

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ INSTRUMENT ENGINEERING

Научная статья

УДК 681.586

<https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.1.56>

Влияние напряжения смещения подложки в процессе реактивного магнетронного распыления на супергидрофильные свойства плёнок TiO_2

Д. Е. Шашин[✉], Н. И. Сушенцов, И. М. Будкина

Поволжский государственный технологический университет,
Российская Федерация, 424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3
ShashinDE@volgatech.net[✉]

Аннотация. Данная статья посвящена изучению влияния напряжения смещения подложки в процессе реактивного магнетронного распыления на супергидрофильные свойства плёнок TiO_2 . Описано технологическое оборудование для формирования супергидрофильных плёнок TiO_2 , а также сформирована серия плёнок при различных значениях напряжения на подложке. Приведены результаты исследования супергидрофильных свойств полученных плёнок. Разработаны технологические рекомендации по оптимальной величине напряжения смещения при формировании супергидрофильных плёнок TiO_2 методом реактивного магнетронного распыления.

Ключевые слова: оксид титана; тонкие плёнки; магнетронное распыление; супергидрофильные свойства

Введение. В современном приборостроении для изменения оптических свойств линз, зеркал и стёкол информационно-измерительных приборов успешно применяются вакуумные технологии нанесения тонких слабопоглощающих плёнок оксидов металлов [1, 2]. Такие плёнки способны улучшать оптические и другие характеристики, предохранять линзы от помутнения при нахождении в атмосфере с высокой влажностью и увеличивать гидрофильность поверхности. Получить перечисленные свойства можно с помощью формирования тонких плёнок оксида титана (TiO_2), которые при воздей-

ствии ультрафиолетового излучения приобретают супергидрофильные свойства.

Основным методом получения тонких плёнок TiO_2 является метод реактивного магнетронного распыления титановой мишени в плазме кислорода и аргона. Интерес к магнетронной технологии формирования на оптических поверхностях тонких плёнок обусловлен высокой скоростью роста плёнки, высокой чистотой получаемых плёнок, широким диапазоном варьирования технологических параметров, низкими температурами роста.

Известно, что оптические параметры тонких плёнок TiO_2 определяются их

© Шашин Д. Е., Сушенцов Н. И., Будкина И. М., 2022.

Для цитирования: Шашин Д. Е., Сушенцов Н. И., Будкина И. М. Влияние напряжения смещения подложки в процессе реактивного магнетронного распыления на супергидрофильные свойства плёнок TiO_2 // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. 2022. № 1 (53). С. 56-64. DOI: <https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.1.56>

кристаллическим строением [3]. Переход к наноразмерной форме тонких плёнок TiO_2 расширяет диапазон их использования в различных областях приборостроения. Наиболее эффективным способом управления размерами кристаллитов при формировании плёнок является подача напряжения смещения на подложку.

При подаче на подложкодержатель отрицательного потенциала смещения в процессе формирования покрытия происходит направленное движение к подложке положительно заряженных ионов рабочего газа и распыляемой мишени. Возрастает число адсорбированных атомов на поверхности плёнки. Это приводит к перераспылению растущего покрытия, перемешиванию атомов материала подложки и формируемого материала, способствуя увеличению переходного слоя между плёнкой и подложкой. Используя подачу отрицательного напряжения смещения, можно управлять процессом роста покрытия при напылении.

В случае использования проводящих плёнок и подложек сложностей не возникает, однако, при использовании непроводящих плёнок и подложек возникают трудности в технической реализации подачи отрицательного напряжения на подложку. Основная трудность заключается в том, что в ходе ионной бомбардировки на поверхности диэлектрика собирается положительный заряд, электрическое поле этого заряда притормаживает ионы. Как следствие энергия ионов снижается. Выходом из этой ситуации является подача импульсного отрицательного напряжения.

На сегодняшний момент, несмотря на большое количество публикаций на эту тему в отечественных и зарубежных научных изданиях, нет однозначных данных влияния напряжения смещения на супергидрофильные свойства плёнок TiO_2 , проявляющиеся под действием УФ-излучения. Таким образом, изучение влияния величины напряжения смещения

подложки на супергидрофильные свойства плёнки TiO_2 , проявляющиеся под действием УФ-излучения, является актуальной задачей.

Целью работы является изучение влияния величины напряжения смещения подложки на супергидрофильные свойства плёнок TiO_2 , проявляющиеся под действием УФ-излучения. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- 1) синтезировать серию плёнок TiO_2 с помощью технологии реактивного магнетронного распыления при различных значениях напряжения смещения на подложке;
- 2) изучить супергидрофильные свойства сформированных плёнок под действием УФ-излучения;
- 3) разработать рекомендации по оптимальной величине напряжения смещения при формировании плёнок TiO_2 методом реактивного магнетронного распыления.

Описание установки магнетронного распыления. Напыление тонких плёнок TiO_2 осуществлялось на модернизированной установке, содержащей четыре магнетрона и два дуговых испарителя. Установленные в вакуумной камере магнетроны с титановыми мишенями показаны на рис. 1. В камере реализована трёхступенчатая система откачки [4, 5], основанная на применении пластинчато-роторного насоса, насоса Рутса и паромасляного насоса, данная система способна создавать вакуум в рабочей камере до $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль температуры в камере осуществляется платиновым термометром сопротивления.

Камера оснащена цифровой системой напуска газа и поддержания заданного давления в камере. Установка магнетронного распыления способна функционировать в диапазоне давления от 50 до 10^{-4} Па. Для напыления серии плёнок TiO_2 применялся кислород и аргон с чистотой 99,99 %.



Рис. 1. Внешний вид и внутрикамерная оснастка установки магнетронного распыления
Fig. 1. The view and in-chamber equipment of the magnetron sputtering facility

Для подачи импульсного отрицательного напряжения на подложку использовался инвертор потенциала электрического смещения ELB-7,5/900S-R, предназначенный для питания вакуумных технологических установок различного назначения и имеющий встроенный ключ-генератор. Ин-

вертор электрического смещения способен выдавать выходную мощность до 6,75 кВт, кроме того, инвертор имеет встроенную опцию Low voltage, для работы при низких напряжениях на полном токе нагрузки. Статическая вольтамперная характеристика инвертора представлена на рис. 2.

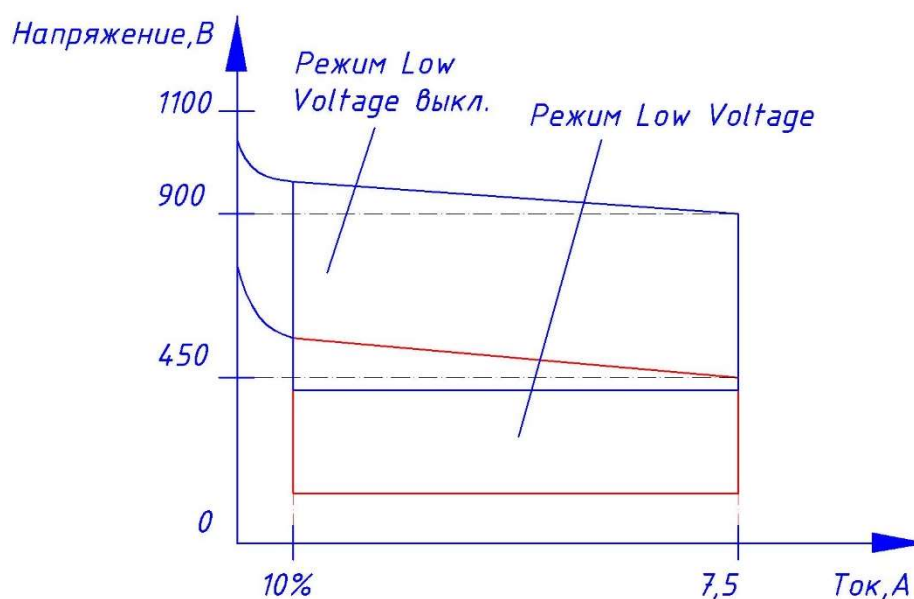


Рис. 2. Статическая вольтамперная характеристика инвертора потенциала электрического смещения
Fig. 2. Static current-voltage characteristic of the electrical bias potential inverter

В ходе проведения опыта было сформировано шесть образцов плёнок TiO_2 на подложках из кварцевого стекла, технологические параметры формирования приведены в табл. 1, время напыления составляло 10 минут для каждого образца, на все образцы, кроме первого, подавалось импульсное напряжение смещения частотой 20 кГц с паузой между импульсами 4 мкс.

После окончания напыления и выемки образцов из вакуумной камеры для каждой плёнки TiO_2 с помощью спектрофотометра СФ-2000 были построены зависимости процента оптического пропус-

кания от длины волны в диапазоне 190 – 1100 нм. По полученным зависимостям (рис. 3) конвертным методом определения оптических констант [6] была рассчитана толщина плёнок, она составила 500 ± 20 нм.

По зависимостям, изображённым на рис. 3, видно, что все плёнки имеют высокое пропускание в видимой области (390–790 нм) и низкое в ультрафиолетовой (190–390 нм), что свидетельствует о высокой степени поглощения полученными плёнками TiO_2 ультрафиолетового излучения [7, 8].

Таблица 1. Технологические параметры формирования плёнок TiO_2

Table 1. Technological parameters of TiO_2 film production

№	Состав газовой смеси	Давление в камере, Па	Температура подложки, °C (± 3)	Мощность на мишени, кВт	Напряжение смещения, В
1	70 % Ar + 30 % O_2	1	300	0,3	0
2	70 % Ar + 30 % O_2	1	300	0,3	50
3	70 % Ar + 30 % O_2	1	300	0,3	60
4	70 % Ar + 30 % O_2	1	300	0,3	70
5	70 % Ar + 30 % O_2	1	300	0,3	80
6	70 % Ar + 30 % O_2	1	300	0,3	90

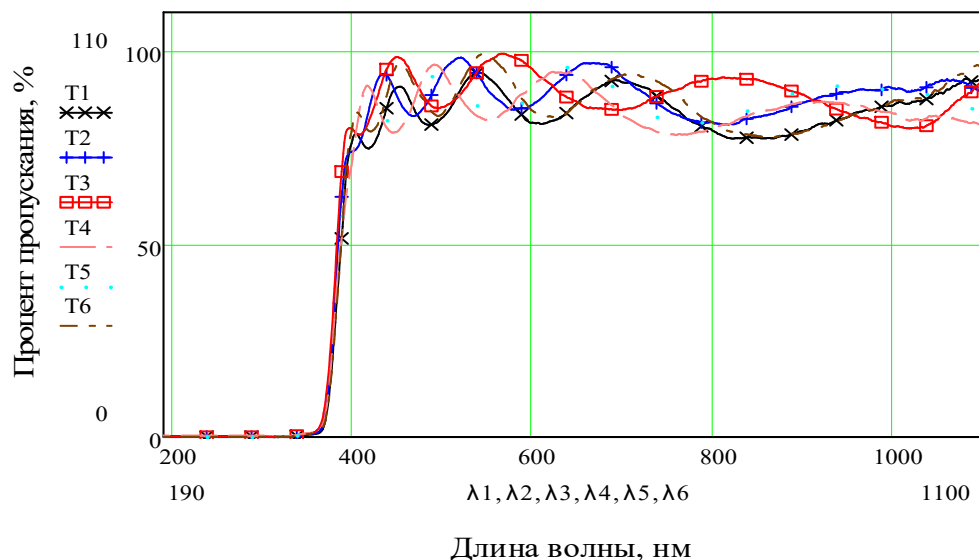


Рис. 3. Зависимости процента пропускания от длины волны: T_1 – плёнка при $U_{cm}=0$ В; T_2 – плёнка при $U_{cm}=50$ В; T_3 – плёнка при $U_{cm}=60$ В; T_4 – плёнка при $U_{cm}=70$ В; T_5 – плёнка при $U_{cm}=80$ В; T_6 – плёнка при $U_{cm}=90$ В

Fig. 3. Dependences of the percentage of transmission on the wavelength: T_1 – film at $U_{cm}=0$ V; T_2 – film at $U_{cm}=50$ V; T_3 – film at $U_{cm}=60$ V; T_4 – film at $U_{cm}=70$ V; T_5 – film at $U_{cm}=80$ V; T_6 – film at $U_{cm}=90$ V

Исследование супергидрофильных свойств. При облучении УФ-излучением плёнки TiO_2 приобретают супергидрофильные свойства, связано это, в первую очередь, с явлением фотокатализа, подробно описанного в [9], за счёт фотокаталитической реакции все органические соединения на поверхности плёнки разлагаются, плёнка начинает хорошо смачиваться и вода, попадающая на такую плёнку, не конденсируется в капли, а растекается тонким слоем по поверхности, а затем быстро испаряется.

Гидрофильность и гидрофобность поверхности характеризуется краевым углом смачиваемости θ [10] (рис. 4). Фотоиндуцированная супергидрофильность главным образом проявляется в виде антизапотевания поверхности, покрытой TiO_2 . Супергидрофильная поверхность характеризуется малыми значениями краевого угла смачивания. Чем меньшие значения принимает краевой угол смачивания, тем лучшими гидрофильными свойствами обладает поверхность. На нержавеющей стали, стекле и различных других неорганических материалах вода имеет краевой угол смачиваемости, варьирующийся от 25 до 95 градусов, это значит, что большинство неорганических материалов имеют достаточно высокую степень отталкивания воды. У пластмасс краевой

угол смачиваемости варьируется от 55 до 85 градусов. Краевой угол смачиваемости для капли воды на плёнке TiO_2 под УФ-облучением может достигать значений от 3 до 8 градусов, что объясняет супергидрофильные свойства TiO_2 . Полученные плёнки TiO_2 на подложках из кварцевого стекла до воздействия УФ-излучения обладают углом смачиваемости 58–62 °.

Для исследования гидрофильных свойств плёнок TiO_2 на кварцевых подложках применялась следующая методика: плёнки TiO_2 находились в специальном помещении для засветки 120 минут, для облучения использовался ртутно-кварцевый излучатель ОРК-21М1 ($\lambda = 240\text{--}320$ нм), излучатель устанавливался на расстоянии 40 см до облучаемой плёнки, при таком расстоянии облучённость поверхности достигает значений не менее 3,5 Вт/м², после чего была произведена фиксация изменения значения краевого угла смачивания капли воды на поверхности образцов с плёнкой TiO_2 . Для съёмки изображения капли воды на плёнках TiO_2 был использован зеркальный фотоаппарат высокого разрешения, отъюстированный с помощью треноги и объектива для съёмки малых объектов. Полученные таким образом фотографии были обработаны на персональном компьютере для увеличения резкости.

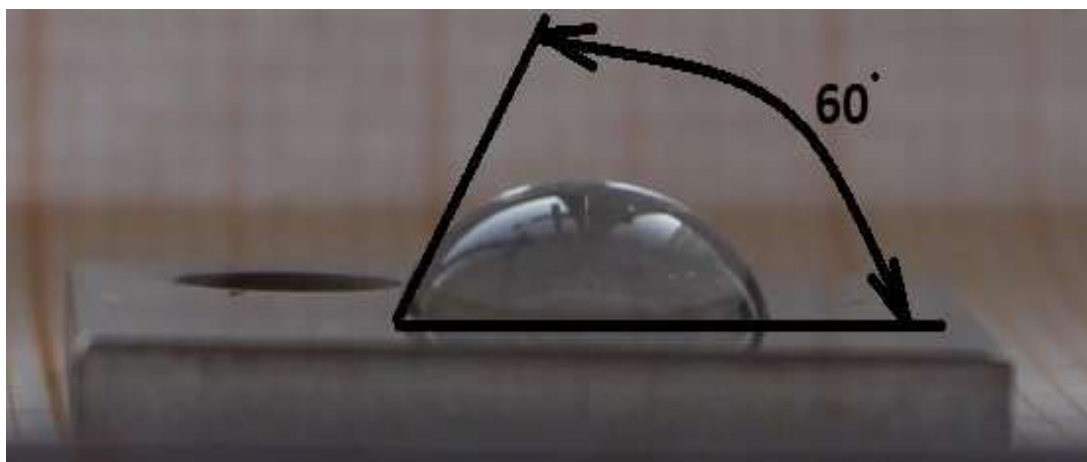


Рис. 4. Капля воды и краевой угол смачивания капли воды на плёнке TiO_2 , сформированной при подаче на подложку напряжения смещения 50 В

Fig. 4. Water drop and contact angle of water drop on a TiO_2 film formed when a bias voltage of 50 V was fed to the substrate

Таблица 2. Показатели краевого угла смачиваемости полученных образцов
Table 2. Indicators of the contact angle of the obtained samples

№ образца	Напряжение смещения (В)	Значение θ до облучения, °	Значение θ после облучения, °
1	0	58	12
2	50	60	11
3	60	59	8
4	70	59	6
5	80	61	3
6	90	58	2

Показания угла краевого смачивания капли воды на подложке с нанесённой плёнкой TiO_2 после засветки в течение 120 минут уменьшились на 48–56 градусов, что говорит о приобретении тонкими плёнками TiO_2 супергидрофильных свойств. Результаты исследований приведены в табл. 2. При этом, с увеличением напряжения смещения, прикладываемого к подложке во время роста плёнки, значение краевого угла смачивания уменьшалось, что говорит об усилении супергидрофильных свойств. Однако при увеличении напряжения смещения выше 90 В не удавалось получить сплошную однородную плёнку, по причине отслоения покрытия вследствие большого количества кристаллических дефектов и перенапряжений в структуре плёнки.

Выводы

1. С помощью технологии реактивного магнетронного распыления были синтезированы шесть образцов тонких плёнок TiO_2 на подложках из кварцевого стекла при различных значениях напряжения смещения подложки в ходе роста, полученные плёнки имеют пропускание в видимой области (390–790 нм) и низкое в

ультрафиолетовой (190–390 нм), что свидетельствует о высокой степени поглощения полученными плёнками TiO_2 ультрафиолетового излучения.

2. Полученные с помощью технологии реактивного магнетронного распыления плёнки TiO_2 обладают углом смачиваемости до воздействия УФ-излучения 58–62°.

3. Экспериментально выявлено, что по мере увеличения напряжения смещения, прикладываемого к подложке, супергидрофильные свойства плёнок TiO_2 под действием УФ-излучения усиливаются. Показания краевого угла смачиваемости капли воды на подложке с нанесённой плёнкой TiO_2 после засветки УФ-излучением в течение 120 минут уменьшились на 48–56° и достигли величины 2° у плёнки, сформированной при 90 В напряжения смещения, однако дальнейшее увеличение напряжения смещения является нецелесообразным, так как при увеличении напряжения смещения выше 90 В не удавалось получить сплошную однородную плёнку, по причине отслоения покрытия вследствие большого количества кристаллических дефектов и перенапряжений в структуре плёнки.

Список источников / References

1. Zhou X., Yu S. Colorful nanostructured TiO_2 film with superhydrophobic–superhydrophilic switchable wettability and anti-fouling property // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 798. Pp. 257–266.
2. Léonard G.L., Remy S. Doping TiO_2 films with carbon nanotubes to simultaneously optimise antistatic, photocatalytic and superhydrophilic proper-

ties // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2016. Vol.79. Pp. 413–425.

3. Jesus M.A.M.L., Neto J.T.S. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite films for photovoltaic module cover glass // Applied Adhesion Science. 2015. Vol. 3. Pp. 244–249.

4. *Shashin D.E., Sushentsov N.I.* Mathematical model development for thin zinc oxide film formation with assigned dielectric constant values // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2019. Pp. 1–4.

5. *Shashin D.E., Sushentsov N.I.* Obtaining thin metal films and their compounds using magnetron sputtering and arc evaporation in a single technological cycle // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2021. Pp. 1–4.

6. *Shashin D.E., Sushentsov N.I.* Development of manufacturing technology of photo-dielectric sensitive element of ultraviolet range on the basis of thin films of zinc oxide // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Instrument Engineering. 2019. No 6(129). Pp. 99–109.

7. *Talinungsang N.P., Purkayastha D.D.* SnO₂/TiO₂ bilayer thin films exhibiting superhydrophilic properties // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1832. Pp. 35–80.

8. *Vahl A., Veziroglu S. B.* Pathways to Tailor Photocatalytic Performance of TiO₂ Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering // Materials. 2019. Vol.12. P. 2–18.

9. *Masakazu A.* Preparation, Characterization, and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts Able to Operate under UV–Visible Light Irradiation: Approaches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. Vol. 77. Pp. 1427–1442.

10. *Wong M.S.* Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst // Thin Solid Films. 2006. Vol. 494. Pp. 244–249.

Статья поступила в редакцию 07.02.2022; одобрена после рецензирования 22.02.2022; принята к публикации 10.03.2022

Информация об авторах

ШАШИН Дмитрий Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет. Область научных интересов – напыление тонких плёнок. Автор 30 научных публикаций. ORCID: orcid.org/0000-0002-8222-2824.

СУШЕНЦОВ Николай Иванович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет. Область научных интересов – напыление тонких плёнок. Автор 100 научных публикаций.

БУДКИНА Ирина Михайловна – студентка кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет. Область научных интересов – напыление тонких плёнок. Автор 8 научных публикаций.

Вклад авторов:

Шашин Д. Е. – сформирована серия пленок TiO₂, а также обобщены и систематизированы результаты исследования супергидрофильных свойств TiO₂.

Сушенцов Н. И. – проведены исследования полученных пленок на спектрофотометре, а также облучение ультрафиолетом полученных плёнок.

Будкина И. М. – измерены и зафиксированы углы смачиваемости плёнок TiO₂, до и после воздействия УФ-излучения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Scientific article

UDC 681.586

<https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.1.56>

The Effect of Substrate Bias Voltage During Reactive Magnetron Sputtering on Superhydrophilic Properties of TiO₂ Films

D. E. Shashin[✉], N. I. Sushentsov, I. M. Budkina

Volga State University of Technology,
3, Lenin sqr., Yoshkar-Ola, 424000, Russian Federation
ShashinDE@volgatech.net[✉]

Keywords: titanium oxide; thin films; magnetron sputtering; superhydrophilic properties

ABSTRACT

Introduction. In modern instrumentation, vacuum technologies for sputtering weakly absorbing thin films of metal oxides are successfully applied to change the optical properties of lenses, mirrors and glasses of information and measuring devices. Such films improve optical and other characteristics, protect lenses from turbidity in an atmosphere with high humidity and increase the hydrophilicity of the surface. These properties can be obtained by producing thin films of titanium oxide (TiO₂), which acquire superhydrophilic properties when exposed to ultraviolet radiation. The main method for producing TiO₂ thin films is reactive magnetron sputtering of a titanium target in a plasma of oxygen and argon. The interest in magnetron technology for producing thin films on optical surfaces is due to the high growth rate of the film, the high purity of the resulting films, a wide range of variation in technological parameters, and low growth temperatures. It is known that the optical parameters of TiO₂ thin films are determined by their crystal structure. The use of the nanoscale TiO₂ thin films expands the range of their use in various fields of instrumentation. The most effective way to control the size of crystallites during the production of films is to feed a bias voltage to the substrate. When a negative bias potential is fed to the substrate holder during the formation of the coating, positively charged ions of the working gas and the sputtered target move to the substrate. The number of adsorbed atoms on the surface of the film grows. This leads to over-sputtering of the growing coating, mixing of the atoms of the substrate material and the formed material, contributing to an increase in the transition layer between the film and the substrate. The use of the negative bias voltage allows to control the process of coating growth during sputtering. **The aim of the research** is to study the effect of the substrate bias voltage on the superhydrophilic properties of TiO₂ films. To achieve this goal, the following tasks were tackled: synthesis of a series of TiO₂ films with the use of reactive magnetron sputtering technology at different values of the substrate bias voltage, study into the superhydrophilic properties of the produced films under the exposure to UV radiation, development of recommendations for the optimal value of the bias voltage during the production of superhydrophilic TiO₂ films by reactive magnetron sputtering. **Conclusions:** 6 samples of TiO₂ thin films on quartz glass substrates were synthesized with the use of the technology of reactive magnetron sputtering at different values of the substrate bias voltage during growth, the produced films exhibited transmission in the visible region (390-790 nm) and low in the ultraviolet (190-390 nm), which indicates a high degree of absorption of ultraviolet radiation by the produced TiO₂ films, the TiO₂ films produced by the technology of reactive magnetron sputtering under UV radiation showed a contact angle of 58-62° before UV radiation exposure, it has been experimentally found that the superhydrophilic properties of TiO₂ films improves with an increase in the substrate bias voltage. The figures of the contact angle of a water drop on a substrate coated with a TiO₂ film decreased by 48-56 degrees after exposure to UV radiation for 120 minutes and reached a value of 2° for a film produced at 90 V of the bias voltage, however, a further increase in the bias voltage is not reasonable, since with an increase in the bias voltage above 90 V, it was not possible to produce a solid homogeneous film, due to the peeling of the coating due to a large number of crystalline defects and overvoltage in the film structure.

For citation: Shashin D. E., Sushentsov N. I., Budkina I. M. The Effect of Substrate Bias Voltage During Reactive Magnetron Sputtering on Superhydrophilic Properties of TiO₂ Films. *Vestnik of Volga State University of Technology. Ser.: Radio Engineering and Infocommunication Systems*. 2022. No 1 (53). Pp. 56–64. DOI: <https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.1.56>

Information about the authors

Dmitry E. Shashin – Candidate of Technical Sciences, associate professor at the Department of Design and Manufacture of Radio Equipment of Volga State University of Technology. Research interests – deposition of thin films. The author of 30 scientific publications. ORCID: orcid.org/0000-0002-8222-2824.

Nikolai I. Sushentsov – Candidate of Technical Sciences, associate professor, the Head of the Department of Design and Manufacture of Radio Equipment of Volga State University of Technology. Research interests – deposition of thin films. The author of 100 scientific publications.

Irina M. Budkina – student at the Department of Design and Manufacture of Radio Equipment of Volga State University of Technology. Research interests – deposition of thin films. The author of 8 scientific publications.

Contribution of the authors:

Shashin D. E. – production of a series of TiO₂ films, generalization and systematization of research findings.

Sushentsov N. I. – studying the produced films with the use of a spectrophotometer, exposure produced films to UV radiation.

Budkina I. M. – studying and measuring contact angles of TiO₂ films before and after the exposure to UV radiation.

The authors declare that they have no conflict of interest.

All authors read and approved the final manuscript.