Вестник БГУ. Сер. 1. 2013. № 3

УДК 621.373:539.234

В. К. ГОНЧАРОВ, Г. А. ГУСАКОВ, В. И. ПОПЕЧИЦ, М. В. ПУЗЫРЕВ

НАПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЛАЗЕРНЫМ МЕТОДОМ

Получены нанопленки цинка, алюминия, свинца, серебра и меди лазерно-плазменным методом. Экспериментально найдены пороги интенсивного испарения лазерных мишеней. Определены условия осаждения бескапельных нанопленок металлов. Показано, что температура кипения металлов пленок влияет на их рельеф.

Ключевые слова: лазерно-плазменное осаждение; наноразмерные металлические пленки; эрозионная лазерная плазма.

Nanosize zinc, aluminium, lead, silver and copper films have been produced by the laser-plasma method. Intensive evaporation threshold has experimentally been found for some metals. Deposition mode of the drip-free nanofilms has been determined. It has been shown the boiling temperature has an influence on its surface roughness.

Key words: laser-plasma deposition; nanosize metal films; erosion laser plasma.

Одним из наиболее перспективных методов получения наноструктурированных пленок является метод импульсного лазерного осаждения [1]. В процессе осаждения таким методом происходит распыление мишени в вакууме импульсами лазера и осаждение материала мишени на подложку. Достоинствами этого метода является простота реализации, одинаково хорошее испарение всех химических элементов, содержащихся в мишени [2]. При испарении мишеней в определенных условиях можно получить пленку необходимого стехиометрического состава.

Для многих технологических процессов важно осаждать однородные металлические покрытия, при которых будет формироваться пленка с минимальным содержанием на ее поверхности застывших капель металла.

Формирование жидкокапельной фазы в лазерных эрозионных факелах металлов может происходить за счет трех механизмов. Самые крупные жидкие капли формируются посредством гидродинамического механизма [3–5]. Их размер зависит от многих факторов (пространственно-временной формы лазерных импульсов, условий фокусировки, чистоты материала мишени и разновидности металлов). Диаметр таких частиц находится в пределах 1–100 мкм. За счет объемного парообразования формируются частицы материала мишени в зависимости от условий лазерного воздействия диаметром 0,04–1 мкм [6]. При облучении металлических мишеней одиночными лазерными импульсами короткой длительности в эрозионном лазерном факеле в основном формируются частицы материала мишени посредством конденсации продуктов разрушения [7]. Их диаметр обычно составляет 40–60 нм.

При наличии синергетических процессов, когда происходит воздействие на металлические мишени лазерными импульсами в частотном режиме, в эрозионном лазерном факеле могут формироваться частицы конденсированной фазы материала мишени за счет всех трех механизмов. Преобладание того или другого механизма зависит от условий воздействия (энергии в отдельном лазерном импульсе, фокусировки, частоты лазерных импульсов, скорости перемещения лазерного луча по поверхности мишени и др.).

Поэтому в данной работе ставилась задача получить на основе лазерно-плазменной технологии тонкие металлические покрытия и подобрать режимы лазерного облучения мишени таким образом, чтобы получить эрозионные лазерные факелы с минимальным содержанием жидкокапельных частиц.

Методика эксперимента

Для осаждения пленок применялся импульсный YAG:Nd³⁺ лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, длительностью импульса по полуширине $\tau = 20$ нс и частотой следования лазерных импульсов – 10 Гц. Длительность осаждения составляла 1 час. Мишени, изготовленные из технически чистого цинка, свинца, алюминия, серебра и меди, устанавливались под углом 45° к оси лазерного пуч-ка. В качестве подложек использовался кремний и кварцевое стекло. Осаждение проводилось в вакууме при давлении остаточных газов ~ 10^{-3} Па. Подложки располагались параллельно поверхности мишени. Расстояние между подложкой и мишенью составляло или 25 мм, или 100 мм. Мишень вращалась со скоростью 2 об/мин, чтобы предотвратить образование глубокого кратера на ее поверхности, что могло бы сказаться на пространственной форме эрозионного факела. Эрозионный след в зависимости от типа мишени и условий эксперимента.

Структура поверхности пленок изучалась на растровых электронных микроскопах LEO 1455 VP фирмы Carl Zeiss (Германия), Hitachi S-4800 (Япония). Толщина покрытий определялась при помощи профилометра Talystep (США). Параметры эрозионного кратера на поверхности мишени регистрировались с помощью оптического микроскопа МКТФ-1.

Результаты и их обсуждение

Для того чтобы эффективно осаждать металлические покрытия лазерно-плазменным методом, важно знать пороговую плотность мощности лазерного излучения, при которой начинается интенсивное испарение материала мишени. Так как распределение энергии по сечению лазерного пучка в нашем случае близко к гауссовому, то следует определиться с оценкой некоторой усредненной плотности мощности лазерного излучения при разрушении мишени. В данной работе в качестве средней плотности мощности лазерного излучения использовалось отношение энергии лазерного импульса к его длительности и площади лазерного пятна на поверхности мишени. Следует заметить, что при этом максимальная плотность мощности с учетом гауссова распределения энергии в пятне приблизительно в 3 раза превышает среднее значение. В наших экспериментах средняя плотность мощности лазерного импульса P_d изменялась в диапазоне 9,9·10⁷ ÷ 8,9·10⁸ Вт/см². При этом с учетом гауссова распределения энергии в лазерном пятне максимальная плотность мощности P_D изменялась в пределах 3·10⁸ ÷ 2,7·10⁹ Вт/см².

Для оценки пороговых плотностей мощности лазерного излучения, при которых происходит интенсивное испарение металла, нами были проведены измерения линейных размеров эрозионных кратеров, образующихся на поверхности мишени в результате воздействия лазерного излучения с различной плотностью мощности. Эксперименты показали, что с учетом одной и той же энергии лазерного импульса, равной 140 мДж на поверхности мишени, при пятне облучения d. 1 мм кратер имел диаметр 1,25 мм, при пятне 2 мм – 1,4 мм, а при пятне облучения 3,0 мм – диаметр 0,4 мм. Наблюдаемая картина связана с уменьшением плотности мощности Р_D излучения с ростом диаметра лазерного пятна. При диаметре лазерного пучка 3 мм на краях пятна плотность мощности оказывается недостаточной для начала эффективного испарения материала мишени. При уменьшении диаметра лазерного пучка до 1 мм локальная плотность мощности лазерного излучения возрастает приблизительно в 10 раз, и ее уже хватает для начала испарения материала мишени даже в периферийной части лазерного пятна. Кроме того, при большей плотности мощности за время действия лазерного импульса из-за теплопроводности и значительного градиента температур прогревается область на значительном расстоянии от зоны облучения. В результате диаметр эрозионного кратера превышает диаметр лазерного пятна. На основании описанных выше результатов с учетом гауссова распределения энергии в пятне можно сделать вывод, что пороговая плотность мощности лазерного излучения P_Dth для цинка составляет 2,7·10⁸ Вт/см², для алюминия – 4,5·10⁸ Вт/см², для меди – 7,6·10⁸ Вт/см². Общая схема эксперимента по лазерно-плазменному напылению металлических пленок изображена на рис. 1.



Рис. 1. Схема эксперимента:

1 – измеритель энергии; 2 – головка измерителя; 3 – лазер; 4, 5 – линзы; 6 – светоделительная пластинка (10%);
7 – призма полного внутреннего отражения; 8, 14 – окна; 9 – металлическая мишень; 10 – эрозионный факел;
11 – подложка; 12 – таймер; 13 – вакуумная камера

Наночастицы жидкокапельной фазы материала мишени, формирующиеся в эрозионном факеле за счет объемного парообразования, а также конденсационного механизма увлекаются потоком ионов и атомов материала мишени. При попадании на поверхность подложки они так же, как ионы и атомы, участвуют в формировании нанопленки.

Частицы, сформированные в эрозионном факеле за счет гидродинамического механизма, имеют достаточно крупные размеры -15 мкм в диаметре *d* и значительно меньшие скорости по сравнению со скоростью атомов и ионов. Эти частицы, достигая поверхности подложки, формируют неравномерный рельеф осажденной пленки. Поэтому необходимо определить режимы осаждения металлических пленок, при которых на их поверхности будет содержаться минимальное количество крупных частиц. С этой целью были обработаны многочисленные фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа при различных условиях осаждения металлических пленок.

На рис. 2 приведены фотографии цинковых пленок, полученные с помощью электронного микроскопа, при различных условиях осаждения. Для других металлов, исследованных в нашей работе, наблюдаются похожие картины. На рис. 3 представлены распределения частиц по размерам при различных условиях экспериментов. Как видно из рис. 3, количество частиц уменьшается с увеличением их размеров. На рисунке представлены распределения частиц размерами 0,1–5 мкм. В реальности на снимках встречаются







Рис. 2. Изображение поверхности цинковой пленки при различных средних плотностях мощности воздействующего лазерного излучения *P_d*: *a* - 0,99·10⁸ BT/см², *б* - 2,2·10⁸ BT/см², *в* - 8,9·10⁸ BT/см²

более крупные частицы, но достаточно редко. Частиц размером меньше 0,1 мкм значительно больше. Эти частицы увеличивают скорость роста осаждаемого покрытия и не влияют на равномерность его поверхности.

Экспериментальные *кривые* 1-3 на рис. 3 a, б, в приведены для расстояния между подложкой и лазерной мишенью 100 мм. Чтобы проверить влияние расстояния от подложки до мишени на количество осаждаемых на поверхности пленки частиц, был сделан дополнительный эксперимент. Расстояние между цинковой мишенью и подложкой было установлено 25 мм. Как показывает рис. 3 а (кривая 4), при уменьшении расстояния между подложкой и мишенью количество крупных частиц увеличивается. Это может быть связано с тем, что крупные частицы, сформированные за счет гидродинамического механизма, разлетаются в эрозионном факеле под меньшими углами относительно поверхности цинковой мишени, чем остальные продукты разрушения [8]. При увеличении расстояния от поверхности мишени до подложки концентрация крупных частиц в факеле уменьшается и, как следствие, уменьшается количество частиц на поверхности подложки. Однако при этом уменьшается и скорость осаждения металлических пленок.

На рис. 4 приведена зависимость общего количества частиц на поверхности пленки от средней плотности мощности воздействующего лазерного излучения. Из приведенных результатов следует, что количество частиц на поверхности пленки снижается с уменьшением средней плотности мощности лазерного излучения, причем при низких значениях средней плотности мощности лазерного излучения вблизи порога интенсивного испарения металлов удается получить практически бескапельные пленки (см. рис. 2 *a*).

Так как скорость осаждения пленки изменяется в зависимости от плотности мощности лазерного излучения, то были проведены измерения толщин осажденных пленок при различных условиях эксперимента. Эти результаты представлены на рис. 5.

Таким образом, из рис. 4 и 5 видно, что при малых плотностях мощности воздействующего на мишень лазерного излучения можно получить достаточно однородные пленки, но время их осаждения увеличится. Если необходимо получить «толстые» пленки с хорошей проводимостью, то надо использовать режимы осаждения при больших плотностях мощности воздействующего лазерного излучения. Однако рельеф поверхности таких пленок менее равномерен.



Рис. 3. Распределение количества частиц *N* по размерам *d* в зависимости от средней плотности мощности воздействующего лазерного излучения *P_d* и расстояния *L* между мишенью и подложкой: *a* – цинк, *I* – 1,1·10⁸ Вт/см²; *2* – 2,2·10⁸ Вт/см²; *3* – 8,9·10⁸ Вт/см² (*L*= 100 мм); *4* – 2,2·10⁸ Вт/см² (*L*= 25 мм); *б* – алюминий, *I* – 1,6·10⁸ Вт/см²; *2* – 3,7·10⁸ Вт/см²; *3* – 14,6·10⁸ Вт/см² (*L*= 100 мм); *в* – медь, *I* – 0,3·10⁹ Вт/см²; *2* – 0,6·10⁹ Вт/см²; *3* – 2,3·10⁹ Вт/см² (*L*= 100 мм)









Как показали эксперименты, бескапельные пленки удается получить при низких уровнях плотности мощности воздействующего лазерного излучения. В наших экспериментах для цинка средняя плотность мощности не превышает 1,5·10⁸ Bt/cm², для алюминия – 2·10⁸ Bt/cm², для меди – 5·10⁸ Bt/cm².

При проведении экспериментов по осаждению нанопленок различных металлов лазерно-плазменным способом было замечено влияние температуры кипения металла на шероховатость поверхности пленки. Для проверки этого были проведены эксперименты, при которых осаждались пленки металлов (Pb, Zn, Al, Cu, Ag) с различной температурой кипения. На рис. 6 представлена структура поверхности пленок различных металлов, осажденных лазерно-плазменным методом в вакууме при одинаковых условиях осаждения.



Рис. 6. Структура поверхности пленок различных металлов, осажденных лазерно-плазменным методом в вакууме при одинаковых условиях: средняя плотность мощности воздействующего лазерного излучения на мишени $P_d = 8,9 \cdot 10^8$ BT/cm², расстояние между подложкой и мишенью L=100 мм: *a* – цинк, *б* – свинец, *в* – алюминий, *г* – серебро, *д* – медь



Рис. 7. Зависимость шероховатости поверхности металлических пленок R_z от температуры кипения материала мишени *Tb* с учетом коэффициента отражения *R*

На рис. 7 представлена зависимость шероховатости поверхности пленок от температуры кипения металлов с учетом коэффициента отражения. Такая зависимость объясняется тем, что у металлов с более высокой температурой кипения эрозионный лазерный факел менее плотный, чем у металлов с низ-

кой температурой кипения. При этом частицы, которые формируются в эрозионном факеле за счет конденсационного механизма, для металлов с более высокой температурой кипения имеют меньшие размеры (не хватает массы материала при конденсации) [9], и, как следствие, это проявляется на поверхности осажденных покрытий.

* * *

В данной работе экспериментально определены пороговые плотности мощности интенсивного испарения для цинка, алюминия и меди. Мгновенные плотности мощности составляют соответственно: 2,7·10⁸ Bt/cm², 4,5·10⁸ Bt/cm², 7,6·10⁸ Bt/cm². Определены режимы лазерного облучения для прецизионного и скоростного напыления пленок.

Найдены условия получения бескапельных пленок из цинка, алюминия и меди. При частоте повторения 10 Гц лазерных импульсов длительностью 20 нс бескапельные пленки можно получить при средней плотности мощности воздействующего излучения, которое не превышает для цинка 1,5·10⁸ Вт/см², алюминия – 2·10⁸ Вт/см², меди – 5·10⁸ Вт/см².

Экспериментально показано, что при одних и тех же условиях воздействия на мишень в эрозионных лазерных факелах и, как следствие, на поверхности осажденной пленки содержатся частицы, размеры которых зависят от температуры испарения материала мишени.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коноплев Б. Г., Агеев О. А. Элионные и зондовые нанотехнологии для микро- и наносистемной техники // Известия ЮФУ. Технические науки. 2008. Т. 89. № 12. С. 165–175.

2. Caricato A. P., Creti A., Luchesa A., Lomascolo M., Martino M., Rella R., Valerini D. Zinc oxide nanostructured layers for gas sensing applications // Laser Physics. 2011. Vol. 21. № 3. P. 588–597.

3. Уляков П. И. Некоторые закономерности разрушения твердых сред излучением ОКГ // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. Вып. 3. С. 820–831.

4. Путренко О. И., Янковский А. А. Исследование световой эрозии металлов в течение импульса генерации ОКГ // ЖПС. 1971. Т. 15. № 4. С. 596-604.

5. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие лазерного излучения большой мощности на металлы. М., 1970.

6. Гончаров В. К. Воздействие на металлы высокоэнергетичных импульсов излучения неодимового лазера различной пространственно-временной формы // ИФЖ. 2001. Т. 74. № 5. С. 87–97.

7. Гончаров В. К., Козадаев К. В. Формирование конденсированной фазы металлов при воздействии на них субмикросекундных лазерных импульсов // ИФЖ. 2010. Т. 83. № 1. С. 1–5.

8. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Пузырев М. В., Славашевич Д. Л. Эрозионный лазерный факел в свете стробирующего излучения вспомогательного лазера // ИФЖ. 2008. Т. 81. № 2. С. 211–215.

9. Гончаров В. К., Козадаев К. В., Макаров В. В., Щегрикович Д. В. Формирование конденсированной фазы металлов под действием интенсивных наносекундных лазерных импульсов при атмосферном давлении // ИФЖ. 2013. Т. 86. № 4. С. 754–759.

Поступила в редакцию 22.08.13.

Виктор Константинович Гончаров – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики НИИ ПФП имени А. Н. Севченко БГУ.

Григорий Анатольевич Гусаков – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики НИИ ПФП имени А. Н. Севченко БГУ.

Владимир Иванович Попечиц – доктор физико-математических наук, доцент, ученый секретарь НИИ ПФП имени А. Н. Севченко БГУ.

Михаил Валентинович Пузырев – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики НИИ ПФП имени А. Н. Севченко БГУ.

УДК 535.37+577.342

И. И. ХЛУДЕЕВ, В. П. ЗОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ХЛОРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ЛИПОПРОТЕИНАМИ СЫВОРОТКИ КРОВИ МЕТОДОМ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Проведено исследование характеристик связывания тетрапиррольного фотосенсибилизатора хлорина е₆ с липопротеинами высокой и низкой плотности. С использованием метода тушения флуоресценции эндогенных триптофановых остатков апо-протеинов, входящих в состав липопротеиновых частиц, а также экзогенного липофильного зонда 1,6-дифенилгексатриена проведена оценка констант распределения хлорина е₆ в системе липопротеин–водная среда. Установлено, что в растворах с pH 7,4 константы распределения для липопротеинов низкой плотности (ЛНП) существенно ниже в сравнении с показателями для липопротеинов высокой плотности (ЛВП). В кислой среде (pH 5,0) значительно возрастает сродство молекул хлорина e₆ к ЛНП и в существенно меньшей степени – к ЛВП. Предполагается, что наблюдаемые отличия в константах распределения хлорина e₆ связаны с особенностями строения и различиями в размерах липопротеиновых частиц. Изменение параметров связывания с ЛНП при закислении среды может быть обусловлено снижением полярности и заряда молекул хлорина e₆ вследствие протонирования боковых карбоксильных групп и облегчением встраивания молекул фотосенсибилизатора в липидную оболочку липопротеиновых частиц.