

МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

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 Ti диэлектрической матрице. Представлены результаты авторских работ по нанесению таких покрытий магнетронно-лазерной технологией. Обсуждаются особенности образования комбинированного потока, структура и оптические характеристики покрытий.

МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ

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 такой технологии (PLDMS) для осаждения пленочных покрытий немногочисленно. Основное внимание исследователей было обращено на создание твердых, прочных, устойчивых к механическому воздействию и термостабильных пленочных покрытий на основе углерода. 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 изменяющимися по толщине профилями концентрации титана и углерода [4]. Получены как однослойные пленки, так и многослойные структуры DLC/TiC/Ti [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 ZrO₂ стабилизированная окислом иттрия Y₂O₃) 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 свойства TiO₂ и Bi 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 TiO₂, допированные Bi и Pt, осаждались при распылении керамики TiO₂ 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 $2 \cdot 10^8$ - 10^9 Вт/см², 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 SiO₂ или Al₂O₃ [16]. Большой интерес представляют наноструктуры для эффективного поглощения света на основе благородных металлов из-за появления в них резонансного поглощения. [17-20].

Результаты применения технологии PLDMS для формирования такого типа структур представлены в [21-23], где наночастицы Ti и Ag генерировались лазерной эрозией, а матрица TiO₂ формировалась магнетронным распылением. Для формирования потока металлических частиц использован двухимпульсный частотный лазер на АИГ:Nd³⁺ 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]. Отличительной методической особенностью формирования рассматриваемого типа покрытий является то, что оксидная матрица TiO₂ осаждалась не путем лазерной эрозии керамической мишени, а путем магнетронного распыления Ti в смеси Ag и O₂. Причем состав смеси поддерживался на постоянном заданном уровне с помощью оптической системы, датчиком которой служил малогабаритный спектрометр.

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. Длительность дугового разряда 5–30 мкс. 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, которые формировались при магнетронном осаждении TiO₂, обнаружены частицы размером около 1 мкм, принадлежащие Ti.

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 мкм². Эти результаты значительно отличаются от структур с частицами титана, для которых размер составляет 50–150 нм с поверхностной плотностью 10-15 на 1 мкм². Толщины пленок близки и составляют 200-250 нм.

Основной особенностью структур, содержащих частицы Ag в TiO₂, является наличие четко выраженной полосы поглощения, обусловленной ППР. Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого слоя TiO₂ 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 TiO₂ с защитным слоем TiO₂ при частотах лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц показали что 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 теоретические оценки [24], установлено, что размер частиц Ag лежит в интервале от 65 до 30 нм с ростом частоты лазерных импульсов от 1 до 4 Гц. Это 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 составляет 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 TiO₂ с высоким поглощением, вызванным поверхностным плазмонным резонансом.

Список литературы

1. Voevodin, A.A. Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites / A.A. Voevodin, S.V. Prasad, J.S. Zabinski // *J. Appl. Phys.* – 1997. – 82 (2) – P. 855–858.
2. Jelinek, M. Hybrid laser-magnetron technology for carbon composite coating / M. Jelinek, T. Kocourek, Ja. Kadlec, J. Zemek // *Laser Physics* – 2009. – 19(2) – P. 149–153.
3. Voevodin, A.A. Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of carbides and diamond-like carbon films / A.A. Voevodin, M.A. Capano, A.J. Safriet, M.S. Donley // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – 69(2) – P. 188–190.
4. Jelinek, M. KrF laser deposition combined with magnetron sputtering to grow titanium-carbide layers / M. Jelinek, T. Kocourek, J. Kadlec, V. Vorlíčka, M. Čerňanska, V. Studnička, A. Santonic, P. Boháča, F. Uherek // *Thin Solid Films* – 2006. – 506 – P. 101–105.
5. Bulíř, J. Plasma study and deposition of DLC/TiC/Ti multilayer structures using technique combining pulsed laser deposition and magnetron sputtering / J. Bulíř, M. Novotn, M. Jelinek, T. Kocourek // *Surf. Coat. Tech.* – 2005. – 200 – P. 708–711.
6. Jelinek, M. Thin SiC_x layers prepared by hybrid laser-magnetron deposition / M. Jelinek, T. Kocourek, J. Zemek, M. Novotn, J. Kadlec, // *Appl. Phys. A.* – 2008, – 93(3) – P. 633–637.
7. Kocourek, T. Thin TiCN films prepared by hybrid magnetron-laser deposition / T. Kocourek // *Plasma Process. Polym.* -2007.- Vol. 4.- P.651-654.
8. Voevodin, A.A. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review / A.A. Voevodin, M.S. Donley, J.S. Zabinski // *Surf. Coat. Tech.* -1997.- Vol. 92. -P. 42–49.
9. Endrino, J.L. Microstructure and vacuum tribology of TiC–Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition / J.L. Endrino, J.J. Nainaparampil, J.E.Krzanowski // *Surf. Coat. Tech.* -2002. -Vol. -157. -P. 95–101.
10. Muratore, C. Growth and characterization of nanocomposite yttria-stabilized zirconia with Ag and Mo / C. Muratore // *Surf. Coat. Tech.* -2005. -Vol. 200. -P. 1549–1554.
11. Jones, J.G. Plasma diagnostics of hybrid magnetron sputtering and pulsed laser deposition / J.G. Jones // *Surf. Coat. Tech.* -2006. -Vol. 201. P. -4040–4045.
12. Benetti, D. Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of TiO₂ and BFCO thin films / D. Benetti // *Sci. Rep.* - 2017. -Vol. 7:2503 (9 p.).
13. Jelinek, M. Bonding and bio-properties of hybrid laser/magnetron Cr-enriched DLC layers / M. Jelinek // *Mat. Sci. Eng. C – Mater.* -2016. -Vol. 58. -P. 1217–1224.
14. Jelinek, M. Doped and multilayer biocompatible materials prepared by hybrid laser deposition / M. Jelinek // *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform.* -2018. -Vol. 8. -P. 252–258.
15. Escobar, L. Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma / L. Escobar // *Appl. Phys. A.* -2019. -Vol. 126: 57 (8 p.).

Секция 4. Прикладные проблемы физики конденсированного состояния

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. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.И. Шиман // Журнал прикладной спектроскопии. -2010. -Т. 77, - № 5. -С. 732–736.
18. Baraldi, G. Application of PLD to the production of plasmonic structures containing Ag nanoparticles based on chalcopyrite solar cells / G. Baraldi // Energy Procedia. -2011. -Vol. 10. -P. 38–42.
19. Потапов, А.Л. Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке / А.Л. Потапов, Н.А. Иванов, В.Е. Агабеков // Полимерные материалы и технологии. -2016. -Т. -2, -№3. -P. 24–29.
20. Попок, В.Н. Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств / В.Н. Попок, А.Л. Степанов, В.Б. Оджаев // Журнал прикладной спектроскопии. -2005. -Т. 72, -№ 2. -С. 218–223.
21. Бурмаков, А.П. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы / А.П. Бурмаков, О.Р. Людчик, В.Н. Кулешов // Вестн. БГУ. Сер. 1. -2016. -№ 2. -С. 41–48.
22. Бурмаков, А.П. Особенности формирования комбинированной магнетронно-лазерной плазмы в процессах нанесения пленочных покрытий / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, К.Ю. Прокопчик // ИФЖ. -2016. -Т. 89 -№ 5. -С. 1281–1287.
23. Бурмаков, А.П. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных плазмонных структур оксида титана с наночастицами серебра / Бурмаков А.П., Кулешов В.Н., Столяров А.В.// Журнал Белорусского государственного университета. Физика. -2020. -Т. 1. -С. 54–59.
24. Крутяков, Ю.А Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин // Успехи химии. -2008. -Т. 77, -№ 3. -С. 242–265.