

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ НА СТЕКЛАХ С ПОМОЩЬЮ УСТАНОВКИ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

В.Н. Колокольцев¹⁾, И.В. Боровицкая¹⁾, В.П. Сиротинкин¹⁾, В.Я. Никулин²⁾, П.В. Силин²⁾,
Г.Г. Бондаренко^{3,4)}, А.И. Гайдар⁴⁾, А.А. Ерискин³⁾, В.Ф. Дегтярев⁵⁾

¹⁾Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
119991, Москва, Ленинский пр., 49, тел. 8(499)135-44-36, symp@imet.ac.ru

²⁾Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 53

³⁾Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», 101000, Москва, ул. Мясницкая, 20, тел. 8(499)235-11-41, bondarenko_gg@rambler.ru, a_i_g@bk.ru, zordon@pochta.ru

⁴⁾ФГБНУ «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий», 115054, Москва, ул. Малая Пионерская, 12, niipmt@cea.ru

⁵⁾Московский технический университет связи и информатики,
111024, ул. Авиамоторная, 8а, тел. 8(495)957-77-31, mtuci@mtuci.ru

Проведены исследования по воздействию высокоплотной импульсной плазмы, получаемой на установке «плазменный фокус» (ПФ) на титановую мишень, распыленный материал которой осаждался на исследуемые образцы фотостекла. Представлены результаты, полученные при исследовании облученных образцов на растровом электронном микроскопе и на спектрофотометре. Описан метод, позволяющий получать равномерные металлические пленки на стекле.

Введение

Среди большого разнообразия способов нанесения пленок различных материалов на диэлектрические и металлические поверхности [1-4] в настоящее время нельзя выделить какой-либо универсальный; каждому из способов присущи определенные преимущества и недостатки. Основными способами получения однородных тонких пленок являются термическое осаждение материала, магнетронное распыление, методы химического и электролитического осаждения. Однако после нанесения пленок для улучшения их адгезии с подложкой часто приходится применять химическую и термическую обработку, что приводит к неконтролируемым изменениям их физических свойств. Таким образом, актуальным остается поиск альтернативных, более простых и менее ресурсоемких методов напыления пленок.

Целью данной работы являлась разработка методики напыления оптически тонких пленок металлов на диэлектрические подложки (стекла) на установках типа Плазменный фокус.

Методика эксперимента

Напыление пленок на стеклянные подложки проводилось на установке ПФ-4 (рис. 1). В качестве напыляемого металла был выбран титан, плазмообразующим газом являлся азот при давлении в камере 1,1 Торр. Для подложек использовались стекла толщиной 1,5 мм, что позволяло контролировать качество пленок и регистрировать спектры пропускания в видимой области 0,3-1,0 мкм. На мишень из титана воздействовали азотной плазмой при длительности импульсов в электрическом разряде ~50 нс. Запасенная энергия конденсаторов составляла 3,6 кДж, плотность мощности в плазменном разряде была равна $10^8 - 10^{10}$ Вт/см², скорость плазменной струи

составляла $(1 - 4) \cdot 10^7$ см/с. Оптические спектры пленок снимались на спектрофотометре ДФС-46 при 300 К. Анализ структуры и состава титановой мишени выполняли на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором EVO 40 фирмы Zeiss. Средний размер частиц в напыленных пленках измерялся на цифровом оптическом микроскопе Leica DM ILM (ИМЕТ РАН), минимальный размер частиц, определяемый на данном приборе составлял $\geq 0,25$ мкм. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ALTIMA-4 с использованием отфильтрованного Cu (α) излучения.

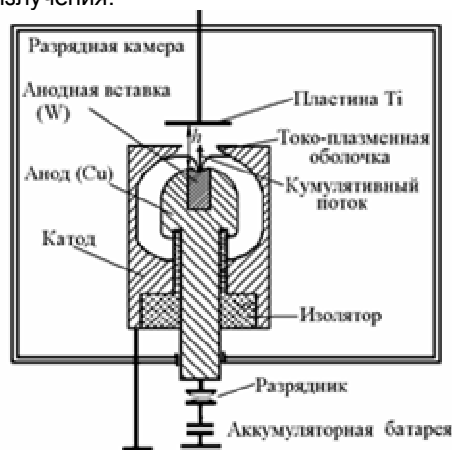


Рис. 1. Схема облучения титановой пластины в установке ПФ-4

Эксперименты по напылению тонких пленок металлов на стеклянные подложки выполнялись в 2 этапа. На 1 этапе исследовалось распределение плотности энергии и элементный состав на поверхности мишени при воздействии импульсного плазменного потока. На 2 этапе

была выбрана конструкция устройства для напыления оптически тонких пленок металлов.

Взаимодействие плазменного потока с мишенью

Для определения характера взаимодействия плазмы с поверхностью мишени исследовали воздействие азотной плазмы на титановые пластины, расположенные на различных расстояниях ($h=50-170$ мм) от анода установки ПФ (рис. 1). Выбор Ti и N_2 определялся возможностью оценить зону воздействия плазмы по образованию нитридов и оксидов титана на поверхности мишени [5, 6].

На рис. 2 представлены зоны воздействия плазменного потока на Ti пластине, удаленной на расстояние ~ 50 мм от анода ПФ. Видно, что в центральной области (1) диаметром 20-25 мм наблюдается наиболее интенсивное воздействие плазменного потока, приводящее к распылению и разбрызгиванию капель металла. Вокруг центральной области видны зоны напыления металла неправильной формы (2, 3) размером $\sim 50-60$ мм и более, соответствующие менее интенсивной внешней части потока плазмы. Далее, за границей зон воздействия плазмы (4), образуются пленки нитридов и оксидов Ti , придающие поверхности окраску различной цветовой гаммы. С увеличением расстояния от мишени до анода установки разрушение в центральной области уменьшается и по всей поверхности наблюдается образование неоднородных пленок оксидов и нитридов Ti .

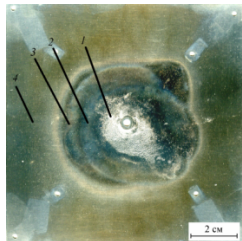


Рис. 2. Зоны воздействия азотной плазмы на титановую пластину ($h=50$ мм, число импульсов плазмы $n=7$ имп.)

Структура и химический состав поверхности одной из титановых пластин, облученных азотной плазмой, были исследованы на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором. В центре пластины, в области прямого воздействия плазменной струи, поверхность сильно оплавлена. Локальный рентгеноспектральный анализ показывает, что в этой зоне образуется твердый раствор на основе титана, в котором присутствуют различные элементы (вольфрам, медь, алюминий, марганец и др.), попадающие на поверхность титановой пластины с анодного узла установки ПФ. Количественный анализ указывает на неоднородность их распределения в твердом растворе.

По мере удаления от центральной зоны морфология поверхности меняется – появляется волнистый рельеф. Содержание вольфрама и, особенно, меди растет, что объясняется

меньшим, по сравнению с центральной областью, испарением элементов, попадающих на пластину с анода ПФ. На расстоянии ~ 3 см от центральной зоны оплавление, волнистый рельеф поверхности уже не обнаруживаются, и проявляется исходная структура холоднокатаной титановой пластины. На поверхности наблюдаются частицы сферической формы (W , Cu , Cr и др.) размером до нескольких микрон, попавшие на пластину при испарении материала анодного узла. Определение нитридов титана на поверхности затруднено, т.к. линии N и Ti в спектре практически совпадают. Тем не менее, исследуя поверхность при низком ускоряющем напряжении (10 кэВ), можно отметить присутствие азота в тонком поверхностном слое.

Таким образом, при воздействии плазменного потока на мишень наблюдается осаждение неконтролируемых примесей: W , Cu , Al , C , Si , Mn , Cr , попадающих на нее с анодного узла установки ПФ-4, что связано с испарением элементов с поверхности Cu анода, катода, W вставки и корундовой керамики ВК-94-1 (на основе Al_2O_3).

Напыление металлических пленок при диафрагмировании плазменной струи

Ранее в работе [7] было показано, что получение однородных тонких пленок W на стеклянных подложках путем распыления W анода в плазменной струе на установке ПФ не представляется возможным. Поэтому был предложен способ получения тонких оптических пленок путем частичного диафрагмирования плазменной струи и распыления металлической мишени наиболее интенсивной частью плазменного потока (рис. 3). В данном устройстве пары металла с мишени захватываются турбулентным потоком плазмы и осаждаются на стеклянных подложках, установленных в пространстве между мишенью и диафрагмой (позиции а, б, в). Диафрагма защищает подложки от воздействия отсеченной части плазменной струи и частично препятствует осаждению неконтролируемых примесей, переносимых внешней частью плазменного потока. Диафрагма диаметром 120 мм была изготовлена из дуралюмина толщиной 3 мм с внутренним отверстием 28 мм. Мишень из Ti имела размер $1 \times 40 \times 40$ мм, и была закреплена на стальной пластине $2 \times 125 \times 125$ мм. Фотостекла толщиной 1,5 мм располагались на различных расстояниях от центральной зоны воздействия плазмы перпендикулярно или параллельно плоскости титановой мишени.

На рис. 4 показана стеклянная подложка с напыленной пленкой титана (подложка располагалась в плоскости "а" титановой мишени (рис. 3). Видно, что в направлении движения плазменного потока пленка неоднородна и наблюдается градиент плотности. На краях стеклянной пластины со стороны воздействия плазмы имеются непрозрачные зоны повреждения размером $\sim 2-3$ мм. Остальная часть пленки является оптически прозрачной без заметных следов деструкции поверхности стекла.

Измерения электропроводности пленки при 300 К показали, что она неэлектропроводна.

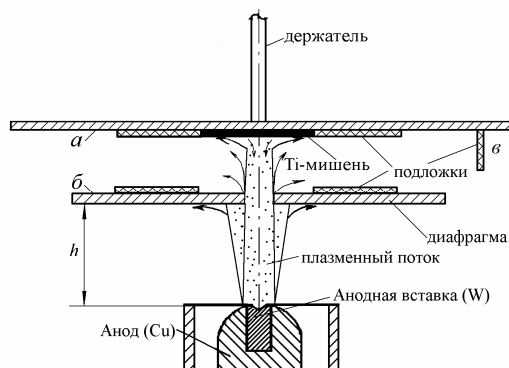


Рис. 3. Схема нанесения титановых пленок на стеклянные подложки.

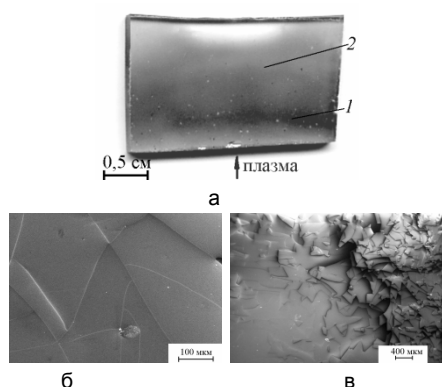


Рис. 4. Образец фотостекла с напыленной пленкой (а) (образец располагался в плоскости мишени, плоскость "а" рис. 3). Расстояние от центра зоны воздействия до края образца ~ 30 мм; $h=30$ мм; $n = 30$ имп.; б – микроструктура поверхности пленки в оптически прозрачной области (2); в – микроструктура поверхности подложки в области интенсивного воздействия плазмы (1).

Аналогичным образом напылялись Тi пленки на стеклянные подложки, установленные перпендикулярно к плоскости титановой мишени, на расстоянии $\sim 30-40$ мм от центра области воздействия плазмы. Более плотные области пленки шириной $\sim 2-3$ мм находились вблизи поверхности мишени; с увеличением высоты над поверхностью мишени наблюдался резкий переход к области с меньшей плотностью. На поверхности стеклов наблюдались следы разрушений, аналогичные рис. 4 (б, в). Следует отметить, что использование диафрагмы из дуралюмина приводит к загрязнению пленок Al, поэтому для получения более чистых пленок диафрагму следует изготавливать из напыляемого металла. При удалении подложки от центра на расстояние ≥ 50 мм пленки Тi становятся более однородными, однако в этом случае для получения пленок достаточно высокой плотности необходимо большее число импульсов плазмы. Однородное напыление металла можно достичь путем поворота образцов относительно падающего потока плазмы через определенное число импульсов.

При обработке изображений пленок на цифровом оптическом микроскопе установлено, что более плотная ее часть (1) содержит частицы размером $\geq 0,4$ мкм; в области меньшей плотности (2) средний размер частиц $< 0,25$ мкм. Измерение проводимости пленок показало, что они неэлектропроводны.

На рис. 5 приведены оптические спектры пропускания тонких пленок Тi, напыленных на поверхность фотостекла. Видно, что коэффициент пропускания (τ) пленок меняется в зависимости от их проводимости. Относительное уменьшение τ в напыленных пленках, в основном, связано с поглощением излучения и релеевским рассеянием на частицах размером $d \sim \lambda$ (d - характерный размер частиц). Как показали оптические измерения, размер частиц в пленке $\sim 0,2-0,7$ мкм, что как раз соответствует λ видимого оптического диапазона - $0,3-0,7$ мкм. Следует отметить характерное возрастание τ в красной и инфракрасной области спектра, что подтверждает диэлектрический характер напыленных пленок с некоторой долей металлической проводимости [9, 10].

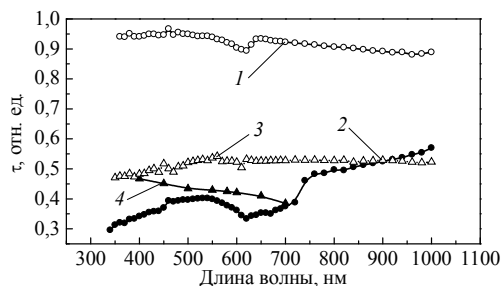


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента пропускания фотостеклов с напыленными пленками Тi: 1 - исходное стекло; 2 - неэлектропроводная пленка (рис.5а, область 2); 3 - электропроводная пленка (рис.5а, область 1); 4 - металлическая пленка Тi толщиной 0,5 мкм [8].

Заключение

Как следует из данных рис. 2-4, при воздействии плазмы на мишени наблюдаются две зоны разрушений. Центральная зона воздействия соответствует наиболее мощной части плазменного потока - ионному потоку атомов плазмообразующего газа. Взаимодействие периферийной области плазмы с мишенью гораздо слабее. Установлено, что в плазменной струе содержится много ионизированных атомов элементов: W, Cu, Mn, Cr, Al, Si, O. Наиболее высокие концентрации элементов C, W, Cu, Al, что указывает на поступление примесей с анодного узла установки ПФ-4 во время мощного электрического разряда.

В настоящей работе было предложено устройство, позволяющее получать тонкие оптически прозрачные пленки металлов на установках типа ПФ. Эксперименты, выполненные на Тi мишенях и стеклянных подложках, показали возможность получения таких пленок без значительного разрушения

поверхности подложек. Однако полученные пленки не являются достаточно однородными (рис. 4), что указывает на необходимость проведения дальнейших исследований.

Следует отметить, что напыленные пленки содержат большое число примесей, с некоторыми из которых Ti может образовывать соединения - TiC, TiO₂ и др. Кроме того, в N₂ плазме образуются нитриды титана. В результате получаемые пленки фактически являются композитными и по оптическим свойствам заметно отличаются от чистых пленок Ti. Этот вывод подтверждается более сложным характером спектра пропускания напыляемых пленок в сравнении с чистой металлической Ti пленкой (рис. 5, кривая 4). Это означает, что в установках типа ПФ при напылении достаточно чистых оптических пленок металлов необходимо принимать меры по очистке плазмы от сторонних примесей и проводить напыление в атмосфере инертных газов.

Выводы

1. Разработано устройство и предложена методика нанесения оптических металлических пленок на поверхность диэлектрических подложек (стекло) на установке типа Плазменный фокус.

2. Впервые на установке Плазменный фокус получены оптически тонкие композитные пленки на основе Ti на диэлектрических подложках (стеклах) без заметной деструкции их поверхности.

3. Установлено, что плазма в установке Плазменный фокус содержит большое количество примесей (W, Cu, C, Mn, Cr, Si и др.),

которые поступают с анодного узла установки, что препятствует получению чистых оптических пленок металлов и других материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №11-02-00854-а.

Список литературы

1. Технология тонких пленок. Под ред. Л. Майсселла, Р. Глэнга. - М.: Советское радио, 1977, т. 1, 664 с., т.2, 768 с.
2. Thin films on glass/ Ed. H. Bach, D. Krause. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. - 404 p.
3. Hill R.J., Nadel S.J. Coated glass. Applications and markets. Fairfield, CA, USA: BOC Coating Technology, 1999. - 143 p.
4. Martinu L., Poitras D. Plasma deposition of optical films and coatings. J. Vac. Sci. Technol. A. - 2000. - Vol. 18, № 6. - P. 2619-2645.
5. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. - М.: Мир., 1969. - 392 с.
6. Клубович В.В., Литвинов А.А. Многокомпонентные вакуумно-плазменные покрытия с расширенной цветовой гаммой. // Физика и химия обработки материалов. - 1998. - № 4. - С. 37-41.
7. Колокольцев В.Н., Боровицкая И.В., Парамонова В.В., Бондаренко Г.Г., Никулин В.Я., Майоров А.Н. Получение нанопленок вольфрама с использованием установки «Плазменный фокус». // Труды XXII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». (Украина, Севастополь, 9 -14 июля 2012 г.). - М. Издательство НИИ ПМТ, 2012. - С. 680-687.
8. Лучинский Г.П. Химия титана. М., Химия. 1971. - 473 с.
9. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. - М.: Физматлит, 1961. - 464 с.
10. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М.: Наука, 1970. - 865 с.

OBTAINING OF OPTICAL METAL COATINGS ON GLASS SUBSTRATES BY PLASMA FOCUS DEVICE

V.N. Kolokoltsev¹, I.V. Borovitskaya¹, V.P. Sirovinkin¹, V.Ya. Nikulin², P.V. Silin², G.G. Bondarenko^{3,4}, A.I. Gaidar⁴, A.A. Eriskin³, V.F. Degtyarev⁵

¹A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS
119991, Moscow, Leninskiy pr.49, phone: (499)135-44-36, symp@imet.ac.ru

²P.N. Lebedev Physical Institute, RAS, 119991, Moscow, Leninskii pr.53

³National Research University Higher School of Economics, 101000, Moscow, Myasnitskaya st.20,
phone: 8(499)235-11-41, bondarenko_gg@rambler.ru, a_i_g@bk.ru, zordon@pochta.ru

⁴Research Institute of Advanced Materials and Technologies
115054, Moscow, Malaya Pionerskaya st.12, niipmt@cea.ru

⁵Moscow Technical University of communications and informatics,
111024, Aviamotornaya st.8a, phone: 8(495)957-77-31, mtuci@mtuci.ru

Investigations of the effect of high-density pulsed plasma flows on titanium target has been carried out. Plasma flows were obtained on Plasma Focus device. Sputtering titanium atoms deposited on the test samples of glass. It has been demonstrated the results obtained in Investigations of irradiated samples by scanning electron microscopy and spectrophotometer methods. The method allowed to obtain uniform metal coatings on glass has been suggested.