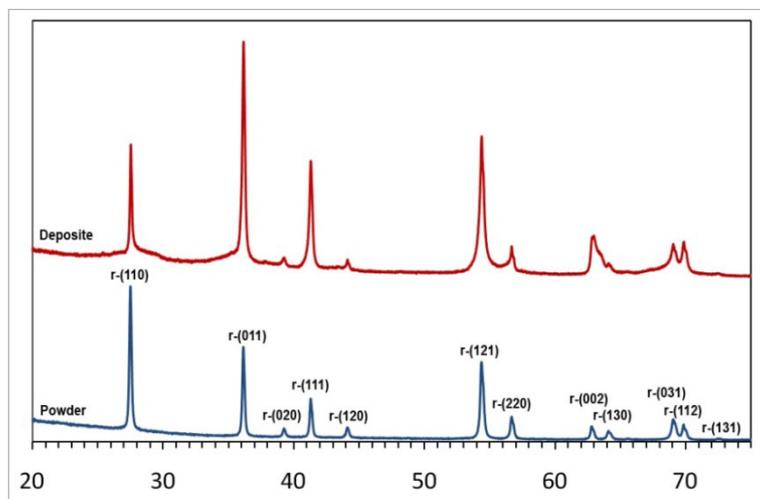


Рис. 2. Дифрактограммы исходного порошка TiO_2 (внизу) и сформированного керамического покрытия (вверху).

Дифрактограмма исходного порошка свидетельствует о том, что сферические зёрна TiO_2 имеют тетрагональную структуру рутила. Оценка областей когерентного рассеяния по методике Шеррера для четырех наиболее интенсивных рефлексов (110), (011), (111) и (121) показала, что сферические зёрна состоят из нанокристаллитов изотропной формы с характерным размером 50-60 нм.

Из рентгенограммы напыленного образца можно видеть, что в процессе плазменного напыления происходит формирование слоя с преимущественной (011) ориентацией фазы рутила [4]. Наблюдаемые широкие «крылья» у основания рефлексов, относящихся к фазе рутила, свидетельствуют о формировании в слое дополнительных нестехиометричных фаз Ti_xO_{2x-1} (т.н. фаз Магнели) [5].

Слоистая структура керамического покрытия обусловлена особенностями используемого метода, когда формирование мишени TiO_x осуществлялось путем многократного возвратно-поступательного сканирования головки плазмотрона вдоль вращающейся трубы-основы являющейся подложкой. При этом в результате активного теплообмена с окружающей средой происходило быстрое охлаждение поверхностной жидкой фазы и формирование покрытия содержащего фазы и рутила и анатаза.

Толщина слоя керамики, получаемого за один проход определяется рядом факторов таких как скорость подачи порошка, мощность используемого плазмотрона, скорость сканирования и в настоящей работе составляла около 300мкм.

Синтез слоев методом магнетронного распыления

На рис. 3 показаны дифрактограммы слоев TiO_2 , синтезированных при реактивном магнетронном распылении мишени Ti, мишени TiO_x -Ti и керамической

мишени TiO_x при температурах подложки $50^\circ C$ и $250^\circ C$.

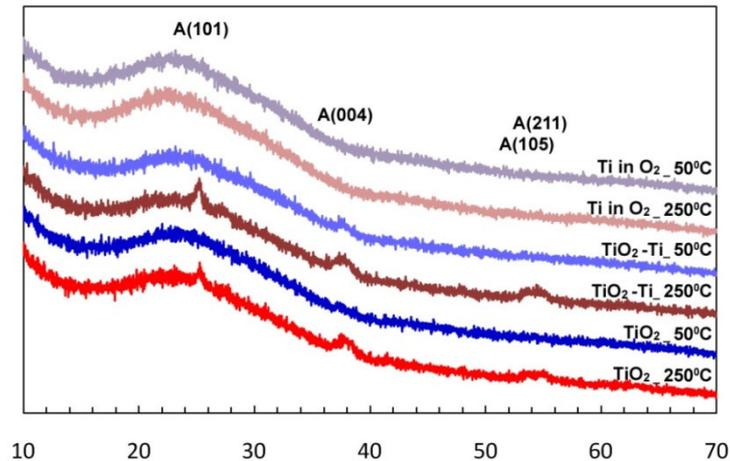


Рис. 3. Дифрактограммы слоев TiO_2 , синтезированных при реактивном магнетронном распылении мишени Ti , распылении мишени TiO_x-Ti и керамической мишени TiO_x при температурах подложки 50 и $250^\circ C$.

Анализ рентгеноструктурных данных показывает, что реактивное магнетронное распыление металлических мишеней Ti в атмосфере $Ar-O_2$ приводит к формированию аморфных слоев при температурах $50^\circ C$ и $250^\circ C$. Слои, синтезированные при распылении керамических мишеней TiO_x , при $50^\circ C$ имеют аморфную структуру, а при $250^\circ C$ обнаруживают появление кристаллической фазы.

На рис. 4 приведена электронная микрофотография скола слоя TiO_2 , осажденного при магнетронном распылении металлокерамической мишени. Слой имеет достаточно однородную столбчатую структуру.

Внесение в состав потока реагентов к подложке паров металла приводит к формированию кристаллической фазы уже при $50^\circ C$. Это показывает, что использование металлокерамических мишеней является предпочтительным для увеличения структурного совершенства слоев

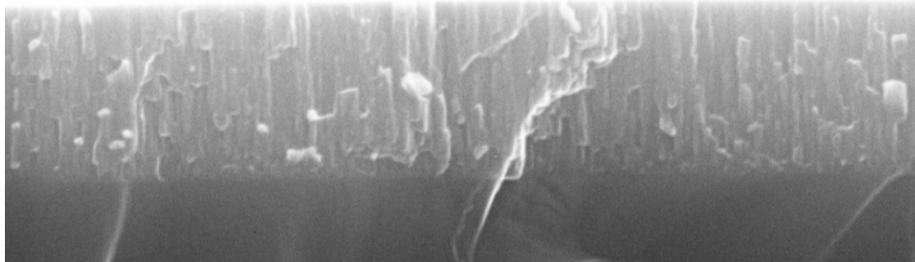


Рис. 3. Поперечный скол слоя TiO_2 , синтезированного при распылении металлокерамической мишени $TiO_x+10\% Ti$ при $50^\circ C$.

Выводы

Результаты выполненных исследований позволяют выдвинуть следующий механизм формирования керамических покрытий TiO_x :

В процессе движения в плазменном потоке поверхность сферических частиц оплавляется. При столкновении высокоэнергетичных частиц с поверхностью происходит формирование двухфазной системы жидкость-твердое тело. Наличие поликристаллических зерен, вытянутых в плоскости, параллельной поверхности роста, свидетельствует о разрушении сферических зерен и их горизонтальной укладке в результате столкновения с поверхностью.

Исследована структура слоев полученных методом магнетронного распыления керамических мишеней TiO_x металлокерамических мишеней TiO_x-Ti в среде $Ar-O_2$, а также при реактивном распылении мишеней Ti в среде O_2 . Показано, что магнетронное распыление нестехиометричных мишеней TiO_x-Ti приводит к уменьшению аморфной фазы в слоях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-07-00469, 16-07-00503 и 16-57-00089 Бел_а с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук.

Литература

1. D. Hafemeister, A.H. Rosenfeld, Energy-Efficient Buildings, Scientific American, 6 34-43 (1988).
2. Тарасов А. Б. Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетрахлорида титана в аэрозольных системах: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 , Черноголовка, 2016
3. J. Cizek, I. Dlouhy, F. Siska, K. A. Khor. Modification of Plasma-sprayed TiO₂ Coatings Characteristics via Controlling the In-flight Temperature and Velocity of the Powder Particles. Journal of Thermal Spray Technology. Journal of Thermal Spray Technology, 23(8) 1339-1349 (2014).
4. G. He, L.Xie, G.-F.Yin, Y.-W.Zou, X.-M.Liao, Zh.-B.Huang, Y.-D.Yao, X.-Ch. Chen, F.-H. Wang, Comparison of Ca²⁺ Adsorption on (101) and (110) Planes of Rutile Films: A Combined Theoretical and Experimental Investigation, Int. J. Electrochem. Sci., 10 7465-7477 (2015).
5. Y. Ishikawa, N. Koshizaki, A. Pyatenko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, Y. Shimizu, Nano- and Submicrometer-Sized Spherical Particle Fabrication Using a Submicroscopic Droplet Formed Using Selective Laser Heating, J. Phys. Chem. C, 120(4) 2439-2446 (2016).

Условия структурного упорядочения слоев Zn и ZnO при магнетронном осаждении

*А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, В.В. *Беляев, **Ф.И. Высикайло*
Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала,
ул. Ярагского, 94; e-mail: cht-if-ran@mail.ru

* Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио, 10а
** Московский радиотехнический институт РАН, Москва, Варшавское шоссе, 132

Исследовано влияние давления рабочего газа на состав потока реагентов к подложке и структуру слоев, формируемых при магнетронном распылении металлических мишеней Zn и керамических мишеней ZnO при низких температурах подложек. Показана немонотонная зависимость процесса структурного упорядочения слоев Zn от давления рабочего газа и тока разряда. Обнаружено относительное увеличение размеров зерен и диаметра столбов слоев ZnO при осаждении на подслоях Zn. Рассмотрены механизмы наблюдаемых процессов.

Terms for structural ordering of Zn and ZnO layers during their deposition by magnetron sputtering. A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, V.V. Belyaev, P. I. Vysikaylo. The influence of the working gas pressure on the composition of reagent flow and the structure of Zn and ZnO films formed on cooled substrates by magnetron sputtering of metal and ceramic targets has been investigated. The non-monotonic dependence of the Zn films structural ordering process on the Ar gas pressure and the discharge current is revealed. It is shown that the presence of excess zinc vapor in the gas phase increases the migration length for ZnO molecules on the growing surface. It is also shown that the grain size and columns diameters of ZnO films might be increased by deposition of ZnO film on the preliminary formed Zn sublayers. Possible mechanisms of the observed processes are considered.

Введение

Важным условием формирования структурно совершенных слоев является увеличение длины миграции осаждаемых атомов (молекул) на поверхности роста. Это положение хорошо иллюстрируют данные моделирования методом Монте Карло процессов роста слоев (см, напр.,