

УДК 533.9.07

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

А. П. БУРМАКОВ<sup>1)</sup>, В. Н. КУЛЕШОВ<sup>1)</sup>, А. В. СТОЛЯРОВ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Рассматривается методика получения пленочных структур, представляющих собой диэлектрическую матрицу с находящимися в ней наноразмерными металлическими частицами. Методика реализована путем одновременного использования магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения. В качестве диэлектрической матрицы применены пленки  $\text{TiO}_2$ , формируемые магнетронным распылением. Металлические частицы Ag осаждались из эрозионного лазерного потока. Представлены условия реализации методики: взаимное расположение магнетрона, лазерной мишени и подложки; характеристики лазерного излучения; параметры магнетронного разряда; давление и состав газовой среды. С помощью методов спектрофотометрии, сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии получены оптические и структурные характеристики покрытий. Определена толщина покрытия, оценены преобладающий размер частиц и их поверхностная плотность. Установлено значительное влияние частоты лазерных импульсов на поглощение и пропускание полосы поверхностного плазмонного резонанса, а также наличие в пленочной структуре малоразмерных частиц материала катода магнетронного распылителя.

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

## COMBINED MAGNETRON-LASER DEPOSITION OF TITANIUM OXIDE THIN-FILM PLASMONIC STRUCTURES WITH SILVER NANOPARTICLES

A. P. BURMAKOV<sup>a</sup>, V. N. KULESHOV<sup>a</sup>, A. V. STOLIAROV<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. P. Burmakov (burmakov@bsu.by)

In this work, we consider a method for producing film structures, which are a dielectric matrix with nanosized metal particles in it. The technique is implemented by the simultaneous use of magnetron sputtering and pulsed laser deposition. As a dielectric matrix,  $\text{TiO}_2$  films formed by magnetron sputtering are used. Metallic Ag particles were deposited

### Образец цитирования:

Бурмаков АП, Кулешов ВН, Столяров АВ. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных плазмонных структур оксида титана с наночастицами серебра. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2020;1:54–59.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-1-54-59>

### For citation:

Burmakov AP, Kuleshov VN, Stoliarov AV. Combined magnetron-laser deposition of titanium oxide thin-film plasmonic structures with silver nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020;1:54–59. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-1-54-59>

### Авторы:

**Александр Пантелеевич Бурмаков** – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

**Василий Николаевич Кулешов** – старший преподаватель кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

**Алексей Владимирович Столяров** – аспирант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий. Научный руководитель – А. П. Бурмаков.

### Authors:

**Aliaksandr P. Burmakov**, PhD (physics and mathematics), doцент; associate professor at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

[burmakov@bsu.by](mailto:burmakov@bsu.by)

**Vasiliy N. Kuleshov**, senior lecturer at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

[kuleshovv@yandex.ru](mailto:kuleshovv@yandex.ru)

**Alexei V. Stoliarov**, postgraduate student at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

[alexei.stoliarov@gmail.com](mailto:alexei.stoliarov@gmail.com)

from an erosive laser stream. The conditions for the implementation of the technique are presented: the relative position of the magnetron, laser target, and substrate; characteristics of laser radiation; magnetron discharge parameters; pressure and composition of the gaseous medium. Using the methods of spectrophotometry, scanning electron microscopy and atomic force microscopy, the optical and structural characteristics of coatings are determined. The coating thickness was determined, the prevailing particle size and their surface density were estimated. A significant effect of the frequency of laser pulses on the absorption and transmission of the plasmon surface resonance band, as well as the presence in the film structure of small-sized particles of the cathode material of the magnetron sputter, is established.

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

## Введение

Наноразмерные пленочные структуры занимают особое место в решении различных задач научных исследований и практического применения. Большое внимание привлекают структуры, представляющие собой металлические или полупроводниковые частицы в диэлектрических матрицах, в частности система нанокристаллов Si в матрице SiO<sub>2</sub>, а также нанокристаллы кремния или германия в матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или SiGeO<sub>2</sub> [1]. Значительный интерес обуславливают 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, 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] для получения массива наночастиц Ag в матрице SiO<sub>2</sub> проводилась высокочастотная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO<sub>2</sub>. Для формирования такого типа пленочных структур может оказаться полезной методика комбинации магнетронного распыления и лазерной эрозии.

Проведенные исследования по комбинированному магнетронно-лазерному осаждению немногочисленны и связаны с получением алмазоподобных пленок, композиционных покрытий на основе металлокерамических структур типа пленок SiC<sub>x</sub>, TiC [4; 5]. В то же время принцип комбинированного магнетронно-лазерного осаждения дает возможность осуществить такие процессы, как формирование диэлектрических пленок, создаваемых магнетронным распылением, с одновременным включением в них наноразмерной металлической фазы эрозионного лазерного потока.

## Техника и методика эксперимента

Для формирования структур с массивом металлических частиц в твердотельной диэлектрической матрице нами применена технология комбинированного магнетронно-лазерного осаждения, которая была продемонстрирована на примере частиц Ti в матрице TiO<sub>2</sub> [6]. В настоящей работе эта методика адаптирована к пленочной структуре, содержащей частицы Ag в матрице TiO<sub>2</sub>.

Схема реализации методики показана на рис. 1. Расстояние между магнетроном и подложкой 70 мм, между лазерной мишенью и подложкой 40 мм, угол между потоками эрозионной лазерной плазмы и плазмы магнетронного разряда 25°.

Осаждение покрытий магнетронным распылением проводилось при использовании титанового катода диаметром 5 см. Ток магнетронного разряда 0,35–0,4 А при напряжении 390–410 В, что соответствует типичной для магнетронного разряда плотности мощности на поверхности катода. Давление аргон-кислородной смеси газов поддерживалось на уровне 0,8 Па с использованием обратной связи сигнала вакуумметра и управляемого натекаателя аргона. Расход кислорода соответствовал магнетронному осаждению TiO<sub>2</sub> со скоростью 8 нм/мин и поддерживался оптической системой управления по спектру излучения магнетронного разряда, который регистрировался в реальном масштабе времени с помощью малогабаритного спектрометра S100 (*Solar Laser Systems*, Беларусь). Лазерная плазма формировалась двухимпульсным частотным лазером LS-2134D на АИГ : Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 12 нс и задержкой между удвоенными импульсами 0,4 мкс. Плотность мощности лазерного излучения 2 ГВт/см<sup>2</sup>. В целях равномерной эрозии мишени проводилось сканирование лазерного луча по ее поверхности с помощью призменной механической системы. Область сканирования мишени до 1 × 1 см. Материал подложек – пластины стекла и кремния размером 3 × 3 см. Осаждение проводилось при комнатной начальной температуре подложки.

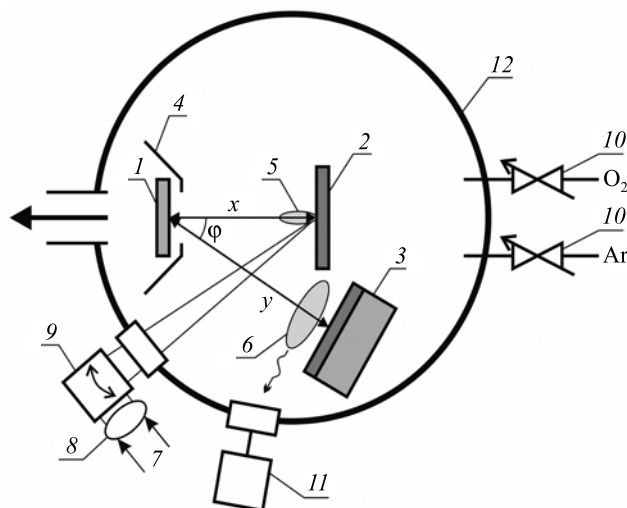


Рис. 1. Схема реализации методики комбинированного магнетронно-лазерного осаждения:  
1 – подложка; 2 – лазерная мишень; 3 – магнетрон; 4 – экран; 5 и 6 – лазерная и магнетронная плазма;  
7 – лазерный луч; 8 и 9 – фокусирующая линза и устройство сканирования; 10 – натекатели аргона и кислорода;  
11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

Fig. 1. Schematic illustration of the hybrid 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

Использование двухимпульсной генерации лазерного излучения является эффективным способом повышения энергетических параметров плазмы при ее формировании в воздухе и жидкостях. Аналогичное было установлено в [7] при генерации плазмы в вакуумных условиях, где определена оптимальная величина задержки между сдвоенными импульсами, равная 0,4 мкс. Кроме этого, можно предположить, что энергия второго импульса приведет к уменьшению размера частиц эрозионного потока за счет их доиспарения в потоке. С точки зрения величины поглощения, вызванного в пленочном покрытии ППР, такое явление носит положительный характер.

### Результаты и их обсуждение

При формировании комбинированного плазменного потока одновременное существование плазмы магнетронного разряда и импульсно-периодической лазерной плазмы приводит к изменению характеристики магнетронного разряда. После образования лазерной плазмы в течение 5–15 мкс происходит спад напряжения горения разряда и повышение его тока до величин, которые характерны для дуговых разрядов. Вероятнее всего, формируемая плотная лазерная плазма обуславливает возникновение импульсного дугового разряда в промежутке катод – анод магнетронного разряда. Причиной кратковременного перехода тлеющего магнетронного разряда в дуговой является рост проводимости плазмы магнетронного разряда, вызванный попаданием в него расширяющейся лазерной плазмы с относительно высокой степенью ионизации. Следствием такого влияния лазерной плазмы на магнетронный разряд является обнаруженный в [7] дополнительный вклад дугового разряда в характеристики плазмы комбинированного потока. Катодное пятно этого разряда привязано к поверхности распыляемого материала и может быть источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава поверхности структуры, нанесенной по описанной выше методике при использовании кремниевой подложки (рис. 2). Анализ проведен вдоль линии на изображении участка поверхности (см. рис. 2, а), которое получено с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия). На выделенной линии расположены две относительно крупные частицы. Правая частица размером около 2 мкм принадлежит Ag на фоне титана и кислорода, сформированных при магнетронном осаждении  $\text{TiO}_2$ . Левая частица размером около 1 мкм принадлежит Ti. Содержание кислорода для этой частицы превышает фоновое значение окружающей  $\text{TiO}_2$ -матрицы, что указывает на ее значительное окисление.

Вероятной причиной появления частицы Ti в осажденном покрытии является эрозия катода магнетрона в дуговом разряде, которая сопровождается образованием микрочастиц (мелкодисперсной фазы) в катодном пятне. Значительное содержание кислорода в месте расположения частицы Ti может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, частица образовалась на поверхности катода, который

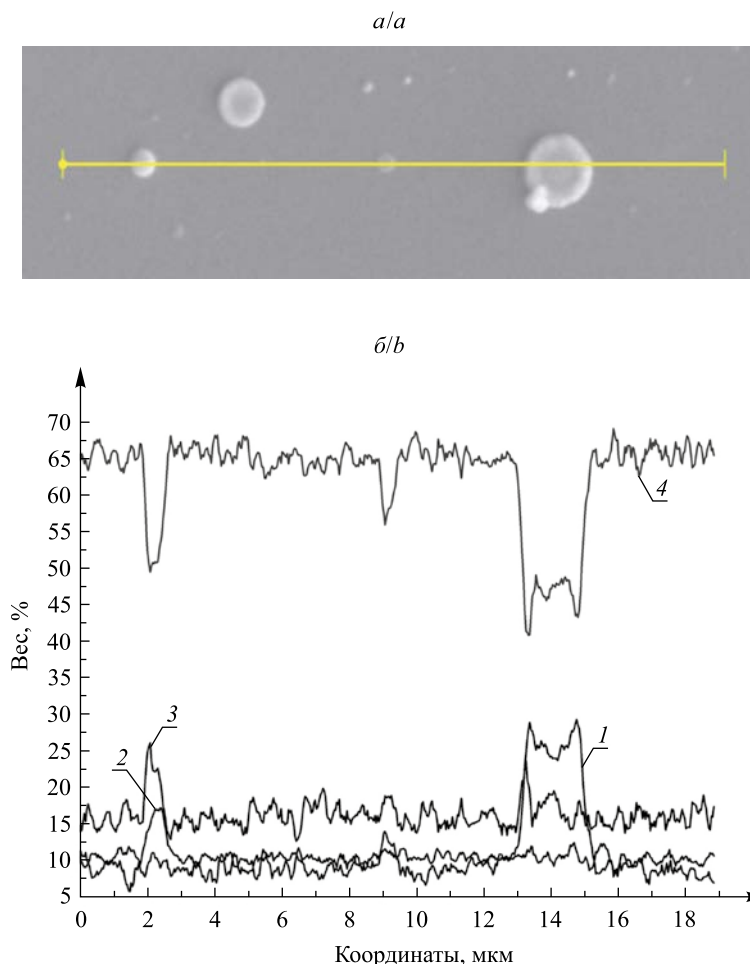


Рис. 2. РЭМ-изображение участка поверхности пленки Ag в  $\text{TiO}_2$  на Si-подложке (а) и распределение элементного состава поверхности по линии на этом изображении (б):  
1 – Ag; 2 – Ti; 3 – O; 4 – Si

Fig. 2. SEM image of the surface of Ag film in  $\text{TiO}_2$  on Si substrate (a) and the elemental distribution on the surface along the corresponding line on the SEM image (b):  
1 – Ag; 2 – Ti; 3 – O; 4 – Si

в процессе осаждения  $\text{TiO}_2$  частично покрыт окисной пленкой. Во-вторых, на окисление частицы может влиять наличие в вакуумной камере кислорода, необходимого для формирования  $\text{TiO}_2$ -матрицы и приводящего к поверхностному окислению частицы.

По сравнению с поверхностной плотностью частиц Ag поверхностная плотность частиц Ti мала. Это связано с относительно низкой энергией катодного пятна, которая не превышает 300 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Структурные свойства покрытий, содержащих частицы Ag в  $\text{TiO}_2$ , изучались методами растровой электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии (АСМ). Нами использован сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO (NT-MDT, Россия), работающий в полуконтактном режиме. По результатам обработки АСМ-изображений установлено, что максимальное количество частиц Ag имеет размер в интервале 20–60 нм с поверхностной плотностью 90–150 на  $1 \text{ мкм}^2$ . Толщина покрытий, найденная с помощью АСМ-изображений профиля царапин поверхности структур, составляет около 250 нм при времени осаждения 27 мин. Сравнение этих результатов с результатами [6], полученными по близкой методике, показывает следующее. Для структуры частицы Ti в  $\text{TiO}_2$  максимальное количество частиц имеет больший размер, который лежит в интервале 50–150 нм, а поверхностная плотность почти на порядок ниже и находится в интервале 10–15 на  $1 \text{ мкм}^2$ . Это отличие размеров и поверхностной плотности частиц обусловлено различием теплофизических свойств материала лазерной мишени.

Основной особенностью структур, содержащих частицы Ag в  $\text{TiO}_2$ , является наличие полосы поглощения, обусловленной поверхностным плазмонным резонансом. Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого антикоррозионного защитного слоя  $\text{TiO}_2$  толщиной 10 нм увеличивает

поглощение полосы ППР примерно на 5 %. Формирование защитного слоя  $\text{TiO}_2$  проводилось путем отключения лазерного излучения при работающем магнетронном распылителе и последующего отключения магнетронного разряда. Время нанесения защитного слоя определялось скоростью роста оксида и составляло в условиях эксперимента 75 с.

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  $\text{TiO}_2$  с защитным слоем  $\text{TiO}_2$  для частоты лазерных импульсов 1; 2 и 4 Гц при одинаковых остальных параметрах проведения процесса осаждения. Время осаждения структур 15 мин. Спектры регистрировались с помощью спектрометра Lambda 1050 (*Perkin-Elmer*, США). Результаты указывают на значительную величину максимума поглощения, которая возрастает с 72,0 до 97,5 % при изменении частоты импульсов от 1 до 4 Гц (см. рис. 3). 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 на 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 серебра.

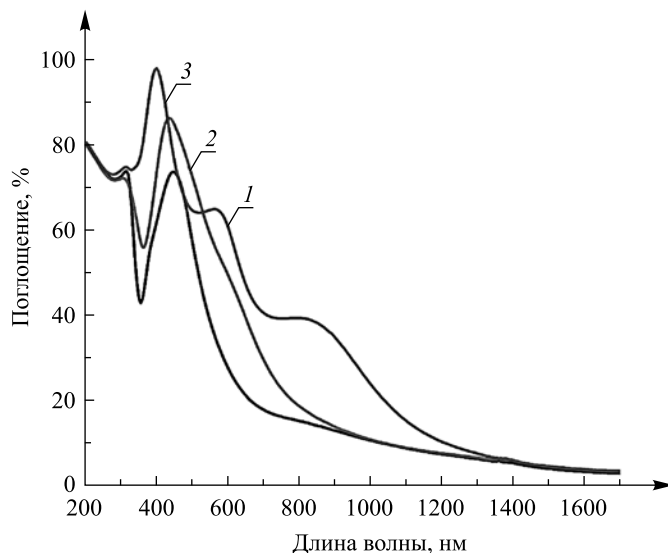


Рис. 3. Поглощение структур Ag в  $\text{TiO}_2$  с защитным слоем  $\text{TiO}_2$  при частотах лазерных импульсов: 1 – 1 Гц; 2 – 2 Гц; 3 – 4 Гц

Fig. 3. Absorption of Ag structures in  $\text{TiO}_2$  with a protective  $\text{TiO}_2$  layer formed at laser pulse frequencies: 1 – 1 Hz; 2 – 2 Hz; 3 – 4 Hz

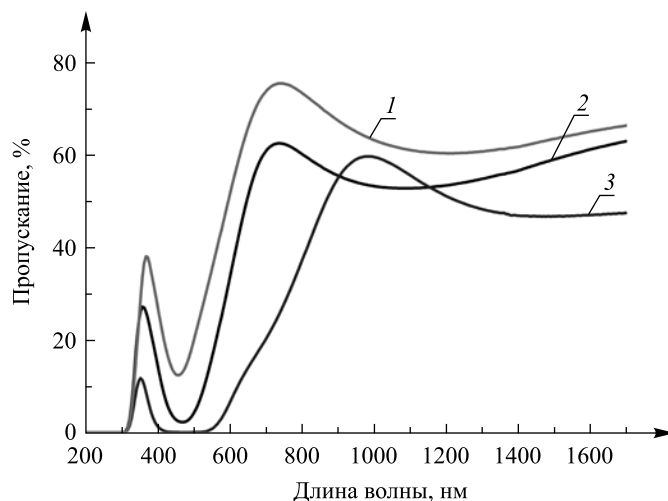


Рис. 4. Пропускание структур Ag в  $\text{TiO}_2$  с защитным слоем  $\text{TiO}_2$  при частотах лазерных импульсов: 1 – 1 Гц; 2 – 2 Гц; 3 – 4 Гц

Fig. 4. Transmission of Ag structures in  $\text{TiO}_2$  with a protective  $\text{TiO}_2$  layer formed at laser pulse frequencies: 1 – 1 Hz; 2 – 2 Hz; 3 – 4 Hz

Используя результаты [8], где представлена зависимость положения максимума поглощения полосы ППР от диаметра частиц серебра, можно оценить характерный размер частиц Ag в  $\text{TiO}_2$ . Из рис. 3 следует, что при изменении частоты лазерных импульсов от 1 до 4 Гц размер частиц Ag лежит в интервале от 65 до 30 нм. Это достаточно хорошо согласуется с данными, полученными с помощью АСМ.

Из рис. 4 видно, что величина и ширина полосы пропускания изменяются с изменением частоты лазерных импульсов. С ростом последней минимум пропускания снижается от 13 до 0,2–0,3 %. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2,6–2,7. Указанная информация об оптических характеристиках структур свидетельствует о более высоких поглощении и оптической плотности полосы ППР по сравнению с результатами [2; 3].

### Заключение

Комбинированный магнетронно-лазерный плазменный поток позволяет получать пленочные покрытия, представляющие собой распределенные по толщине диэлектрической оксидной матрицы наноразмерные металлические частицы. Определены условия реализации комбинированной методики при формировании покрытий из частиц Ag, осаждаемых из эрозионного лазерного потока в матрице  $\text{TiO}_2$ , которая одновременно формируется магнетронным распылением в аргон-кислородной среде. Установлено наличие в осажденном покрытии микрочастиц материала катода магнетронного разряда, которое обусловлено взаимодействием лазерной плазмы и магнетронного разряда. Показано, что на оптические характеристики ППР значительное влияние оказывает частота лазерных импульсов, что позволяет целенаправленно изменять эти характеристики. Получены структуры, обладающие ППР с высоким поглощением (до 97,5 %) и оптической плотностью до 2,6–2,7. Такие структуры могут использоваться для усиления люминесценции и комбинационного рассеяния света, при разработке медицинских сенсоров и др.

### Библиографические ссылки

1. Горшков ОН, Тетельбаум ДИ, Михайлов АН. *Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение*. Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского; 2006. 83 с.
2. Гончаров ВК, Козадаев КВ, Шиман ДИ. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2010;77(5):732–736.
3. Popok NV, Stepanov AL, Odzhaev VB. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2005;72(2):229–234. DOI: 10.1007/s10812-005-0060-2.
4. Krzanowski JE, Nainaparampil JJ, Phani AR. 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. Jelinek M, Kocourek T, Kadlec Ja, Zemek J. Hybrid laser – magnetron technology for carbon composite coating. *Laser Physics*. 2009;19(2):149–153. DOI: 10.1134/S1054660X09020017.
6. Бурмаков АП, Людчик ОР, Кулешов ВН. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические наночастицы. *Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Математика. Информатика*. 2016;2:41–48.
7. Бурмаков АП, Кулешов ВН, Прокопчик КЮ. Особенности формирования комбинированной магнетронно-лазерной плазмы в процессах нанесения пленочных покрытий. *Инженерно-физический журнал*. 2016;89(5):1281–1287.
8. Крутяков ЮА, Кудринский АА, Оленин АЮ, Лисичкин ГВ. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*. 2008;77(3):242–265.

### References

1. Gorshkov ON, Tetelbaum DI, Mikhailov AN. *Nanorazmernye chastitsy kremniya i germaniya v oksidnykh dielektrikakh. Formirovanie, svoystva, primeneniye* [Nanoscale particles of silicon and germanium in oxide dielectrics. Formation, properties, application]. Nizhni Novgorod: Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod; 2006. 83 p. Russian.
2. Goncharov VK, Kozadaev KV, Shiman DI. [Formation and complex investigation of spectral-morphologic parameters of Ag nanoscale phase in polymer film]. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2010;77(5):732–736. Russian.
3. Popok NV, Stepanov AL, Odzhaev VB. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2005;72(2):229–234. DOI: 10.1007/s10812-005-0060-2.
4. Krzanowski JE, Nainaparampil JJ, Phani AR. 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. Jelinek M, Kocourek T, Kadlec Ja, Zemek J. Hybrid laser – magnetron technology for carbon composite coating. *Laser Physics*. 2009;19(2):149–153. DOI: 10.1134/S1054660X09020017.
6. Burmakou AP, Lyudchik OR, Kuleshov VN. Combined magnetron-laser deposition of dielectric coatings comprising metal nanoparticles. *Vestnik BGU. Seriya 1. Fizika. Matematika. Informatika*. 2016;2:41–48. Russian.
7. Burmakov AP, Kuleshov VN, Prokopchik KU. [Features of the formation of a combined magnetron-laser plasma in the process of applying a film coating]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016;89(5):1281–1287. Russian.
8. Krutyakov YuA, Kudrinskiy AA, Olenin AY, Lisichkin GV. Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects. *Uspekhi khimii*. 2008;77(3):242–265. Russian.

Статья поступила в редколлегию 04.11.2019.  
Received by editorial board 04.11.2019.