

Структура и свойства защитных покрытий на основе оксидов титана

М. Х. Гаджиев, А. Э. Муслимов

В представленной работе изучены структура и свойства защитных покрытий оксида титана, формируемых обработкой пленок титана низкотемпературной азотной плазмой со среднемассовой температурой $4\div 9$ кК в открытой атмосфере. Обнаружена корреляция между режимом обработки и структурно-фазовым составом и гидрофобными свойствами покрытия оксида титана. Показано, что независимо от режима плазменной обработки все покрытия обладали высокими значениями микротвердости более 25 ГПа и высоким удельным сопротивлением более 3×10^5 Ом см.

Ключевые слова: оксид титана, микротвердость, рутил, низкотемпературная плазма.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-4-52-58

Введение

Диэлектрические пленки представляют значительный интерес для самых различных областей современной электроники. Наиболее востребованными, благодаря уникальному сочетанию химико-физических свойств, а также коммерческой доступности, являются различные оксиды титана. В зависимости от необходимой функциональности и условий дальнейшей эксплуатации применяется большое количество методов формирования покрытий на основе оксидов титана: термовакуумные, электро-, термо-, плазмохимические и др. Наиболее распространенным способом можно считать электролитическое анодирование [1] титановой пленки, предварительно нанесенной на поверхность изделия. Метод отличается возможностью контроля структуры и физических свойств покрытия оксида титана варьированием электрофизических свойств

электролита, параметрами процесса анодирования. Однако метод имеет существенный недостаток, а именно, слабая адгезия покрытия к основе при увеличении скорости анодирования. Методом, позволяющим увеличить адгезию наносимого покрытия к подложке, является магнетронное осаждение: высокая энергия ионов плазмы, плазменная активация поверхности подложки [2]. В нашей работе [3] была продемонстрирована возможность получения сверхтвердых покрытий на основе диоксида титана (рутила) с применением метода плазменного азотирования в открытой атмосфере. Предварительно пленки титана на подложки сапфира наносились магнетронным осаждением. Однако состав плазмы в зависимости от ее среднемассовой температуры может сильно изменяться [4]: от преимущественно молекулярного к атомарному, от ионизированных молекулярных ионов до атомарных ионов.

Поэтому весьма актуально обнаружение корреляции между составом азотной плазмы и структурой, а также свойствами покрытия оксида титана. Термохимический анализ процессов азотирования, окисления и кристаллизации покрытия осложняется проведением процессов в открытой атмосфере. Тем не менее, результаты исследования могут быть важны не только с точки зрения снижения энергозатрат, но и прямого влияния на механические и гидрофобные свойства покрытия.

Гаджиев Махач Хайрудинович¹, с.н.с., к.ф.-м.н.
E-mail: makhach@mail.ru

Муслимов Арсен Эмирбекович², в.н.с., д.ф.-м.н.
E-mail: amuslimov@mail.ru

¹Объединенный институт высоких температур РАН.
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2021 г.

© Гаджиев М. Х., Муслимов А. Э., 2021

Эксперимент

Пленка титана (толщина 500 нм) наносилась на подложку сапфира методом магнетронного напыления, после чего образцы обрабатывались потоком низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмы азота в открытой атмосфере. В качестве источника азотной плазмы использовался плазмотрон постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода [5], генерирующий на выходе слабо расходящуюся плазменную струю азота диаметром $D = 8 \div 10$ мм с энтальпией до 50 кДж/г и средне-массовой температурой $4 \div 10$ кК, при полной электрической мощности дугового разряда $15 \div 50$ кВт и расходе плазмообразующего газа $1 \div 3$ г/с. Обработка образцов проводилась в открытой атмосфере с применением азотной плазмы в трех режимах: тип I – плазма со средне-массовой температурой $4 \div 6$ кК; тип II – плазма со средне-массовой температурой $6 \div 7$ кК; тип III – плазма со средне-массовой температурой $7 \div 9$ кК). Время обработки 1 мин. Более длительная обработка приводила к разрушению образцов.

Рентгенограммы снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано. Полученные рентгенограммы обрабатывались в программе HighScore Plus (PANalytical), фазовый анализ проводился с помощью базы данных ICSD(PDF-2). Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}\alpha_2 = 1,54 \text{ \AA}$). Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭРМ). Твердость образцов исследовалась с использованием сканирующего наноиндентора НаноСкан-3D. Значение микротвердости для образцов определялось методом динамического индентирования. Величина микротвердости по Виккерсу рассчитывалась усреднением по индентам, полученным с области 50×50 мкм, причем с нагрузкой от 1 до 50 мН. Анализ гидрофобности поверхности (измерение контактного угла θ) образцов проводился по методике сидячей капли. Оптическая визуализация осуществлялась с помощью цифровой

фотокамеры. Размер капли 1,3–1,5 мм. Ось объектива камеры размещалась на уровне границы раздела «капля воды–поверхность образца». Контактный угол определялся по методике, описанной в [6]. Измерение удельного сопротивления осуществлялось на автоматической установке контроля сопротивления Cresbox.

Результаты и их обсуждение

Определение плазмохимического состава, а также параметров потока высокоэнтальпийной плазмы проводилось спектральными методами с использованием трехканального оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048 со спектральным разрешением 0,2–0,5 нм, который выполнял мониторинг излучения (с периодичностью 3–4 спектр/с) вдоль оси потока плазмы в спектральном диапазоне 240–1000 нм. На рис. 1 приведен характерный спектр излучения плазмы азота. Наличие в исследуемых спектрах плазмы азота большого числа линий атомарного азота NI позволяют использовать метод «большинственной экспоненты» [7, 8] для определения T_e . Концентрацию электронов в приосевой области плазменной струи можно оценить по полуширине линий H_α и H_β . Так, например, на срезе сопла при токе 250 А температура и концентрация электронов в приосевой плазме азота составляют $T_e = 10$ кК, $n_e = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Состав азотной плазмы [4], генерируемого плазмотроном постоянного тока, приведен в табл. 1. Следует отметить, что полученные результаты коррелируют с результатами работы [9], хотя и несколько различаются в количественных оценках состава. При переходе от режима I к режиму III с увеличением средне-массовой температуры значительно снижается молекулярная составляющая азотной плазмы. Что касается ионизированных молекулярных ионов, их содержание незначительно возрастает при использовании режима II, после чего возвращается к составу режима I. Иначе ведет себя атомарная составляющая азотной плазмы, которая увеличивается при переходе от режима I к II и в дальнейшем не уменьшается. Концентрация ионизированных атомов плазмы значительно возрастает при

увеличении среднemasовой температуры плазмы и достигает максимум в режиме III.

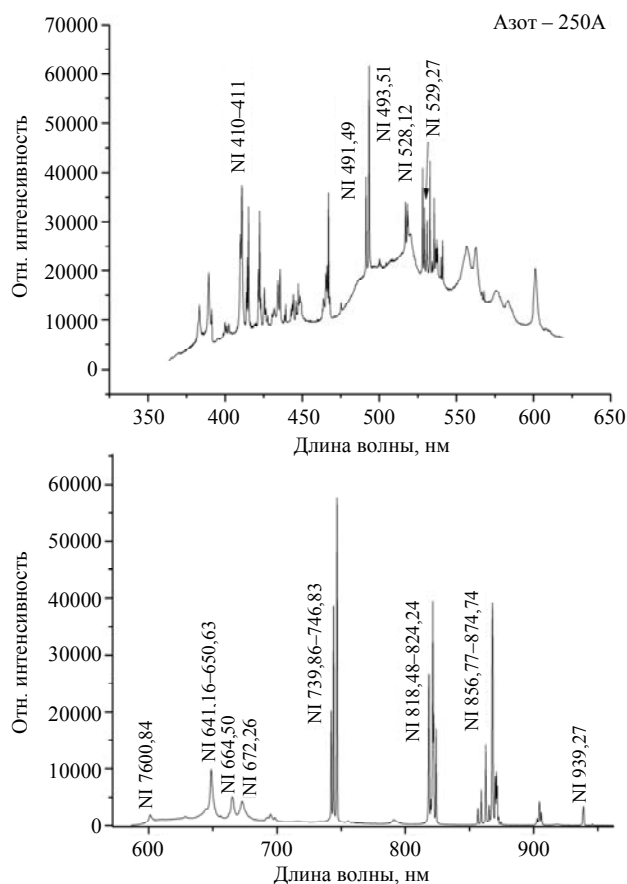


Рис. 1. Характерные спектры излучения плазмы азота.

Таблица 1

Состав азотной плазмы при использовании различных режимов обработки

	Тип I	Тип II	Тип III
N_2	10^{18} см^{-3}	10^{17} см^{-3}	10^{14} см^{-3}
N_2^+	10^{13} см^{-3}	10^{14} см^{-3}	10^{13} см^{-3}
N	10^{17} см^{-3}	10^{18} см^{-3}	10^{18} см^{-3}
N^+	10^{13} см^{-3}	10^{15} см^{-3}	10^{16} см^{-3}

Анализ дифрактограмм, полученных от образцов, обработанных в различных режимах, представлен на рис. 2, а. Можно видеть, что образцы пленок (типа I, II) представляют собой рентгеноаморфный окисленный осадок с возможным присутствием небольшой доли микрокристаллитов различных оксидов титана, в том числе низкотемпературных фаз: анатаз, брукит.

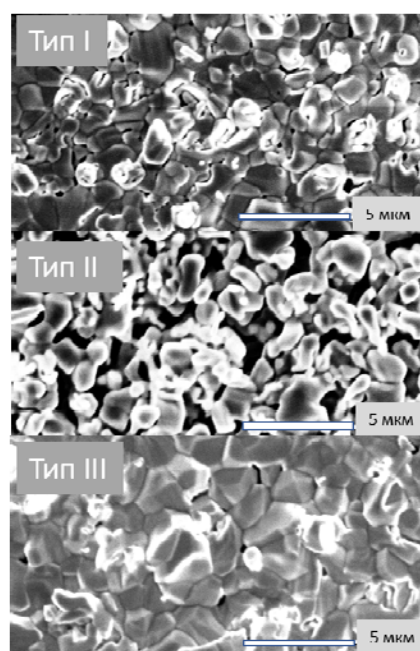
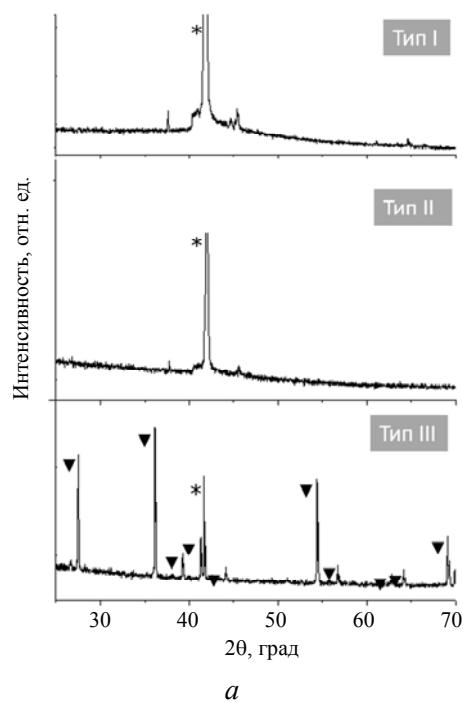


Рис. 2. Рентгенограммы(а) и РЭМ-изображения поверхности (б) образцов обработанных в режимах I, II, III. Обозначения: * – рефлексы подложки; ▼ – рефлексы диоксида титана (рутил).

Таблица 2

Сравнительный анализ содержания (атомарный состав) азота и титана в образцах по данным РЭМ

	Тип I	Тип II	Тип III
N/Ti	0,22	0,51	0,52

Напротив, в образце (тип III) формируется поликристаллическая фаза рутила. Результаты рентгеновской дифрактометрии подтверждают данные РЭМ (рис. 2, б). Образец типа III содержит ограниченные кристаллиты размерами до нескольких микрон. Поверхность образцов типов I, II содержит округлые микроstructures без признаков ограничения, хотя и наблюдаются редкие кристаллиты с размерами до микрометра. Следует отметить, что образец II отличался более высокой пористостью. По данным ЭРМ, все образцы представляли собой покрытие окисленного титана с различным содержанием азота. Для сравнительного анализа элементного состава образцов приводится сравнение соотношения N/Ti по данным ЭРМ (табл. 2). Судить о содержании кислорода в пленках сложнее, поскольку сапфировая подложка также содержит кислород и вносит значительную ошибку в количественный анализ.

По данным ЭРМ (табл. 2), содержание азота в образце типа I было значительно ниже пленок типа II, III. Содержание азота в пленках типа II, III отличалось в пределах погрешности измерения. Что касается содержания кислорода, то в пленках типа I его содержание было минимальным.

На следующем этапе исследовалась микротвердость путем усреднения по индентам, полученным в интервале глубин отпечатка 50–200 нм. Для пленок типа I и II, III были получены значения 25,5 ГПа, 26,2 ГПа, 27 ГПа соответственно. Исследования с применением метода сидячей капли продемонстрировало следующий результат (рис. 3): поверхность образца типа I являлась гидрофильной ($\theta = 73^\circ$); контактный угол смачивания θ для поверхности образца типа II был порядка 97° ; поверхность образца типа III являлась гидрофобной ($\theta = 120^\circ$). При измерении удельного сопротивления покрытий, полученных в трех режимах, было обнаружено, что эти значения превосходят 3×10^5 Ом см.

При обсуждении полученных результатов следует иметь в виду, что плазменная обработка образцов протекает в открытой атмосфере. Высокая среднемассовая температура (4–9 кК) применяемой плазмы способствует быстрому разогреву окружающей атмосферы и, как следствие, высокой активности кисло-

рода, который в приосевой области плазмы имеет высокоактивную атомарную структуру. Учитывая, что интенсивное окисление титана начинается при температурах существенно более низких, нежели его азотирование, основными термохимическими процессами при плазменной обработке в открытой атмосфере являются реакции окисления титана. Этим объясняется преобладающая оксидная фаза в получаемом покрытии. Следует также учитывать, что в нашем случае процесс окисления кратковременный и протекает в резко неравновесных условиях.

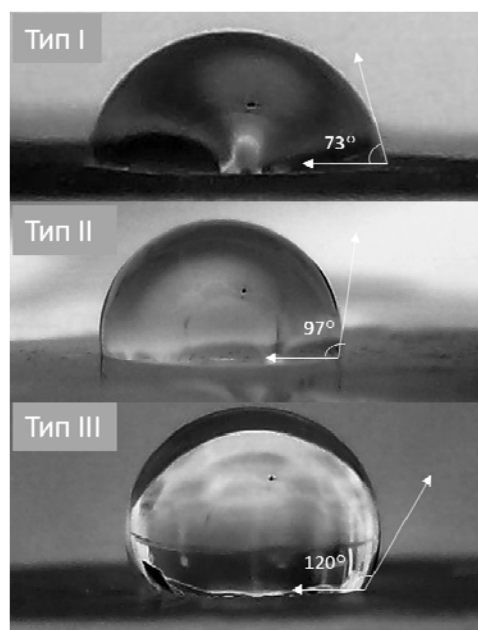


Рис. 3. Зависимость контактного угла смачивания для образцов типа I(а), II(б), III(в).

Литературные данные об исследовании кинетики окисления титана на воздухе не дают однозначного описания протекающих процессов, однако имеется ряд закономерностей, наблюдаемых во многих экспериментах. При окислении титана на воздухе в интервале температур 250–700 °С скорость окисления подчиняется параболическому закону, в интервале температур 800–1000 °С может наблюдаться как линейный, так и параболический рост скорости окисления, после чего опять возвращается к параболическому росту [10, 11]. С линейной стадией обычно связывают наличие пористой структуры пленки, когда диффузия активных атомов окислителя не ограничена сплошной пленкой. Что касается параболической стадии, то имеется несколько предполо-

жений: контролирующей стадией является диффузия ионов кислорода через оксид титана [12]; контролирующей стадией является диффузия ионов металла через оксид [12]. Касаемо присутствующего в плазме азота, при температуре выше 1150 °С [14] азот входит в кристаллическую решетку рутила, и сохранение электронейтральности достигается замещением двумя ионами азота N^{3-} трех ионов кислорода O^{2-} . Поскольку процесс плазменной обработки проводится в открытой атмосфере, возможно также содержание различных оксидов азота, однако их низкая температурная стабильность минимизирует возможное влияние на кинетику процессов окисления и азотирования покрытия.

Влияние состава азотной плазме наиболее проявляется в режимах II, III. Об этом свидетельствует как элементный состав покрытия (табл. 2), так и их рентгенограммы (рис. 2, а). Важным фактором, является высокая концентрация атомов и ионизированных атомов азота, обеспечивающих высокую химическую и диффузионную активность. Диффузионная и химическая активность молекулярных составляющих азота из-за их большой массы значительно ниже. Рентгенограммы и данные электронной микроскопии (рис. 2) свидетельствуют о формировании кристаллического осадка рутила только при обработке в режиме III. Следовательно, только в этом режиме достигнуты условия, необходимые для твердофазной кристаллизации. Помимо отмеченной выше значительной атомарной составляющей азотной плазмы, высокая диффузионная активность достигается и за счет высокой температуры. Однако увеличения параметров ячейки рутила за счет внедрения азота при этом не наблюдается, что скорее свидетельствует о внедренном положении атомов азота в покрытие рутила. Можно представить, что активные ионизированные атомы азота образуют на начальном этапе соединения с титаном, однако благодаря присутствию атомов кислорода и высокой температуре соединения быстро распадаются с дальнейшим образованием окисленной фазы титана. Азот при этом вытесняется на границы зерен. Высокое содержание азота наблюдается также и в покрытии, сформированном в режиме II, когда температура и доля ионизированных атомов азота

в плазме снижаются. При этом покрытие представляет собой рентгеноаморфный осадок. Можно предположить, что снижение концентрации ионизированных атомов азота и температуры критично для формирования кристаллического осадка. Азот, скорее всего, выделяясь, образует преципитаты. В свою очередь, округлые пористые образования на поверхности образцов типа I, II (рис. 2) свидетельствуют о частичном присутствии жидкой фазы. По всей видимости, в этих условиях не удается миновать этап плавления пленки титана. Отставание процесса окисления от процесса плавления титана и уменьшение плотности титана в жидкой фазе могут объяснить образование пор и каверн в пленке. Кроме того, высокая пористость (размеры пор до нескольких микрометров) для образца типа II свидетельствует о прохождении линейной стадии окисления.

Примечательно, что все покрытия обладают высоким для оксидов титана значением микротвердости, несмотря на значительные структурно-фазовые и морфологические отличия. Одной из основных причин увеличения микротвердости покрытия являются внутренние сжимающие напряжения, связанные с особенностью обработки: высокая скорость перемещения фронта окисления от поверхности вглубь покрытия.

Гидрофобные свойства покрытия, полученного в режиме III, можно связать с его монофазной структурой [15], а также возможным формированием на поверхности диоксида титана упорядоченного молекулярного монослоя карбоновых кислот с ярко выраженными гидрофобными свойствами [16]. Причиной снижения гидрофильности покрытия, обработанного в режиме II, в сравнении с образцом, обработанным в режиме I, является увеличение содержания азота и шероховатости за счет пористости. Согласно расчетам [17], легирование азотом кластеров TiO_2 увеличивает положительную энергию адсорбции Гиббса и гидрофобную составляющую.

Заключение

В представленной работе изучены структура и свойства защитных покрытий оксида титана, формируемых обработкой пленок

титана низкотемпературной азотной плазмой со среднемассовой температурой 4÷9 кК в открытой атмосфере. Показано, что основным химическим процессом при проведении плазменной обработки в открытой атмосфере является окисление титана. Поликристаллическое покрытие азотсодержащего рутила формируется только при высокой среднемассовой температуре азотной плазмы 7÷9 кК и наибольшей концентрации атомарных составляющих плазмы. При снижении среднемассовой температуры концентрация азота в покрытии остается прежней, однако формируется ретгеноаморфный осадок. В работе обнаружена корреляция между структурно-фазовым составом и гидрофобными свойствами покрытия оксида титана.

Показано, что независимо от режима плазменной обработки все покрытия обладали высокими значениями микротвердости более 25 ГПа и высоким удельным сопротивлением более 3×10^5 Ом см. Полученные результаты могут найти широкое применение в технологии получения защитных покрытий на основе оксидов титана.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и ФГБУ ОИВТ РАН, в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и ФГБУ ОИВТ РАН в части воздействия плазмы азота, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00598).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sul Y.-T., Johansson C. B., Jeong Y., Albrektsson T. // *Med. Eng. Phys.* 2001. Vol. 23. P. 329.
2. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы. – К.: Аверс, 2008.
3. Гаджиев М. Х., Эмиров Р. М., Муслимов А. Э., Исмаилов М. Г., Каневский В. М. // *Письма в ЖТФ.* 2021. Т. 47. Вып. 9. С. 44.
4. Чиннов В. Ф. Экспериментальное исследование термической и неравновесной плазмы инертных и молекулярных газов: Дис. доктора физико-математических наук: 01.04.08. Москва, 2002. – 261 с.
5. Исакаев Э. Х., Синкевич О. А., Тюфтяев А. С., Чиннов В. Ф. // *ТВТ.* 2010. Vol. 48 (1). P. 105.
6. Yuan Y., Lee T. R. // *Surface science techniques / Eds G. Bracco, B. Holst. Springer Ser. in Surface Sciences. Berlin–Heidelberg: Springer, 2013. Vol. 51. P. 3–34.*
7. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.
8. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. – М.: Наука, 1982.
9. Md. Ziaur Rahman, Mohammed Mynuddin // *American Journal of Modern Physics.* 2018. Vol. 7. № 5. P. 185.
10. Kofstad P., Anderson P. B., Krudtaa O. J. // *Journal of the Less Common Metals.* 1961. Vol. 3 (2). P. 89.
11. Kofstad P. // *Journal of the Less Common Metals.* 1967. Vol. 12 (6). P. 449.
12. Jenkins A. E. // *Journal of Inst Metals.* 1955–1956. Vol. 84. № 10. P. 1955.
13. Лайнер Д. И., Цыпин М. И. *Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов.* Вып. 20. – М.: Металлургиздат, 1961.
14. Архаров В. И. Механизм взаимодействия металлов с газами. – М.: Наука, 1964.
15. Shirolkar M. M., Phase D., Sathe V., Rodriguez-Carvajal J., Choudhary R. J., Kulkarni S. K. // *Journal of Applied Physics.* 2011. Vol. 109 (12). P. 123512.
16. Balajka J., Hines M. A., DeBenedetti W. J. I., Komora M., Pavelec J., Schmid M., Diebold U. // *Science.* 2018. Vol. 361 (6404). P. 786.
17. Smirnova O. V., Grebenyuk A. G., Linnik O. P., Chorna N. O., Lobanov V. V. // *Scientific papers of NAUKMA.* 2016. Vol. 183. P. 67.

Structure and properties of titanium oxide-based protective coatings

M. Kh. Gadzhiev¹ and A. E. Muslimov²

¹ Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
Bd. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia
E-mail: makhach@mail.ru

² FSRC «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia

Received June 10, 2021

The presented work examined the composition of nitrogen plasma with weight average temperature 4–9 kK. Correlation between the treatment mode and the structural-phase composition and hydrophobic properties of the titanium oxide coating was found. It was shown that regardless of the plasma treatment mode, all coatings had a high microhardness value of more than 25 GPa and a high resistivity of more than $3 \times 10^5 \text{ Ohm cm}$.

Keywords: titanium oxide, microhardness, rutile, plasma.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-4-52-58

REFERENCES

1. Y.-T. Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong, and T. Albrektsson, *Med. Eng. Phys.* **23**, 329 (2001).
2. A. I. Kuz'michyov, *Magnetron sputtering systems*. (K.: Avers, 2008) [in Russian].
3. M. Kh. Gadzhiev, R. M. Emirov, A. E. Muslimov, M. G. Ismailov, and V. M. Kanevskii, *Technical Physics Letters* **47** (5), 467 (2021).
4. V. F. Chinnov, Doctoral (Phys.–Math.) Dissertation, Moscow: Inst. High Temp., Russ. Acad. Sci., 2002.
5. E. Kh. Isakaev, O. A. Sinkevich, A. S. Tyuftyaev, and V. F. Chinnov, *High Temp.* **48** (1), 97 (2010).
6. Y. Yuan and T. R. Lee, *Surface science techniques* / Eds G. Bracco, B. Holst. In *Springer Ser. in Surface Sciences. Berlin–Heidelberg: Springer*, 2013. V. 51. pp. 3–34.
7. V. N. Ochkin, *Spectroscopy of Low-temperature Plasma*. (Fizmatlit, Moscow, 2010) [in Russian].
8. L. M. Biberman, V. S. Vorobiev, and I. T. Yakubov, *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasma*, (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
9. Md. Ziaur Rahman, Mohammed Mynuddin, *American Journal of Modern Physics* **7** (5), 185 (2018).
10. P. Kofstad, P. B. Anderson, and O. J. Krudtaa, *Journal of the Less Common Metals*. **3** (2), 89 (1961).
11. P. Kofstad, *Journal of the Less Common Metals*. **12** (6), 449 (1967).
12. A. E. Jenkins, *Journal of Inst Metals*. **84** (10), 1955 (1955–1956).
13. D. I. Lajner and M. I. Cypin, *Metallurgy and processing of non-ferrous metals and alloys. vol. 20*, (Metallurgizdat, Moscow, 1961) [in Russian].
14. V. I. Arharov, *The mechanism of interaction of metals with gases*. (Nauka, Moscow, 1964) [in Russian].
15. M. M. Shirolkar, D. Phase, V. Sathe, J. Rodriguez-Carvajal, R. J. Choudhary, and S. K. Kulkarni, *Journal of Applied Physics* **109** (12), 123512 (2011).
16. J. Balajka, M. A. Hines, W. J. I. DeBenedetti, M. Komora, J. Pavelec, M. Schmid, and U. Diebold, *Science* **361** (6404), 786 (2018).
17. O. V. Smirnova, A. G. Grebenyuk, O. P. Linnik, N. O. Chorna, and V. V. Lobanov, *Scientific papers of NAUKMA* **183**, 67 (2016).