

06;08;13

## **О механизме формирования инкапсулированных наночастиц при импульсном лазерном осаждении тонкопленочных покрытий $WSe_x$**

© В.Ю. Фоминский, С.Н. Григорьев, А.Г. Гнедовец, Р.И. Романов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва  
Московский государственный технологический университет „Станкин“  
E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2012 г.

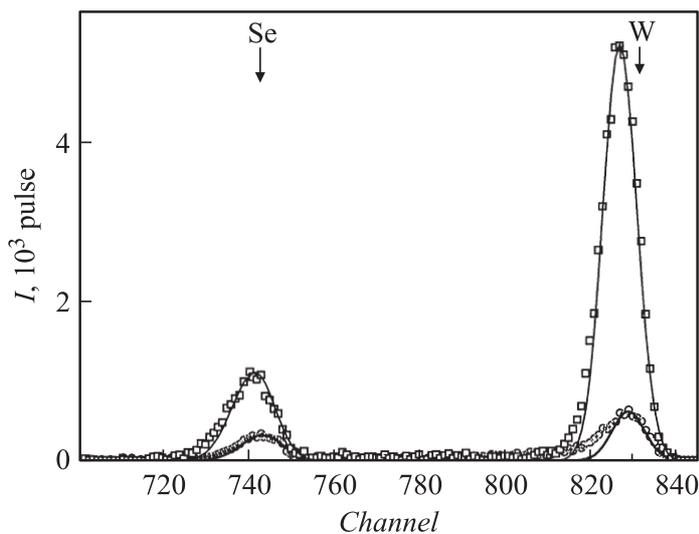
Исследованы факторы, влияющие на образование наночастиц со структурой сферического металлического W ядра в оболочке из  $WSe_2$  при осаждении тонких пленок диселенида вольфрама в варьируемых условиях (давление буферного газа Ar, температура подложки). Установлено, что металлическое ядро формируется на стадии абляции синтезированной мишени  $WSe_2$ , а оболочка нарастает в результате процессов конденсации, миграции и перераспределения атомов при осаждении лазерно-инициированного атомарного потока на поверхности растущей пленки. Торможение атомарного потока буферным газом в диапазоне давлений 2–10 Pa не обеспечивало активирования процессов конденсации оболочки на ядре в газовой фазе. Повышение температуры подложки от комнатной до 250°C инициировало трансформацию аморфной структуры оболочки в ламинарную.

Одним из важных факторов получения тонкопленочных покрытий с улучшенными трибологическими свойствами является возможность регулирования структуры и фазового состава этих покрытий на наноуровне. Особенно важным представляется разработка процессов получения наноразмерных структурных элементов с новыми физико-химическими характеристиками. Во многом оригинальным наноконпонентом покрытий могут оказаться инкапсулированные частицы со структурой твердого шарообразного ядра, заключенного в оболочку твердосмазочного материала, например на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ: Mo/W/S<sub>2</sub>/Se<sub>2</sub>). К настоящему времени разработаны физические и химические методы получения фуллереноподобных частиц ДПМ, оболочка которых образована базисными плос-

костями гексагональной фазы, послойно упакованными в сферическую форму [1–3]. В ряде случаев покрытия на основе таких наночастиц проявляют более качественные трибологические свойства, чем традиционные „монокристаллические“ покрытия ДПМ. Инкапсулированные наночастицы с металлическим ядром обнаружены в пленках, получаемых импульсным лазерным осаждением из мишеней ДПМ [4,5]. Механизм образования этих наночастиц остается практически не изученным, что сдерживает их всестороннее использование для получения композитных антифрикционных покрытий с качественно новыми свойствами.

Предварительные эксперименты по импульсному лазерному осаждению покрытий ДПМ с использованием экрана, установленного между мишенью ДПМ и подложкой, показали [5,6], что металлические наночастицы практически не обнаруживались на подложке в теневой области за экраном. Экран располагался достаточно близко к мишени и перекрывал только небольшую часть области разлета лазерного факела. При газофазном механизме (конденсация металла в факеле) формирования ядра наночастицы должны были регистрироваться на подложке и в теневой области, куда эффективно распространялась та часть эрозионного потока, которая рассеивалась из-за взаимных столкновений в факеле и на молекулах буферного газа. Этот факт позволил предположить, что ядро наночастицы формировалось на стадии воздействия лазерного излучения на мишень ДПМ и вылетало из мишени под воздействием эрозионного потока. Следовало выявить механизм формирования оболочки ДПМ и установить факторы, влияющие на эффективность ее образования и структурное состояние.

В качестве объекта исследования выбран  $WSe_2$  — перспективный материал для получения твердосмазочных покрытий, работоспособных в осложненных условиях повышенной влажности воздуха и температуры. Мишень создавалась методом холодного прессования из порошка  $WSe_2$ , полученного методом высокотемпературного синтеза из порошков W и Se [7]. Использовалось излучение лазера на алюмоиттриевом гранате: длина волны 1060 nm, длительность импульса 15 ns, частота следования 25 Hz, энергия излучения в импульсе  $\sim 50$  mJ, плотность энергии в пятне фокусировки  $\sim 10$  J/cm<sup>2</sup>, число импульсов 2500. При получении пленок подложка устанавливалась на расстоянии 5.5 cm от мишени. Осаждение пленок проводилось на кристаллы NaCl в вакууме при давлении остаточных газов  $10^{-4}$  Pa и в атмосфере аргона при давлении 2, 5 и 10 Pa. Температура подложки при осаждении составляла 20 и 250°C.



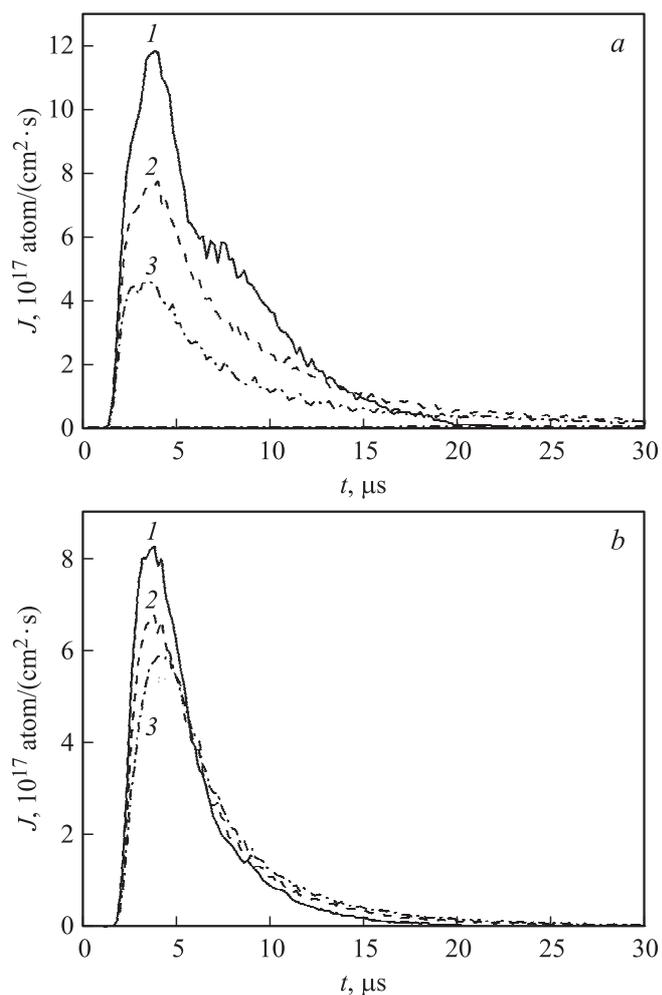
**Рис. 1.** Экспериментальные (точки) и модельные (линии) спектры СОРПИ пленок  $WSe_x$ , полученных осаждением на вращающийся диск высокоскоростной (квадраты) и низкоскоростной (круги) компонент лазерного факела из мишени  $WSe_2$ .

Один из возможных механизмов образования оболочки обусловлен конденсацией эрозионного факела (атомарного потока) на металлическом ядре при разлете от мишени до подложки. Для исследования динамики разлета атомарного потока и наночастиц проведены эксперименты по осаждению лазерного эрозионного факела из мишени  $WSe_2$  через узкую щель на подложку Al, установленную на вращающийся диск. Особенности этой методики описаны ранее в [8,9]. Исследования пленки  $WSe_x$ , осажденной на диске, методом спектроскопии резерфордовского рассеяния ионов гелия (СОРПИ) показали, что в лазерном эрозионном потоке наночастицы в целом заметно отставали от атомарного потока. На рис. 1 представлены результаты измерений методом СОРПИ пленки  $WSe_x$ , образовавшейся от осаждения различных компонент лазерного факела. Энергия ионов гелия в анализирующем пучке составляла 2 MeV. Характерная скорость разлета этих компонент (скорость центра масс) оценивалась величинами  $\sim 4 \cdot 10^3$  и

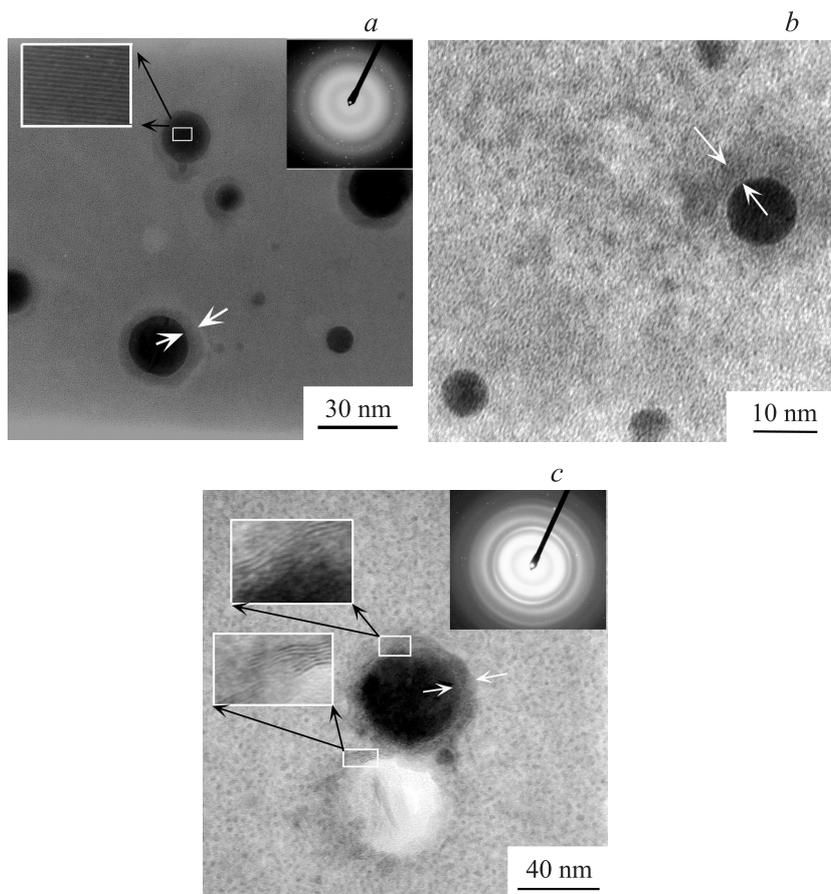
$\sim 1.5 \cdot 10^4$  m/s, соответственно. Видно, что экспериментальный СОРПИ-спектр для высокоскоростной компоненты достаточно хорошо описывался теоретической кривой, соответствующей модели „пленка  $WSe_x$ –подложка  $Si^+$ “. Однако в случае осаждения другой компоненты в спектре наблюдалось уширение линии  $W$  в область меньших энергий ионов (диапазон каналов 790–830). Предполагалось, что искажение линии  $W$  обусловлено осаждением наночастиц вольфрама, размеры которых превышали толщину пленки. Толщина пленки уменьшалась от 25 nm в области осаждения высокоскоростной компоненты до 5 nm в области осаждения низкоскоростной компоненты. Сопоставление интенсивности сигналов  $W$  от модельной пленки  $WSe_x$  и интенсивности экспериментального спектра показало, что если в скоростном интервале  $10^4$ – $2 \cdot 10^4$  m/s массовая доля наночастиц составляла  $\sim 3\%$ , то при скоростях менее  $5 \cdot 10^3$  m/s доля частиц могла возрастать до  $\sim 40\%$ . Следует отметить, что экспериментальный СОРПИ-спектр Se оказался ближе к теоретическому спектру, чем в случае с  $W$ . Это косвенно указывало на химический состав наночастиц, в котором доминировал вольфрам.

Анализ скоростного распределения атомов  $W$  и  $Se$  показал (рис. 2, *a, b*), что при разлете в вакууме основной поток атомов осаждался на подложке за время от 2 до  $10 \mu s$ . Наночастицы подлетали к подложке в интервале  $7$ – $20 \mu s$ . Влияние буферного газа на динамику лазерно-иницированного атомарного потока из мишени  $WSe_2$  оценивалось по математической модели [8]. Согласно расчетам, буферный газ давлением  $2$ – $5$  Pa оказывал слабое влияние на плотность атомарной компоненты потока, подлетающей к подложке вместе с наночастицами в период от  $7$  до  $15 \mu s$ . Лишь на более поздней стадии осаждения в буферном газе расчетная плотность атомарного потока возрастала более чем в 2 раза по сравнению с осаждением в вакууме. По данным исследования [10] при давлении аргона  $\geq 10$  Pa возможно образование ударной волны и сильное замедление атомарного потока (до  $2.5 \cdot 10^3$  m/s). В таких условиях нельзя исключать эффекта опережения атомарного потока основным потоком наночастиц.

Анализ структуры пленок, осажденных при  $20^\circ C$ , показал, что повышение давления аргона вызывало заметные изменения в аморфной матрице пленок, что проявлялось в появлении „пятнистого“ контраста и могло быть обусловлено изменением морфологии пленок (рис. 3, *a, b*). Однако заметных изменений в размере ядра наночастиц и толщины



**Рис. 2.** Расчетные потоки атомов селена (*a*) и вольфрама (*b*) на подложку при импульсном лазерном осаждении покрытий  $\text{WSe}_x$  в вакууме (*1*) и в аргоне при давлении газа 2 (*2*) и 5 Па (*3*).



**Рис. 3.** Планарные изображения ПЭМ и МД картины пленок  $WSe_x$  с наночастицами, полученных импульсным лазерным осаждением при  $20^\circ\text{C}$ : *a* — в вакууме, *b* — в аргоне при давлении 10 Па, *c* — в вакууме при  $250^\circ\text{C}$ . Светлыми стрелками указаны оболочки наночастиц. В прямоугольных вставках показаны увеличенные фрагменты ядра наночастицы (*a*) и ламинарной структуры  $WSe_2$  (*c*).

оболочки не было зафиксировано. Во всех случаях размер ядра наночастиц изменялся от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Ядро частиц имело кристаллическую структуру  $\beta$ -W, что регистрировалось на изображении высокого разрешения, полученного с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (вставка на рис. 3, *a*), и давало точечные рефлексы на микродифракционной (МД) картине. Оболочки наночастиц имели аморфную структуру и толщину до  $\sim 5$  nm. Во всех случаях присутствовали частицы с оболочкой и без оболочки, что, вероятно, зависело от времени осаждения наночастицы. Оболочка могла формироваться на упавшей на подложку частице в результате последующего осаждения на нее атомарного потока. Частицы, упавшие на подложку в конечной стадии осаждения пленки, вероятно, не успевали „обрастать“ оболочкой.

Осаждающиеся наночастицы W оказывали определенное влияние на структурообразование в окружающей их матрице. Справедливость этого утверждения подтверждается результатами структурного исследования пленок  $WSe_x$ , осажденных на нагретую подложку. На рис. 3, *c* показана относительно крупная наночастица диаметром  $\sim 40$  nm, которая сместилась в матрице при препарировании пленки. Видно, что ядро частицы окружено оболочкой толщиной  $\sim 8$  nm с ламинарной структурой, которой соответствовали чередующиеся светлые и темные линии на ПЭМ-изображении. При этом в матрице в окружении наночастицы также сформировалась ламинарная структура, которая сохранилась после смещения наночастицы, а базисные плоскости гексагональной решетки  $2H-WSe_2$  развернулись перпендикулярно поверхности пленки.

Таким образом, механизм образования инкапсулированных наночастиц при импульсном лазерном осаждении пленок  $WSe_x$ , вероятно, включает несколько стадий. При лазерной абляции мишени  $WSe_2$  формируются наночастицы W и плазменно-паровой поток, содержащий атомы W и Se. Вольфрамовые частицы падают на подложку и „обрастают“ оболочкой  $WSe_x$  в результате последующего осаждения лазерно-иницированного потока атомов W и Se. На стадии разлета от мишени до подложки оболочка практически не формируется. Изменение динамики лазерно-иницированного потока атомов за счет торможения газом не оказывает существенного влияния на эффективность нарастания оболочки в газовой фазе. Не выявлено и существенного влияния буферного газа на формирование оболочки на поверхности осажденной наночастицы. Возможно, это обусловлено комплексным влиянием газа

на ряд конкурирующих процессов. Рассеяние атомарного потока может способствовать его эффективному осаждению на частицу сферической формы, однако уменьшение энергетике падающего атомарного потока снижает эффективность вторичных процессов перераспыления пленки и поверхностной миграции атомов, которые могут играть важную роль в формировании оболочки. Повышение температуры подложки инициирует кристаллизацию в оболочке, которая протекает по традиционному для материалов ДПМ механизму. На границе с поверхностью ядра формируется базисно-ориентированная ламинарная структура. В такой рост захватываются и области матрицы, прилегающие к ядру наночастицы. Следует отметить, что механизм формирования металлического ядра при лазерной абляции мишеней ДПМ практически не изучен и требует дополнительного исследования.

## Список литературы

- [1] Polcar T, Cavaleiro A. // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 4037–4044.
- [2] Zhang X, Luster B, Church F, Muratore C, Voevodin A.A, Kohli P, Aouadi S, Talapatra S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2009. V. 1(3). P. 735–739.
- [3] Hu J.J, Zabinski J.S. // *Tribology Letters*. 2005. V. 18 (2). P. 173–180.
- [4] Sen R, Govindaraj A, Suenaga K, Suzuki S, Kataura H, Iijima S, Achiba Y. // *Chem. Phys. Lett*. 2001. V. 340. P. 242–248.
- [5] Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Gnedovets A.G., Romanov R.I. // *Surf. Coat. Technol*. 2012. V. 206. P. 5046–5054.
- [6] Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Celis J.P., Romanov R.I., Oshurko V.B. // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. P. 6467–6483.
- [7] Shtansky D.V., Lobova T.A., Fominski V.Yu., Kulinich S.A., Lyasotsky I.V., Petrzhhik M.I., Levashov E.A., Moore J.J. // *Surf. Coat. Technol*. 2004. V. 183. P. 328–336.
- [8] Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Неволин В.Н. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. В. 10. С. 120–128.
- [9] Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Gnedovets A.G., Romanov R.I. // *Appl. Surf. Sci*. 2012. V. 258. P. 7000–7007.
- [10] Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. В. 1. С. 118–124.