

*Федеральное агентство научных организаций России
Отделение химии и наук о материалах РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Научный совет РАН по керамическим и стеклообразным
материалам
Российское керамическое общество
Национальная комиссия по стеклу
Объединенный Совет по химическим наукам СПб НЦ РАН*

**НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ –
ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ,
СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ»**

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

*Посвящается 80 – летию Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН*

**4 – 5 марта 2016 г.
Санкт-Петербург**

<u>Егорова Т.Л.,</u> Калинина М.В., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Шилова О.А. Синтез высокодисперсных порошков и керамических наноматериалов на основе CeO_2 разными химическими методами и исследование их свойств	56
<u>Еремеева Е.А.,</u> Збойнова А.М., Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю. Особенности различных методов синтеза полтитанатов щелочных металлов	60
<u>Ефименко Л.П.,</u> Смешко А.В., Круглова О.В. Метод синтеза порошков сложных оксидов в расплавах неорганических солей	63
<u>Здравков А.В.,</u> Кудряшова Ю.С., Коптелова Л.А. Сольвотермальный синтез диоксида титана	66
<u>Земко В.С.,</u> Сохович Е.В., Мякин С.В., Колобкова Е.В. Влияние условий синтеза на структуру и оптические характеристики электрохромных пленок на основе WO_3	70
<u>Иванова А.В.,</u> Антипов В.Н. Влияние характеристик перспективных высококоэрцитивных магнитов на параметры синхронных машин нетрадиционной энергетики	74
<u>Иванова А.Г.,</u> Загребельный О.А., Масалович М.С., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. Определение степени саморазряда экспериментального псевдоконденсатора по циклической вольтамперограмме	78
<u>Игнатова А.М.,</u> Верещагин В.И. Графо-математическая интерпретация роли стеклообразной структурной составляющей каменного литья в достижении его оптимальной износостойкости	82
<u>Игнатова А.М.,</u> Верещагин В.И. Прогнозирование вязкости силикатных неметаллических расплавов для получения камнелитых материалов методами базальтовых технологий	86
<u>Карзин В.В.,</u> Бондаренко А.С., Мыльников И.Л., Морозова А.А. Синтез металлических покрытий с помощью магнетронного распыления «горячей» мишени	90
<u>Ковалько Н.Ю.,</u> Морозова Л.В., Калинина М.В., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства биосовместимой керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ медицинского назначения	93
<u>Кондратенко Ю.А.,</u> Атепалихина Е.О., Тучина Т.А., Кочина Т.А. Молекулярная и кристаллическая структура металлоорганических производных триэтанолamina.....	96
<u>Конон М.Ю.,</u> Гирсова М.А., Дроздова И.А., Столяр С.В., Антропова Т.В. Ликвационная структура и светопропускание двухфазных стекол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100
<u>Кочина Т.А.</u> Вклад Института химии силикатов в создание многофункциональных покрытий на основе кремнийорганических связующих	103
<u>Кручинина И.Ю.</u> Исследования ИХС РАН в области материалов и покрытий для энергетики и экологии.....	107
<u>Кузнецов С.А.</u> Электролитические покрытия на основе гафния и их применение	111

СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ «ГОРЯЧЕЙ» МИШЕНИ

Карзин В.В., Бондаренко А.С., Мыльников И.Л., Морозова А.А.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), Санкт-Петербург
karzin.ru@gmail.com

Широкие возможности для синтеза металлических покрытий имеет высокомошное распыление. Одной из разновидностей этого метода является распыление на постоянном токе «горячей» металлической мишени. В этом случае за счет интенсивной ионной бомбардировки и управляемого охлаждения мишень разогревается до температур близких к плавлению. Основная задача обеспечения эффективно управляемого стока тепла с мишени решается таким изменением конструкции, при котором прямое охлаждение мишени водой заменяется охлаждением через вакуумный зазор и незначительную теплопроводность по элементам крепежа.

При распылении «горячей» металлической мишени в среде инертного газа (аргона) возникает ряд особенностей, связанных с характеристиками газового разряда. Наиболее выраженное отличие от классического магнетрона с интенсивно охлаждаемой мишенью это вольт-амперная характеристика разряда. На рис.1 представлена экспериментальная ВАХ магнетрона с «горячей» медной мишенью. Из графика видно, что при определённой плотности мощности разряда напряжение начинает резко возрастать. В первую очередь это связано с необходимостью увеличения энергии ионизирующих электронов, для поддержания требуемой концентрации ионов. А также, в значительной степени уменьшается коэффициент ионно-электронной эмиссии, что резко снижает концентрацию электронов в разряде. Из-за особенностей инверторного источника питания в режиме стабилизации тока разряд горит не стабильно, и нанесение металлических покрытий в этом случае трудно контролировать. Условно плотность мощности, при которой резко начинает расти напряжение можно считать переходом в режим «горячей» мишени. Для мишеней, изготовленных из других металлов, качественный вид кривой ВАХ аналогичен.

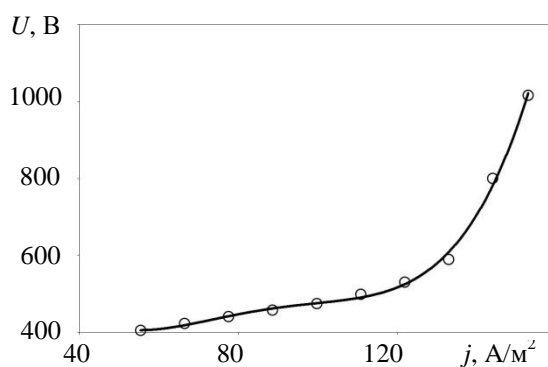


Рис. 1. ВАХ магнетрона с горячей медной мишенью (точки), аппроксимация (сплошная линия).

ВАХ разряда с медной мишенью по сравнению с титановой смещены в область больших напряжений. Причиной этого является отличие в 1.4 раза коэффициентов ионно-электронной эмиссии Cu и Ti . Отношение напряжений разряда для Cu и Ti равно примерно 1.3 и не зависит ни от давления, ни от плотности тока. Значительное отличие коэффициентов распыления этих материалов не оказывает влияния на ВАХ.

На рис. 2, показаны ВАХ магнетрона с разными мишенями. В экспериментах с медной мишенью разряд был устойчив во всем исследуемом диапазоне давлений, в то время, как магнетрон с титановой мишенью работал устойчиво при $p \geq 9$ мТорр.

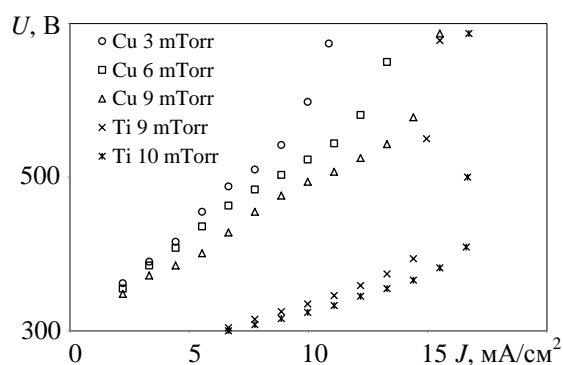


Рис. 2. VAX магнетрона с горячей медной и титановой мишенью

Но при $J > 5 \text{ mA/cm}^2$ в первом случае и $J > 13 \text{ mA/cm}^2$ – во втором возникло резкое увеличения напряжения разряда. Этот результат следует связать со значительным ростом температуры поверхности мишени, который коренным образом изменил состав газовой среды. Вместе с увеличением потока распыленных атомов начал нарастать испаренный поток. Концентрация ионов Ar^+ снижается, а из-за большего сечения ионизации возрастает на порядок и более концентрация ионов металла. Например, для мишени из титана, как видно из рис. 4, критическая плотность мощности примерно равна 4 Вт/см^2 .

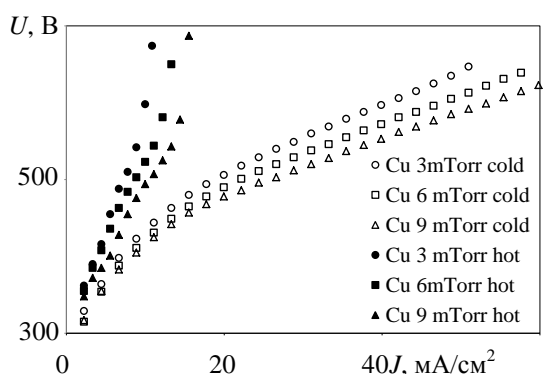


Рис. 3. VAX магнетрона с холодной и горячей медной мишенью

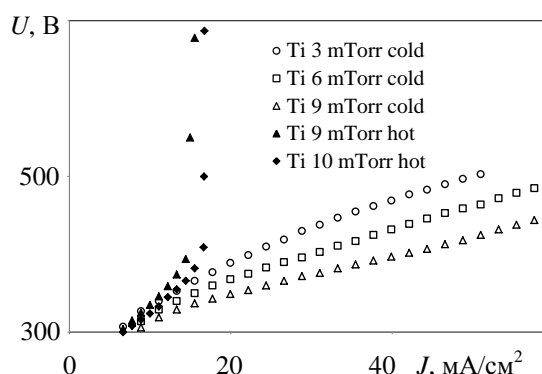


Рис. 4. VAX магнетрона с холодной и горячей титановой мишенью

Выход разряда в режим насыщения по току при значительном увеличении напряжения (см. рис. 3 и 4), скорее всего, обусловлен снижением эмиссии электронов при переходе мишени в режим самораспыления.

Интересную информацию даёт оптическая спектроскопия газового разряда в системе с «горячей» мишенью. Идентификация наблюдаемых линий в спектре облегчается знанием используемых химических элементов. При распылении химически чистой мишени из металла в среде аргона основными компонентами разряда являются нейтральные и ионизированные атомы этих элементов, находящиеся в основном и возбужденном состоянии. При формировании металлического покрытия необходимо учитывать факт возможного распыления осаждаемой плёнки потоком ионов металла, концентрация которых при высокомоном распылении (в том числе и при распылении «горячей» мишени) сопоставима с нейтральными атомами.

Наиболее вероятные столкновения частиц, приводящие к актам возбуждения и ионизации, приведены в табл. 1. В дополнение к реакции 2 вероятны еще два механизма ионизации атома аргона:

- двухступенчатая ионизация (реакция 3), при которой метастабильный атом (обозначен через Ar^m), возбужденный по реакции 1, превращается в ион;
- два метастабильных атома Ar^m могут взаимодействовать (реакция 4), чтобы сформировать атом основного состояния, ион аргона и свободный электрон (энергия двух метастабильных атомов аргона не менее 23.1 эВ).

Таблица 1. Взаимодействие частиц в разряде

Номер	Тип взаимодействия	Акт	Реакция
1	Электронный удар	Возбуждение	$Ar + e^- \rightarrow Ar^* + e^-$
2	Электронный удар	Ионизация	$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$
3	Электронный удар	Двухступенчатая ионизация	$Ar^m + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$
4	Взаимодействие атомов	Ионизация	$2Ar^m \rightarrow Ar + Ar^+ + e^-$
5	Взаимодействие атомов	Возбуждение	$Ar^* + Me \rightarrow Me^* + Ar$
6	Взаимодействие атомов	Ионизация	$Ar^m + Me \rightarrow Me^+ + Ar + e^-$

Результаты исследования магнетрона с горячей медной мишенью в нормированных единицах приведены на рис. 5. При низкой плотности мощности до $\sim 13 \text{ мА/см}^2$ мишень нагревается слабо, поэтому в спектрах испускания разряда интенсивность линий ArI и CuII возрастают так же, как и в случае холодной мишени. Переход магнетрона в режим насыщения по току, связанный с резким возрастанием температуры мишени, а значит и суммарного потока атомов меди приводит к изменению в разряде. Концентрация возбужденных атомов Ar снижается и экспоненциально возрастает концентрация ионов металла. Наблюдаемые изменения, как отмечено, обусловлены значительно большим сечением ионизации у атомов меди, чем у аргона.

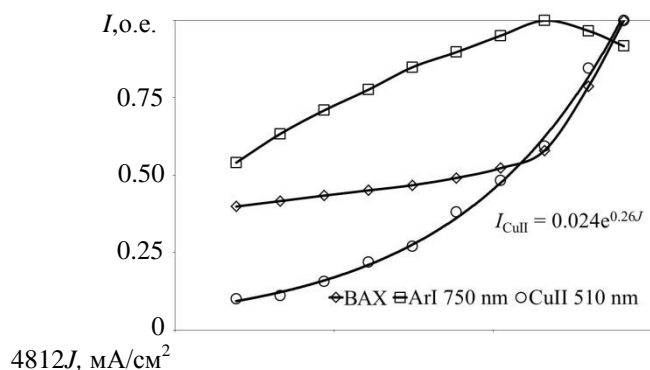


Рис. 5. Зависимости интенсивности линий ArI и CuII от плотности тока и ВАХ магнетрона в аргоне с горячей медной мишенью

Результаты исследования спектров испускания разряда при работе магнетрона с горячей титановой мишенью представлены на рис. 6, где интенсивность линий TiI увеличена в 4 раза. Из рис. 6 следует, что при плотности тока менее 13 мА/см^2 мишень работает в температурном режиме, при котором в разряде не происходит заметных изменений. Увеличение плотности тока до 17 мА/см^2 переводит мишень в горячий режим. Причем, как видно из зависимостей 5, время разогрева мишени не превышает 15 с. Далее она выходит в стационарный режим. В этом режиме интенсивность линий ArI меньше, чем при плотности тока 13 мА/см^2 . Интенсивность линии TiI наоборот возрастает.

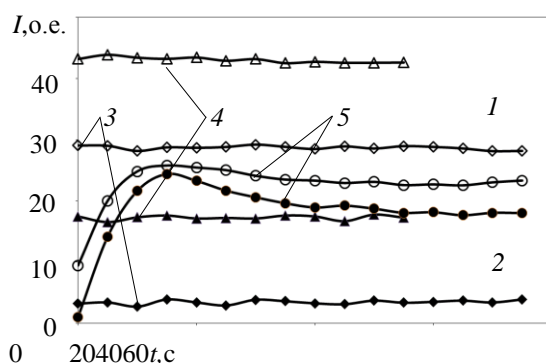


Рис. 6. Изменение во времени линий ArI(1) и TiI(2) при плотности тока на мишени (мА/см^2): 3 – 7; 4 – 13; 5 – 17

Исследование проводится при поддержке РФФ (грант 15-19-00076).