

УДК 621.793.18:539.216.2

А.В. Визирь, К.П. Савкин, А.В. Тюньков, М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков

Формирование функциональных оксидных композиционных покрытий на основе разрядной системы с инжекцией электронов

Показана принципиальная возможность синтеза оксидных функциональных композиционных покрытий на основе использования разрядной системы с инжекцией электронов и секционированным распыляемым электродом. Такой подход обладает рядом принципиальных преимуществ по сравнению с традиционно применяемыми для этих целей магнетронными и вакуумно-дуговыми распылителями. С использованием структур Ti-Zn-O получены покрытия, обладающие существенными гидрофобными свойствами. Покрытие ZnO:Al, при сохранении оптической прозрачности, обеспечивает заметную электропроводимость.

Ключевые слова: генератор газометаллической плазмы, секционированный распыляемый электрод, инжекция электронов, функциональные покрытия.

Многокомпонентные композиционные покрытия оксидов металлов, благодаря своим уникальным фотокаталитическим, антибактериальным, гидрофильным/гидрофобным, электропроводящим и электрохромным свойствам [1–3] получили широкое распространение в различных отраслях. Среди наиболее привлекательных применений таких покрытий следует отметить водоотталкивающие стекла для автомобильных фар, зеркал, незапотевающие линзы для очков, архитектурные стекла с подогревом, антивирусная одежда и многое другое.

Ионно-плазменный метод создания покрытий относится к экологически чистым технологиям и отличается высокой производительностью и эффективностью. При создании многокомпонентных покрытий ионно-плазменными методами, как правило, используется либо несколько отдельных генераторов плазмы [4], каждый из которых обеспечивает определенный элемент напыляемого покрытия, либо одно устройство с составным [5] или спеченным композитным [6] катодом, компонентный состав которого и стехиометрия соответствуют требуемому составу покрытия. Для последнего случая характерно применение более простого оборудования и его меньшее энергопотребление. Однако для формирования иного состава покрытия требуется, очевидно, замена катода. В качестве генераторов плазмы наиболее часто применяют устройства на основе магнетронного разряда или вакуумной дуги. Известными недостатками магнетронных напылительных систем являются неравномерная выработка поверхности катодов, а также нестабильность разряда в атмосфере кислорода из-за образования на поверхности электродов непроводящей оксидной пленки [7]. Принципиальной проблемой вакуумно-дуговых плазмогенераторов является загрязнение плазменного потока так называемой капельной фракцией [8]. Использование в таких устройствах специальных фильтров, отделяющих плазменный поток от капель [9], существенно снижает эффективность транспортировки генерируемого плазменного потока и, соответственно, скорость нанесения покрытий.

Активно развиваемая в последние годы двухступенчатая разрядная система с инжекцией электронов обеспечивает в широком диапазоне давлений генерацию плотной газовой плазмы с минимальной дозой посторонних примесей [10, 11]. Оснащение второй ступени такой разрядной системы распыляемыми электродами (мишенями), выполненными из различных металлов, в сочетании с напуском в камеру кислорода обеспечивает возможность синтеза композиционных оксидных покрытий с регулируемым соотношением компонентов [12]. Стабильное функционирование разряда в атмосфере кислорода, равномерное травление мишеней, отсутствие дугообразований делают ионно-плазменные устройства на основе разряда с инжекцией электронов [13] свободными от недостатков, свойственных широко используемым в настоящее время магнетронным и вакуумно-дуговым разрядным системам, и обуславливает возможность использования данных устройств в качестве альтернативы с точки зрения решения проблемы создания оксидных покрытий.

В настоящей статье представлены экспериментальные результаты по нанесению оксидных функциональных композиционных покрытий с использованием системы на основе разряда с инжекцией электронов и секционированным распыляемым электродом.

Методы формирования и исследования покрытий

Формирование функциональных композиционных оксидных покрытий осуществлялось на основе модернизации разработанной нами ранее двухступенчатой разрядной системы с инжекцией электронов [10, 11]. Модернизация заключалась в размещении в области генерации плазмы водоохлаждаемого распыляемого электрода, находящегося под отрицательным относительно плазмы потенциалом (рис. 1). Таким образом, к эмиттерному разряду и основному объемному разряду (первой и второй ступеням) добавляется распыляемый электрод. Образованные в основном объемном разряде газопылевые ионы, ускоряясь в области отрицательного падения, эффективно распыляют электрод, обеспечивая тем самым формирование потока нейтральных атомов металла на обрабатываемую подложку. При напуске в область основного разряда кислорода на поверхности подложки формируется оксидный слой металла материала распыляемого электрода. Конструктивно распыляемый электрод выполнен из 6 изолированных распыляемых мишеней (см. рис. 1, справа).

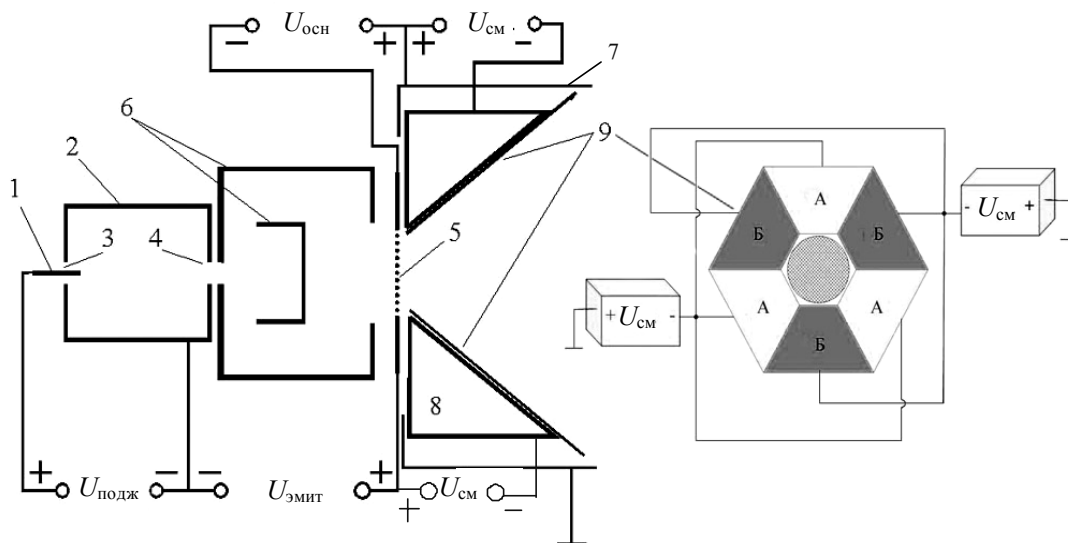


Рис. 1. Слева схема разрядной системы: 1 – поджигающий электрод; 2 – катод эмиттерного разряда; 3 – отверстие для напуска рабочего газа (аргона); 4 – выходная апертура; 5 – сетчатый катод основного разряда (анод эмиттерного разряда); 6 – фильтрующий электрод; 7 – стенки вакуумной камеры; 8 – водоохлаждаемые держатели; 9 – распыляемые мишени; справа – пример расположения разнородных групп мишеней в распыляемом электроде и подачи на них электрического смещения

При изготовлении мишеней из разных материалов такое конструктивное решение распыляемого узла позволяет формировать различные по составу и процентному соотношению композиционные оксидные покрытия. Чередование разнородных мишеней распыляемого электрода способствует равномерному перемешиванию распыляемых элементов в генерируемом потоке. Более подробно описание и принцип работы устройства изложены в [12, 14].

При исследовании параметров синтезируемых оксидных покрытий использовались следующие методики. Шероховатость поверхности осажденных слоев определялась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на площадке $4 \times 4 \text{ мкм}^2$. Изображение поверхности были получены в контактном режиме с использованием кремниевого кантилевера *CSC12 (NT-MDT)*. Представленная шероховатость R_a рассчитывалась по стандартной методике по 10 точкам как среднее арифметическое абсолютных значений отклонений высоты 5 самых высоких и 5 самых глубоких точек от средней линии профиля поверхности.

Гидрофобные свойства покрытий определялись по измерению контактного угла смачивания и предельного угла скатывания капли дистиллированной воды. Образец с покрытием располагался на подвижной площадке с изменяемым углом. Дозирование равных объемов капель осуществлялось с помощью поршневого устройства подачи жидкости с натекалем. Для определения статистического разброса измерение для одного образца проводилось пятикратно.

Для определения фазового состава и качественного анализа покрытий использовались оборудование и методики Томского материаловедческого центра коллективного пользования при Томском государственном университете, рентгенодифрактометрический анализ (РДА) и рентгенофлуорес-

центный (РФА) анализ соответственно. РДА осуществлялся на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 6000» в режиме скользящего пучка с минимальным углом наклона $0,1^\circ$. Рентгеновское излучение генерировалось Cu X-ray трубкой мощностью 2,2 кВт с длинным LFF (long fine focus) фокусом. РФА образцов осуществлялся на последовательном рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре «Shimadzu XRF 1800». Для возбуждения излучения в образце использовалась Rh X-ray трубка мощностью 4 кВт.

Проводимость и температура образца с токопроводящим оксидным покрытием измерялись мультиметром «APPA170N» и бесконтактным ИК-термометром «Raytek ProPlus» соответственно.

Формирование гидрофобных покрытий

В настоящих экспериментах использовались титановые и цинковые мишени. Однородное перемешивание потоков различных элементов обеспечивалось чередованием мишеней, как это показано на рис. 1. Для получения покрытий TiO_2 на титановые мишени подавалось отрицательное смещение 500 В, достаточное для эффективного их распыления. При этом мишени из цинка находились под плавающим потенциалом относительно плазмы разряда. При формировании покрытий ZnO, наоборот, смещение подавалось только на мишени из цинка, а мишени из титана находились под плавающим потенциалом. При формировании композиционных покрытий из титана и цинка смещение подавалось одновременно на все распыляемые мишени. Напыление пленки осуществлялось на поверхность предметного стекла. Образцы перед напылением подвергались очистке этиловым спиртом, затем ионному травлению в плазме аргона непосредственно в вакуумной камере. Образцы размещались на водоохлаждаемом подвижном держателе в центре камеры на расстоянии 30 см от торца разрядной системы. В качестве плазмообразующих газов использовались аргон высокой чистоты и кислород. Расход аргона и кислорода составлял 20 и 2 см³/мин соответственно, при этом рабочее давление в вакуумной камере повышалось до $1 \cdot 10^{-1}$ Па.

На рис. 2 представлены результаты АСМ для четырех образцов: исходная поверхность стекла, образец с покрытием диоксида титана, оксида цинка и композит на основе оксида цинка и титана. Видно, что нанесение оксидного покрытия увеличивает шероховатость поверхности приблизительно на порядок величины, причем для композиционного покрытия значение шероховатости является наибольшим.

Покрытия, содержащие в своем составе цинк (ZnO и Ti-Zn-O), строение поверхности которых отчасти напоминает структуру поверхности листа лотоса, показали наилучшие результаты по контактному углу смачивания и предельному углу скатывания. По сравнению с исходной поверхностью контактный угол смачивания увеличивается с 35 до $112\text{--}113^\circ$ соответственно, а угол скатывания капли воды уменьшается с 30 до 16° , что позволяет отнести их к гидрофобным покрытиям (контактный угол более 90°). Поверхность с такими свойствами не оставляет следов воды после скатывания капель.

Формирование токопроводящего покрытия ZnO:Al

Для формирования токопроводящего покрытия ZnO:Al использовалась группа из 3 цинковых мишеней закрепленных алюминиевыми болтами, так что площадь поверхности алюминия составляла приблизительно 2% от площади цинковых мишеней. Осаждение покрытия осуществлялось на поверхность стекла размерами 10×7 см². Подготовка образца осуществлялась по той же методике, что использовалась в экспериментах по формированию гидрофобных покрытий. Для данного случая напуск кислорода был снижен до 1 см³/мин, однако рабочее давление в вакуумной камере с регулируемым зазором затвора вакуумного насоса поддерживалось также на уровне $1 \cdot 10^{-1}$ Па.

Для эффективного распыления мишеней напряжение смещения, подаваемое на цинковые мишени, составляло 700 В. Для формирования на образце боковых контактов использовалась группа медных мишеней, при этом кислород в камеру не подавался, а смещение мишеней составляло 800 В. Медные боковые контакты шириной 1 см с каждой стороны наносилось поверх оксидного покрытия.

На рис. 3 представлены результаты РДА. Наличие четких дифракционных пиков (при углах $2\theta = 34,18^\circ, 72,13^\circ$) свидетельствует об образовании гексагональной структуры оксида цинка. РФА показал, что содержание алюминия в покрытии не превышает 1–2%. Такая пленка оптически прозрачна и обладает заметной проводимостью. Удельное поверхностное сопротивление пленки не превышало 100 Ом/квдрат.

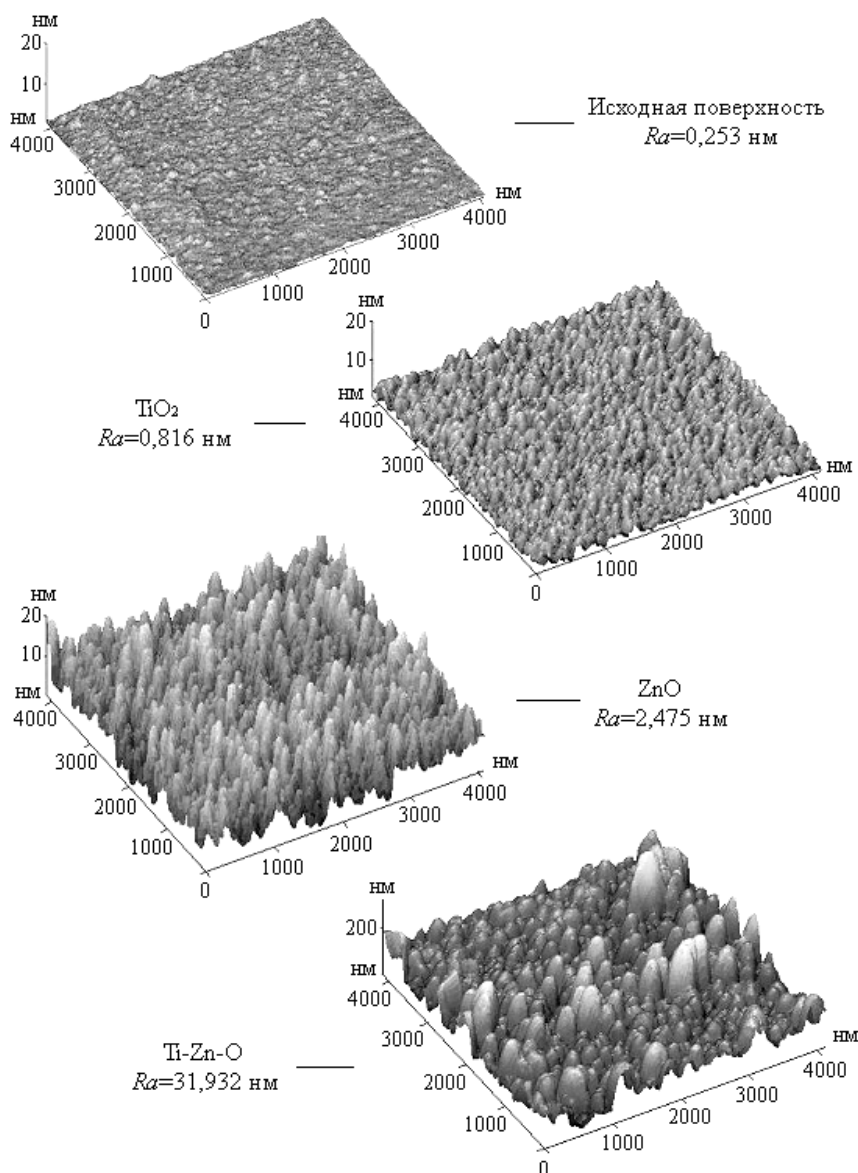


Рис. 2. Результаты АСМ

Уже при относительно небольшом напряжении переменного тока (50 В) удается нагреть поверхности стекла, покрытого такой пленкой, до 100 °С. При этом, как показали специально проведенные испытания, удаление с поверхности стекла слоя льда происходит менее чем за минуту (рис. 4).

Заключение. Показана принципиальная возможность синтеза оксидных функциональных композиционных покрытий на основе использования разрядной системы с инжекцией электронов и секционированным распыляемым электродом. Такой подход обладает рядом принципиальных преимуществ по сравнению с традиционно применяемыми для этих целей магнетронными и вакуумно-дуговыми распылителями. С использованием структур Ti-Zn-O получены покрытия, обла-

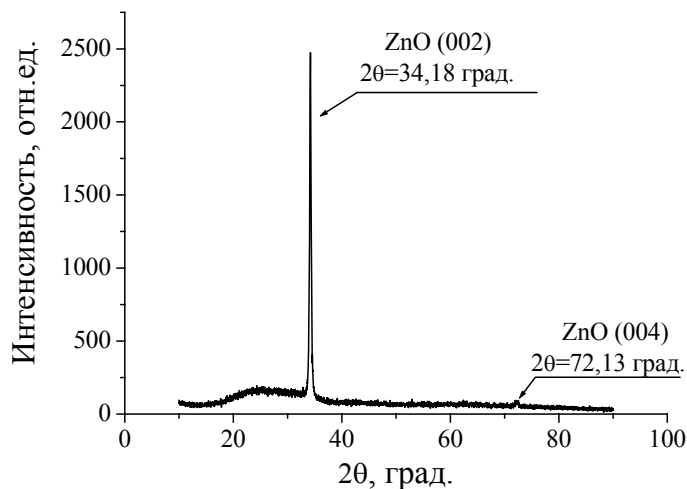


Рис. 3. Результаты РДА

дающие существенными гидрофобными свойствами. Покрытие ZnO:Al, при сохранении оптической прозрачности, обеспечивает заметную электропроводимость.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику Лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН, канд. физ.-мат. наук Оскомову К.В. за исследование образцов методом АСМ, а также операторам ТМЦКП за проведение рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08-00321-а).



Рис. 4. Состояние поверхности стекол

Литература

1. Характеристики плазмы несбалансированной магнетронной распылительной системы и их влияние на параметры покрытий ZnO:Ga / А.А. Соловьев, А.Н. Захаров, С.В. Работкин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 2. – С. 58–65.
2. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films / Jianguo Yu, Huogen Yu, C.H. Ao et al. // Thin Solid Films. – 2006. – V. 496. – P. 273–280.
3. Electrochromism in tungsten trioxide films obtained by reactive magnetron sputtering of a tungsten target / S.P. Bugaev, A.N. Zakharov, K.V. Oskomov, N.S. Sochugov // Russian Physics Journal. – 1996. – Vol. 39, № 5. – P. 395–399.
4. Шулаев В.М. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в ННЦ ХФТИ / В.М. Шулаев, А.А. Андреев // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 1–2. – С. 4–19.
5. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning application / J.O. Car-neiro, V. Teixeira, P. Coutinho et al. // Materials Science and Engineering B. – 2007. – Vol. 138. – P. 144–150.
6. Пленки легированного галлием оксида цинка, нанесенные с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы / А.А. Соловьев, А.Н. Захаров, С.В. Работкин и др. // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 127–131.
7. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. – Киев: Наукова думка, 1970. – 148 с.
8. Аксенов Д.С. Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы / Д.С. Аксенов, И.И. Аксенов, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 6. – С. 106–115.
9. Аксенов Д.С. Вакуумно-дуговые источники эрозионной плазмы с магнитными фильтрами: обзор / Д.С. Аксенов, И.И. Аксенов, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 2. – С. 190–202.
10. Генератор объемной плазмы на основе разряда с плазменным катодом / А.В. Визирь, Е.М. Окс, М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 3. – С. 108–111.
11. Генерация объемной плазмы на основе сильноточного газового разряда с внешней инжекцией электронов / А.В. Визирь, Е.М. Окс, М.В. Шандриков, Г.Ю. Юшков // Прикладная физика. – 2004. – № 6. – С. 115–119.
12. Пат. 92240 РФ. Устройство для нанесения оксидных композиционных покрытий / А.В. Визирь (РФ), А.В. Тюньков (РФ), М.В. Шандриков (РФ), Г.Ю. Юшков (РФ), Е.М. Окс (РФ). – № 2 009 141 688 / 22; заявл. 11.11.09; опубл. 10.03.10. – Бюл. – № 7. – 2 с.
13. Несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом для широкоапертурных ионных источников / А.В. Визирь, Е.М. Окс, П.М. Щанин, Г.Ю. Юшков // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67, № 6. – С. 28–31.

14. Генератор газометаллической плазмы на основе разряда с инжекцией электронов / А.В. Визирь, Е.М. Окс, А.В. Тюньков, М.В. Шандриков // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 2. – С. 73–77.

Визирь Алексей Вадимович

Канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории плазменных источников
Института сильноточной электроники СО РАН
Тел.: (382-2) 49-17-76
Эл. почта: vizir@opee.hcei.tsc.ru

Савкин Константин Петрович

Канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории плазменных источников
Института сильноточной электроники СО РАН
Тел.: (382-2) 49-17-76
Эл. почта: savkin@opee.hcei.tsc.ru

Тюньков Андрей Владимирович

Аспирант каф. физики ТУСУРа
Тел.: (382-2) 41-33-69
Эл. почта: tyunkov@opee.hcei.tsc.ru

Шандриков Максим Валентинович

Канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории плазменных источников
Института сильноточной электроники СО РАН
Тел.: (382-2) 49-17-76
Эл. почта: shandrikov@opee.hcei.tsc.ru

Юшков Георгий Юрьевич

Д-р техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории плазменных источников
Института сильноточной электроники СО РАН
Тел.: (382-2) 49-17-76
Эл. почта: gyushkov@opee.hcei.tsc.ru

Vizir A.V., Savkin K.P., Tyunkov A.V., Shandrikov M.V., Yushkov G.Yu.

Formation of functional oxide composite coatings based on a discharge system with electron injection

The principal possibility of the functional oxide composite coatings synthesis based on discharge system with electron injection and segmented spray electrode is shown. This approach has some fundamental advantages compared to magnetron and vacuum arc devices which are traditionally used for these purposes. Using Ti-Zn-O structures there have been obtained the coating with substantial hydrophobic properties. ZnO coating: Al, while maintaining optical transparency, provides a significant electrical conductivity.

Keywords: gas-metal plasma generator, segmented spray electrode, electron injection, functional coatings.
