

## КОМБИНИРОВАННОЕ МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, И.Н. Пархоменко  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь,  
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, Parkhomenko@bsu.by

Рассматривается методика получения наноструктурированных пленочных структур, представляющих собой диэлектрическую матрицу с наноразмерными металлическими частицами, путем одновременного использования магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения. В качестве диэлектрической матрицы применен  $\text{TiO}_2$ , металлические частицы Ag формировались из эрозионного лазерного потока. Определено влияние условий осаждения на оптические характеристики поверхностного плазмонного резонанса.

**Ключевые слова:** магнетронный разряд; лазерная плазма; комбинированное осаждение пленок; диэлектрические пленки; наночастицы; поверхностный плазмонный резонанс.

## HYBRID MAGNETRON-LASER DEPOSITION OF FILM STRUCTURES BASED ON TITANIUM OXIDE WITH SILVER NANOPARTICLES

A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov, I.N. Parkhomenko  
Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
Burmakov@bsu.by, KuleshovV@Yandex.ru, Parkhomenko@bsu.by

The formation of nanostructured films contained an array of Ag nanoparticles in a dielectric  $\text{TiO}_2$  matrix is considered. The combination of magnetron Ti sputtering and pulsed laser Ag deposition have been implemented in this method. The mixture of Ar and  $\text{O}_2$  was used as working gas during deposition process. The effect of deposition conditions on optical properties of synthesized structures is discussed. The effect of laser pulse frequency on the absorption and transmission spectra of the structures has been determined. The synthesized structures exhibit surface plasmon resonance that responsible for high light absorption up to 97.5 % and optical density up to 2.6.

**Keywords:** magnetron discharge; laser plasma; hybrid film deposition; dielectric films; nanoparticles; surface plasmon resonance.

### Введение

Наноразмерные пленочные структуры занимают особое место в решении различных задач научных исследований и практического применения. Значительный интерес вызывают структуры, представляющие собой металлические частицы в диэлектрических матрицах. В частности, система нанокристаллов Si в матрице  $\text{SiO}_2$ , а также нанокристаллы кремния или германия в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiGeO}_2$  [1]. 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). Оптические свойства наночастиц серебра используются для усиления люминесценции и комбинационного рассеяния света и др.

Структуры, состоящие из наночастиц Ag в твердотельной матрице, получены в [2, 3]. В [2] структура создавалась путем лазерной эрозии Ag в водный раствор поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. В [3] проводилась высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой  $\text{SiO}_2$ .

Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение дает возможность осуществить такие процессы, как формирование диэлектрических пленок,

создаваемых магнетронным распылением, с включением в них наноразмерной металлической фазы эрозионного лазерного потока. Проведенные к настоящему времени исследования по магнетронно-лазерному осаждению немногочисленны и были связаны с получением алмазоподобных пленок, композиционных покрытий на основе металлокерамических структур типа, пленок  $\text{SiC}_x$ , TiC [4 - 5].

### Техника и методика эксперимента

Для формирования структур с массивом металлических частиц в твердотельной диэлектрической матрице применена технология комбинированного магнетронно-лазерного осаждения на примере частиц Ti в матрице  $\text{TiO}_2$  [6]. Эта методика была адаптирована к пленочной структуре Ag в  $\text{TiO}_2$ . Схема реализации методики показана на рис. 1

Магнетронный распылитель, лазерная мишень и подложка располагались на расстоянии магнетрон – подложка 70 мм, лазерная мишень – подложка 40 мм, угол между плазменными потоками  $25^\circ$ . Ток магнетронного разряда 0.35– 0.4 А при напряжении 390–410 В. Давление аргонокислородной смеси газов 0.8 Па. Расход кислорода соответствовал магнетронному осаждению  $\text{TiO}_2$  со скоростью 8 нм/мин и поддерживался оптической системой управления по спектру излучения. Лазерная плазма формировалась двухимпульсным ча-

стотным лазером на АИГ:Nd<sup>3</sup> с длиной волны 532 нм и длительностью импульсов 12 нс и задержкой импульсов 0,4 мкс. Плотность мощности лазерного излучения 2 ГВт/см<sup>2</sup>. С целью равномерной эрозии мишени проводилось сканирование лазерного луча по ее поверхности с помощью механической системы.

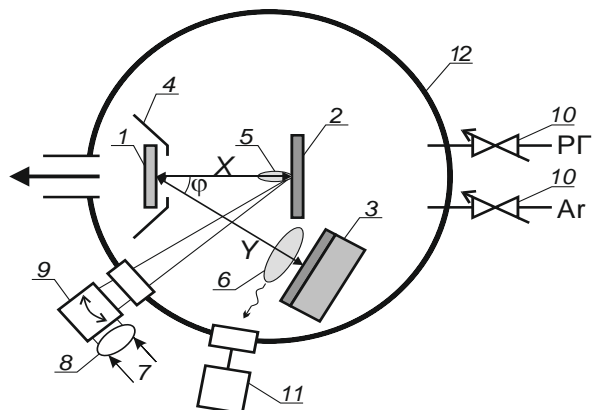


Рис. 1. Схема реализации методики магнетронно-лазерного осаждения: 1 – подложка, 2 – лазерная мишень, 3 – магнетрон, 4 – экран, 5 и 6 – лазерная и магнетронная плазма, 7 – лазерный луч, 8 и 9 – фокусирующая линза и устройство сканирования, 10 – натекатели аргона и кислорода, 11 – датчик системы управления расходом кислорода, 12 – вакуумная камера

Fig. 1. Schematic illustration of the magnetron-laser deposition technique: 1 – substrate, 2 – laser target, 3 – magnetron, 4 – screen, 5 and 6 – laser and magnetron plasma, 7 – laser beam, 8 and 9 – focusing lens and scanning device, 10 – argon and oxygen traps, 11 – oxygen flow control system, 12 – vacuum chamber

### Результаты и их обсуждение

При формировании комбинированного плазменного влияния лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. После возникновения лазерной плазмы в течение 5 – 15 мкс происходит погасание тлеющего разряда и наблюдается формирование разряда с током и напряжением характерным для дуговых разрядов. Катодное пятно этого разряда привязано к поверхности распыляемого материала и может являться источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты, представленные на рис. 2. На нем показаны результаты анализа элементного состава поверхности структуры Ag в TiO<sub>2</sub> вдоль линии на РЭМ изображении, на которой расположены две относительно крупные частицы. Правая частица размером около 2 мкм принадлежит Ag на фоне титана и кислорода образованных при осаждении TiO<sub>2</sub>. Левая частица размером около 1 мкм принадлежит Ti. Содержание кислорода для этой частицы указывает на ее значительное окисление.

Вероятная причина появления частицы Ti это эрозия катода магнетрона в дуговом разряде. Окисление частицы обусловлено наличием в вакуумной камере кислорода в процессе осаждения TiO<sub>2</sub>. По сравнению с количеством частица Ag поверхностная плотность окисленных частиц Ti

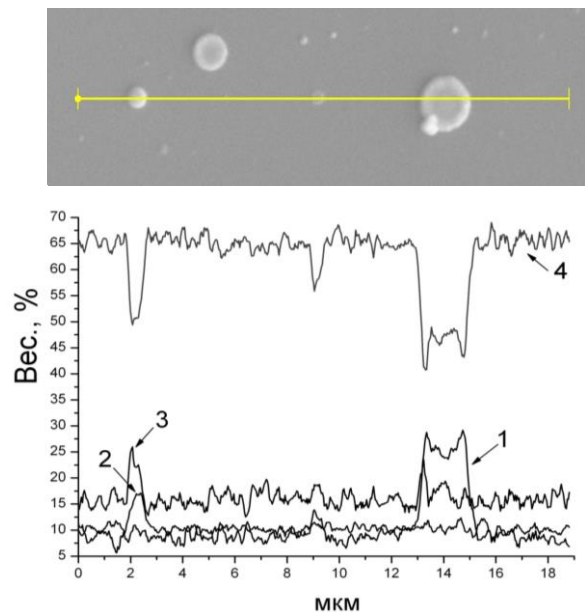


Рис. 2. РЭМ изображение участка поверхности пленки Ag в TiO<sub>2</sub> на Si подложке и распределение элементного состава поверхности по линии на РЭМ изображении: 1 – Ag; 2 – Ti; 3 – O; 4 – Si

Fig. 2. SEM image of the surface of Ag film in TiO<sub>2</sub> on Si substrate and the elemental distribution on the surface along the corresponding line on the SEM image: 1 – Ag; 2 – Ti; 3 – O; 4 – Si

сравнительна мала. Это связано с низкой энергией катодного пятна, не превышающей 270 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Оптические и структурные свойства покрытий Ag в TiO<sub>2</sub> изучались методами электронной микроскопии, спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии (АСМ). По данным АСМ Преобладающий размер частиц Ag лежит в интервале 20-60 нм с поверхностной плотностью 90-150 на 1 мкм<sup>2</sup>. Толщины пленок составляют 200-250 нм.

Основной особенностью структур Ag в TiO<sub>2</sub> является наличие в них полосы поглощения, вызванной поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого антикоррозионного защитного слоя TiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм увеличивает поглощение структуры примерно на 5%. На оптические характеристики ППР значительное влияние оказывает частота лазерных импульсов, которая в первую очередь определяет плотность металлических частиц в оксидной матрице. На рис. 3 и 4 представлены спектры поглощения и пропускания структур Ag в TiO<sub>2</sub> с защитным слоем TiO<sub>2</sub> для частоты лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц. Спектры рис.3 указывают на значительную величину максимума поглощения, которая возрастает с 72% до 97,5% при изменении частоты импульсов от 1 до 4 Гц. Полученное максимальное поглощение ППР превышает эту величину для структур, состоящих из наночастиц Ag в матрице из оксида кремния и поливинила [2, 3]. Кроме этого, спектры рис.3 свидетельствуют об уменьшении длины волны максимума поглощения от 450 до 400 нм с ростом частоты импульсов. Такой сдвиг максимума вероятнее всего связан с изменением характерного размера наночастиц се-

ребра. Используя результаты [8], где представлена зависимость положения максимума поглощения от диаметра частиц серебра, можно оценить характерный размер частиц Ag в TiO<sub>2</sub>. Для указанных частот лазерных импульсов размер частиц Ag составляет от 30 до 65 нм, что достаточно хорошо согласуется с результатами АСМ.

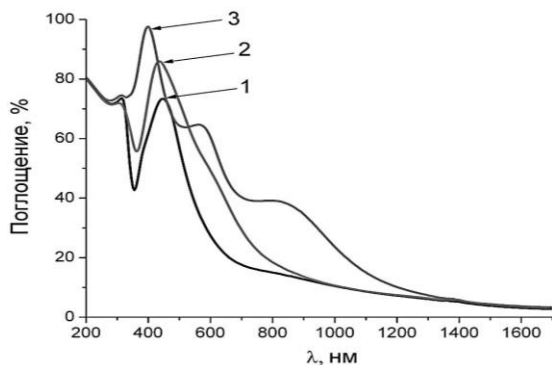


Рис. 3. Поглощение структур Ag в TiO<sub>2</sub> с защитным слоем TiO<sub>2</sub> при частотах лазерных импульсов: 1 – 1 Гц; 2 – 2 Гц; 3 – 4 Гц

Fig. 3 Absorption of Ag structures in TiO<sub>2</sub> with a protective TiO<sub>2</sub> layer formed at laser pulse frequencies: 1 – 1 Hz; 2 – 2 Hz; 3 – 4 Hz

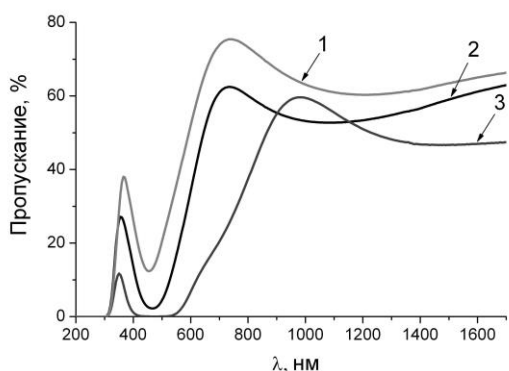


Рис. 4. Пропускание структур Ag в TiO<sub>2</sub> с защитным слоем TiO<sub>2</sub> при частотах лазерных импульсов: 1 – 1 Гц; 2 – 2 Гц; 3 – 4 Гц

Fig. 4 Transmission of Ag structures in TiO<sub>2</sub> with a protective TiO<sub>2</sub> layer formed at laser pulse frequencies: 1 – 1 Hz; 2 – 2 Hz; 3 – 4 Hz

С изменением частоты лазерных импульсов изменяется величина и ширина полосы пропускания. Минимум пропускания составляет от 13% до 0.2–0.3%. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2.6.

### Заключение

Комбинированный магнетронно-лазерный плазменный поток позволяет формировать покрытия, представляющие собой распределенный по толщине диэлектрической оксидной матрицы мас-

сив наноразмерных металлических частиц. Для частиц Ag в матрице TiO<sub>2</sub> определены условия реализации методики и получены структуры, обладающие поверхностным плазмонным резонансом с высоким поглощением до 97.5% и оптической плотностью до 2.6.

### Библиографические ссылки

1. Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Нижний Новгород: ННГУ; 2006. 83 с.
2. 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; 77(5): 732-736.
3. Popok N.V., Stepanov A.L., Odzhaev V.B. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy* 2005; 72(2): 229-234.
4. Krzanowski J. E., Nainaparampil J.J., Phani A.R. Mechanical and tribological properties of sub- and superstoichiometric Ti-C and Ti-Si-C films deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2003; 21(6): 1829-1836.
5. Jelínek M., Kocourek T., Kadlec J., Zemek J. Hybrid laser-magnetron technology for carbon composite coating. *Laser Physics* 2009; 19(2): 149-153.
6. Бурмаков А.П., Людчик О.Р., Кулешов В.Н. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы. *Вестник БГУ* 2016; 1(2): 41-48.
7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии* 2008; 77(3): 242-269.

### References

1. Gorshkov O.N., Tetelbaum D.I., Mikhailov A.N. Nanoscale particles of silicon and germanium in oxide dielectrics. Formation, properties, application. Nizhny Novgorod: UNN; 2006. 83 p. (In Russian).
2. Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Shiman D.I. Formation and complex investigation of spectral-morphologic parameters of Ag nanoscale phase in polymer film. *Journal of Applied Spectroscopy* 2010; 77 (5): 675-679.
3. Popok N.V., Stepanov A.L., Odzhaev V.B. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy* 2005; 72(2): 229-234.
4. Krzanowski J. E., Nainaparampil J.J., Phani A.R. Mechanical and tribological properties of sub- and superstoichiometric Ti-C and Ti-Si-C films deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2003; 21(6): 1829-1836.
5. Jelínek M., Kocourek T., Kadlec J., Zemek J. Hybrid laser-magnetron technology for carbon composite coating. *Laser Physics* 2009; 19(2): 149-153.
6. Burmakov A.P., Lyudchik O.R., Kuleshov V.N. Combined magnetron-laser deposition of dielectric coatings comprising metal nanoparticles. *Bulletin of BSU* 2016; 1 (2): 41-48 (In Russian).
7. Krutyakov Ya.A., Kudrinsky A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews* 2008; 77 (3): 233-257.