

## МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

### MAGNETRON-LASER FORMATION OF FILM STRUCTURES

**А.П.Бурмаков** (ORCID: 0000-0003-2605-9599) / burmakov@bsu.by

**В.Н.Кулешов** / kuleshov@bsu.by

**А.В.Столяров** / alexei.stoliarov@gmail.com

**И.Н.Пархоменко** (ORCID: 0000-0003-0982-3938) / parkhomenko@bsu.by

**A.P.Burmakov**, (ORCID: 0000-0003-2605-9599)

**V.N.Kuleshov, A.V.Stoliarov, I.N.Parkhomenko**

Белорусский государственный университет, г. Минск, Белоруссия

*Представлен краткий анализ применения комбинированной магнетронно-лазерной технологии для формирования пленочных покрытий на основе углерода, износостойких, светопоглощающих, биосовместимых и смазочных покрытий. Рассматривается методика формирования покрытий типа наночастицы Ag в диэлектрической матрице. Представлены результаты авторских работ по нанесению таких покрытий магнетронно-лазерной технологией. Обсуждаются особенности образования комбинированного потока, структура и оптические характеристики покрытий.*

*A brief analysis of the use of hybrid magnetron-laser technology for the deposition of carbon-based film coatings, wear-resistant, light-absorbing, biocompatible and lubricant coatings has been presented. The method of forming coatings "Ag nanoparticles in a dielectric matrix" has been considered. The results of the author's work on the deposition of such coatings by magnetron-laser technology are presented. The features of the formation of a combined flow, the effect of erosion laser plasma on the characteristics of a magnetron discharge, what results in the formation of a pulsed arc discharge, have been discussed. The effect of laser pulse frequency on the structural properties of coatings (density and sizes of synthesized nanoparticles Ag in TiO<sub>2</sub> matrix) and, in turn, their optical absorption via surface plasmon resonance are presented.*

Ключевые слова: *комбинированная магнетронно-лазерная технология, пленки, наночастицы, наночастицы в матрице.*

Key words: *hybrid magnetron-laser technology, films, nanoparticles, nanoparticles in matrix.*

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработан значительный арсенал технологий формирования определенного типа и назначения пленочных структур, каждая из которых нашла свою нишу. Каждая технология в отдельности обладает специфическими характеристиками осаждаемого потока частиц, следовательно, отличительными свойствами пленочных покрытий. Одновременное совмещение различных технологий нанесения пленочных покрытий призвано преодолеть ограничения уже существующих, найти новые возможности и алгоритмы напыления, выращивать пленки с новыми улучшенными и уникальными свойствами.

Среди комбинированных технологий следует отметить гибридную магнетронную и лазерную осадку (PLDMS). Основной особенностью такого совмещения является то, что формирование покрытий происходит одновременно с помощью двух плазменных потоков, которые существенно отличаются по энергетике и плотности частиц, по временным характеристикам воздействия на подложку и наличию в формируемом покрытии нано- и микрогазовых включений.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Комбинация лазерной и магнетронной плазмы позволяет получать покрытия с уникальными свойствами по причине гибкости параметров каждой из составляющей комбинированного потока. Количество известных исследований по применению PLDMS для осаждения пленочных покрытий немногочисленно по сравнению с количеством работ по формированию пленочных структур каждым методом в отдельности. Основное внимание исследователей, которые использовали технологию PLDMS, было обращено на создание твердых, прочных, устойчивых к механическому воздействию и термостабильных пленочных покрытий на основе углерода. При формировании таких покрытий мишенью для лазерной абляции служит графит, а катодом магнетронного разряда титан или кремний. Используя излучение эксимерного лазера KrF (248 нм) в атмосфере аргона, водорода и смеси аргона с азотом, синтезированы нанокристаллические карбид титана и кремния (TiC, TiC/аморфный C, SiC) [1-6], карбонитрид титана (TiCN), осаждаемый при абляции керамической мишени TiC [2, 3, 7], алмазоподобный углерод (DLC) [5, 8]. Получены покрытия TiC с высокой твердостью, с низким коэффициентом трения и высокой прочностью. Покрытия SiC синтезированы при комнатной температуре, сформированы композитные слои с непрерывно изменяющимся по толщине профилями концентрации титана и углерода [4]. Применение PLDMS позволило получить пленки TiCN не только с улучшенными механическими свойствами и термостабильностью, но и использовать их в качестве промежуточного слоя для улучшения адгезии углеродных пленок. Получены как однослойные пленки, так и многослойные структуры DLC/TiC/Ti путем последовательного формирования слоев [5, 8]. Это привело к значительному снижению внутренних напряжений покрытий.

Эффективность использования магнетронно-лазерной технологии была продемонстрирована при получении покрытий, выполняющих функцию твердых смазочных материалов. Примером является осаждение композитного покрытия путем лазерной абляции керамики TiC и магнетронного распыления Ag [9]. С аналогичной целью комбинированный метод был применен для формирования структуры, образованной лазерной абляцией керамики YSZ (керамика ZrO<sub>2</sub> стабилизированная окислом иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и магнетронным распылением Ag или Mo [10, 11]. Полученные структуры характеризовались как износостойкостью, так и низким коэффициентом трения, высокой прочностью, что делает их привлекательными для аэрокосмических целей. Значительно улучшить функциональные свойства диоксида титана и висмута позволила технология PLDMS, когда керамическая мишень распылялась магнетроном и одновременно облучалась лазером [12]. Возможность получения легированных биосовместимых материалов была показана при создании покрытий DLC, легированных Cr и Ti путем лазерной абляции графита и магнетронного распыления металла [13, 14]. Светопоглощающие покрытия TiO<sub>2</sub>, допированные Bi и Pt, осаждались при распылении керамики TiO<sub>2</sub> и лазерной абляции Bi и Pt [15]. Потенциальное применение таких покрытий — это фотокатализаторы в видимой области солнечного спектра, полученные за счет уменьшения показателя преломления и ширины запрещенной зоны.

В указанных выше работах формирование покрытий в большинстве случаев проводилось при следующих методических условиях: эксимерный лазер KrF (248 нм) с частотой импульсов 2-20 Гц, плотность мощности излучения на мишени  $2 \times 10^8$ - $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, мощность магнетронного разряда 50-200 Вт при диаметре катода 5-7 см, давление рабочих газов 0,2-2 Па.

## **МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ**

В ряду различных пленочных покрытий можно выделить тип покрытий, представляющих собой массив наноразмерных частиц в твердотельной матрице иной химической природы. В частности, это нанокристаллы кремния и германия в оксидной матрице SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. Большой интерес представляют наноструктуры для

эффективного поглощения света на основе благородных металлов, в первую очередь, на основе наночастиц Ag благодаря появлению в них резонансного поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Методике формирования наночастиц Ag в твердотельных диэлектрических матрицах посвящены работы [17-20]. В [17] структура создавалась путем лазерной эрозии мишени Ag в водный раствор поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. Последовательная эрозия мишени Ag и керамической мишени Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эксимерным лазером ArF (193 нм) позволила получить структуру, представляющую собой наночастицы Ag, покрытые тонким аморфным диэлектрическим слоем [18]. Такая структура формировалась в качестве поглощающего слоя солнечных элементов из халькопирита. Полимерные пленки поливинилбутирала с наночастицами Ag получены в [19] с целью их применения в качестве просветляющих покрытий для кремниевых фотоэлектрических преобразователей. В этой работе синтез наночастиц серебра проводился с помощью методики химического восстановления. Еще одним способом формирования рассматриваемых структур является высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO<sub>2</sub> [20].

Работ о применении технологии PLDMS для нанесения диэлектрических пленочных покрытий, содержащих наночастицы Ag, не обнаружено. Ниже кратко рассмотрим некоторые наиболее существенные результаты применения этой технологии, полученные нами в [21-23].

Отличительной методической особенностью формирования рассматриваемого типа покрытий является то, что оксидная матрица TiO<sub>2</sub> осаждалась не путем лазерной эрозии керамической мишени, а путем магнетронного распыления Ti в смеси Ag и O<sub>2</sub>. Причем состав смеси поддерживался на постоянном заданном уровне в реальном масштабе времени с помощью оптической системы, датчиком которой служил малогабаритный спектрометр. Для формирования потока металлических частиц использован двухимпульсный частотный лазер на АИГ:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 12 нс и задержкой между сдвоенными импульсами 0,4 мкс, при которой обеспечивалась максимальное содержание ионов в лазерной плазме. Относительное расположение подложки, магнетрона, лазерной мишени, а также параметры лазерного излучения, магнетронного разряда и давление газа отмечены в [23].

При формировании комбинированного плазменного потока обнаружен ряд закономерностей, связанных с влиянием лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. Возникновение лазерной плазмы сопровождается резким спадом напряжения горения и ростом тока магнетронного разряда до величин, характерных для дуговых разрядов. При фокусировке лазерного излучения на катод магнетронный разряд переходит в дуговой на 5–30 мкс. Причиной такого перехода является рост проводимости плазмы магнетронного разряда, вызванный попаданием в него расширяющейся лазерной плазмы с относительно высокой степенью ионизации. Следствием такого влияния является дополнительный вклад дугового разряда в оптическую эмиссию плазмы комбинированного потока. При фокусировке лазерного излучения на отдельную мишень изменение характеристик магнетронного разряда менее значительно. Магнетронный разряд переходит в дуговой даже при давлении в вакуумной камере ниже порога горения магнетронного разряда. Обнаружено, что при давлении 10<sup>-3</sup> Па воздействие лазерного излучения на катод магнетрона приводит к формированию дугового разряда длительностью около 10 мкс, который переходит в тлеющий длительностью 200-300 мкс с током и напряжением близкими к этим параметрам для магнетронного разряда в атмосфере аргона при давлении 0,5 Па. В этом случае магнетронный разряд загорается и горит в парах материала катода, образованных лазерным импульсом и следующим за ним дуговым разрядом.

Поскольку катодное пятно импульсного дугового разряда привязано к поверхности распыляемого материала оно может являться дополнительным источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава участков

поверхности структуры, нанесенной на кремниевую подложку [23]. Кроме частиц Ag, регистрируемых на фоне титана и кислорода, который формировался при магнетронном осаждении TiO<sub>2</sub>, обнаружены частицы размером около 1 мкм, принадлежащие Ti. Содержание кислорода для таких частиц превышает фоновое значение окружающей TiO<sub>2</sub> матрицы, что указывает на значительное окисление частиц Ti. Повышенное содержание кислорода в месте расположения частиц Ti может быть обусловлено тем, что она образовалась на поверхности катода, который в процессе осаждения TiO<sub>2</sub> частично покрыт окисной пленкой. Кроме этого, на окисление частицы может влиять наличие в вакуумной камере кислорода, приводящего к поверхностному окислению частицы. По сравнению с поверхностной плотностью частиц Ag количество частиц Ti сравнительно мало. Это связано с относительно низкой энергией катодного пятна, которая не превышает 300 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Оптические и структурные свойства оксидных покрытий с частицами Ti и Ag изучались методами оптической, сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии. Преобладающий размер частиц Ag лежит интервале 20-60 нм с поверхностной плотностью 90-150 на 1 мкм<sup>2</sup>. Эти результаты значительно отличаются от структур с частицами титана, для которых размер составляет 50–150 нм с поверхностной плотностью 10-15 на 1 мкм<sup>2</sup>. Толщины пленок близки и составляют 200-250 нм.

Основной особенностью структур, содержащих частицы Ag в TiO<sub>2</sub>, является наличие четко выраженной полосы поглощения, обусловленной ППР. Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого слоя TiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм с целью антикоррозионной защиты увеличивает поглощение полосы ППР примерно на 5 %. На оптические характеристики ППР влияет частота лазерных импульсов, которая определяет плотность металлических частиц в оксидной матрице. Спектры поглощения и пропускания структур Ag в TiO<sub>2</sub> с защитным слоем TiO<sub>2</sub> при частотах лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц и одинаковых остальных параметрах проведения процесса осаждения показали следующее. Величина максимума поглощения растет с 72 % до 97,5 % с ростом частоты импульсов. Полученное максимальное поглощение ППР превышает эту величину для структур, состоящих из наночастиц Ag в матрице из оксида кремния и поливинила [17, 19, 20]. Наблюдаемый сдвиг длины волны максимума поглощения от 450 до 400 нм с ростом частоты импульсов, вероятнее всего, связан с изменением характерного размера наночастиц серебра. Используя результаты [24], где представлена зависимость длины волны максимума поглощения полосы ППР от диаметра частиц серебра, установлено, что размер частиц Ag лежит в интервале от 65 до 30 нм с ростом частоты лазерных импульсов от 1 до 4 Гц. Это достаточно хорошо согласуется с результатами обработки изображений, полученными с помощью атомной силовой микроскопии. Частота лазерных импульсов существенно влияет на величину и ширину полосы пропускания. Минимум пропускания снижается от 13 % до 0,2–0,3 % с ростом частоты лазерных импульсов. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2,6-2,7, что превышает указанные в [17, 19, 20] данные.

Представленные результаты свидетельствуют об эффективности комбинированной магнетронно-лазерной технологии для получения широкого класса пленочных структур, в частности, структур типа наночастицы Ag в матрице TiO<sub>2</sub> с высоким поглощением, вызванным поверхностным плазмонным резонансом.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Voevodin A.A., Prasad S.V., Zabinski J.S. Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82 (2). P. 855–858.
2. Hybrid laser-magnetron technology for carbon composite coating / M. Jelinek [et al.] // Laser Physics. 2009. Vol. 19 (2). P. 149–153.
3. Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of carbides and diamond-like carbon films / A.A. Voevodin [et al.] // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69 (2). P. 188–190.

4. KrF laser deposition combined with magnetron sputtering to grow titanium-carbide layers / M. Jelinek [et al.] // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 506. P. 101–105.
5. Plasma study and deposition of DLC/TiC/Ti multilayer structures using technique combining pulsed laser deposition and magnetron sputtering / J. Bulř [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* 2005. Vol. 200. P. 708–711.
6. Thin SiC<sub>x</sub> layers prepared by hybrid laser-magnetron deposition / M. Jelinek [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2008. Vol. 93 (3). P. 633–637.
7. Thin TiCN films prepared by hybrid magnetron-laser deposition / T. Kocourek [et al.] // *Plasma Process. Polym.* 2007. Vol. 4. P. S651–S654.
8. Voevodin A.A., Donley M.S., Zabinski J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review // *Surf. Coat. Tech.* 1997. Vol. 92. P. 42–49.
9. Endrino J.L., Nainaparampil J.J., Krzanowski J.E. Microstructure and vacuum tribology of TiC–Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition // *Surf. Coat. Tech.* 2002. Vol. 157. P. 95–101.
10. Growth and characterization of nanocomposite yttria-stabilized zirconia with Ag and Mo / C. Muratore [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* 2005. Vol. 200. P. 1549–1554.
11. Plasma diagnostics of hybrid magnetron sputtering and pulsed laser deposition / J.G. Jones [et al.] // *Surf. Coat. Tech.* 2006. Vol. 201. P. 4040–4045.
12. Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of TiO<sub>2</sub> and BFCO thin films / D. Benetti [et al.] // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7:2503 (9 p.)
13. Bonding and bio-properties of hybrid laser/magnetron Cr-enriched DLC layers / M. Jelinek [et al.] // *Mat. Sci. Eng. C – Mater.* 2016. Vol. 58. P. 1217–1224.
14. Doped and multilayer biocompatible materials prepared by hybrid laser deposition / M. Jelinek [et al.] // *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform.* 2018. Vol. 8. P. 252–258.
15. Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma / L. Escobar-Alarcon [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2019. Vol. 126: 57 (8 p.).
16. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. 2006. 83 с.
17. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Шиман Д.И. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2010. Т. 77, № 5. С. 732–736.
18. Application of PLD to the production of plasmonic structures containing Ag nanoparticles based on chalcopyrite solar cells / G. Baraldi [et al.] // *Energy Procedia*. 2011. Vol. 10. P. 38–42.
19. Потапов А.Л., Иванов Н.А., Агабеков В.Е. Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2, №3. P. 24–29.
20. Попок В.Н., Степанов А.Л., Оджаев В.Б. Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2005. Т. 72, № 2. С. 218–223.
21. Бурмаков А.П., Людчик О.Р., Кулешов В.Н. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы // *Вестн. БГУ. Сер. 1*. 2016. № 2. С. 41–48.
22. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Прокопчик К.Ю. Особенности формирования комбинированной магнетронно-лазерной плазмы в процессах нанесения пленочных покрытий // *ИФЖ*. 2016. Т. 89, № 5. С. 1281–1287.
23. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Столяров А.В. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных плазмонных структур оксида титана с наночастицами серебра // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2020. Т. 1. С. 54–59.
24. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А Крутяков [и др.] // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 3. С. 242–265.