

## Исследования процессов образования наночастиц и фракталов на поверхности оксидированного алюминия при лазерном напылении тонких пленок меди сдвоенными лазерными импульсами

А. Р. Фадаиян, А. П. Зажогин

Исследована динамика образования наночастиц и фракталов на поверхности оксидированного алюминия при лазерном напылении тонких пленок меди сдвоенными лазерными импульсами. Показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процесс осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки). Показано, что судьба и размер частиц Cu, напыляемых на поверхность, существенно зависит от материала подложки.

**Ключевые слова:** наночастицы, фракталы, сдвоенные лазерные импульсы, лазерное напыление тонких пленок.

The article studies the formation dynamics of nanoparticles and fractals on the surface of oxidized aluminum on laser deposition of thin copper films by double laser pulses. It is shown that the using high-intensity double laser pulses enables to carry out laser deposition of thin films directly in the air with an acceptable lowering of the adverse surrounding-atmosphere effects (deceleration of the particles, embedding of atmospheric gases into the film) on the sputtering process. Besides, it is demonstrated that the fate and size of Cu particles deposited is considerably dependent on the material of a substrate.

**Keywords:** nanoparticles, fractals, double laser pulses, laser deposition of thin films.

### Введение

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. Импульсное лазерное напыление широко используется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке, настолько многофакторны, что не удается получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы. Так, в частности, методу импульсного лазерного напыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель (0,1–1 мкм) при абляции мишеней [1]. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядного и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму второго лазерного импульса. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы, направляемой на подложку.

Абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры. Это делается, прежде всего, чтобы избежать торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, а также с целью жесткого контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой и давлением, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы. Заметим, что с технологической точки зрения отказ от вакуумного оборудования представляется весьма

желательным, поскольку позволяет не только упростить и удешевить процесс, но и существенно расширяет возможности нанесения покрытий на изделия большого размера и/или сложной геометрии.

### Основная часть

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) используется коллинеарная, или коаксиальная, конфигурация совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее распространена, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных импульсов при проведении анализа на месте и в оперативном режиме [3]. Первый импульс обеспечивает лазерную искровую плазму (ЛИП), которая фактически эквивалентна искре при моноимпульсной ЛАЭС, со сравнимым абляционным факелом, составом, температурой, сравнимой плотностью электронов и скоростью затухания. Второй импульс, который обычно следует после некоторого времени задержки  $t_d$  (вплоть до 100 мкс), вызывает абляцию дополнительного материала и порождает двухимпульсную ЛИП с совершенно иными физическими свойствами.

Так как быстро нагревающийся твердотельный, жидкий или газообразный образец околофокального объема расширяется со скоростью, в несколько раз превышающей скорость звука, он выталкивает вперед окружающую атмосферу. До того как плазма остынет и диффузия окружающей атмосферы сможет диффундировать в объем, находящийся под воздействием ударной волны, этот почти мгновенный нагрев и расширение предположительно оставляют за собой область с весьма повышенной температурой, несколько повышенным давлением и сильно сниженной плотностью атмосферного окружения.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс).

Динамика напыления на поверхность стекла и оксидированной алюминиевой пластинки приповерхностной плазмой исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии серии сдвоенных лазерных импульсов на мишени из чистой меди и латуни ЛС 59, установленных под углом 30 градусов к падающему излучению и подложке. Энергия каждого импульса излучения  $\approx 55$  мДж, а временной интервал между импульсами – 10 мкс.

При напылении меди 750 сдвоенными лазерными импульсами на поверхность оксидированного алюминия, которая находилась на расстоянии 2,5 и 5 мм от мишени, на поверхности напылялась чистая пленка, без видимых в микроскоп МИИ-4 следов частиц (см. рис. 1, расстояние 2,5 мм).

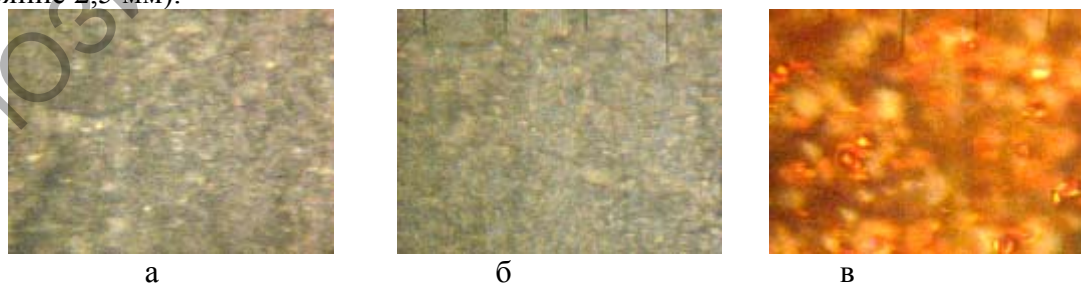


Рисунок 1 – Фотографии подложки из оксидированного алюминия (а) и напыленных на нее (б) и матовое стекло (в) пленок меди

На рис. 2 приведены изменения интенсивности линий Cu I 324.769 нм, Cu I 327.387 нм в спектрах. Линии меди остаются интенсивными (см. рис. 2) и после механической очистки поверхности алюминия ватой, а потом и растворителем Р 646.

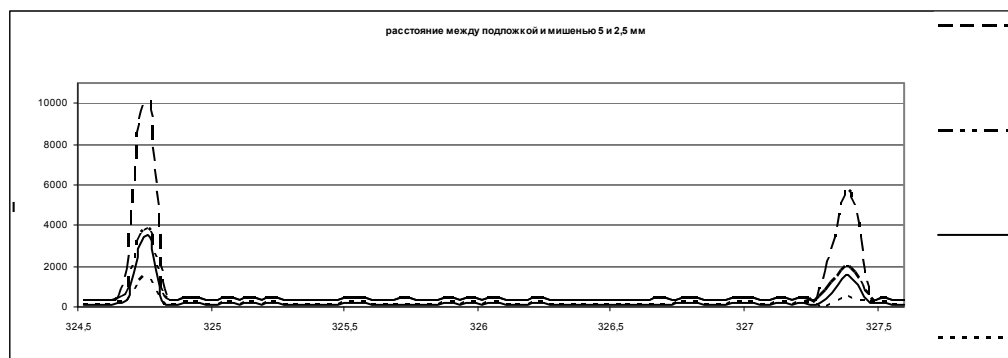


Рисунок 2 – Интенсивности линий меди Cu I 324,754 нм и Cu I 327,396 нм: 1 и 2 – после механической очистки поверхности алюминия ватой; 3 и 4 – после мокрой очистки растворителем

Из спектров, приведенных на рис. 2, видно, что при увеличении расстояния между мишенью и подложкой в 2 раза, интенсивность линий меди падает от 2,5 до 3 раз. Это свидетельствует о том, что плазменный факел сохраняет геометрическое подобие, т.е. с увеличением расстояния в 2 раза площадь пятна напыления увеличивается примерно в 4 раза. О механической прочности напыленных на алюминий пленок свидетельствует и то, что и после механической обработки поверхности ватой или ватой с растворителем интенсивность линий меди остается на высоком уровне, в отличие от пленок на стекле.

Следует отметить, что при высоком фоновом давлении окружающего газа возможен процесс напыления пленок и за счет обратного осаждения. При этом скорость обратного осаждения, согласно [4; 5], становится сравнимой со скоростью традиционного осаждения пленок при расположении подложки перед мишенью. В этой же работе отмечается, что пленки получаются более высокого качества. Можно ожидать, что процесс напыления с помощью двоянных лазерных импульсов будет более эффективен, чем одноимпульсный.

Для исследования процессов и закономерностей напыления пленок на меньших расстояниях (порядка 0–2 мм), а также процессов напыления пленок за счет обратного осаждения использовался следующий вариант эксперимента: оксидированная алюминиевая пластинка (подложка) находилась перед мишенью (латунным сплавом типа ЛС 59), причем подложка и мишень жестко зафиксированы друг относительно друга.

Проведенные предварительные экспериментальные исследования показали, что в среднем для пробивки отверстия в алюминиевой пластинке необходимо 100 импульсов. Остальные 50 импульсов образуют латунную плазму. Плазма латуни напыляла покрытие как внутри кратера (традиционное напыление), так и на поверхности пластинки вокруг отверстия (за счет обратного потока частиц). При пробивке отверстий в оксидированной алюминиевой пластинке образовывались борта кратеров, состоящие из алюминия и частиц мишени, высотой 144 мкм и диаметром кратера 265 мкм.

Для определения наличия или отсутствия вещества мишени на поверхности пластинки на расстоянии 3 мм до площади, в которой напыляли латунь, исследовали спектры при воздействии излучением двоянных лазерных импульсов в одной точке (3 серии по 4 импульса). На рис. 3 приведены изменения интенсивности линий Cu I 324,754 нм, Cu I 327,396 нм и Zn I 334,521 нм в спектрах, полученных при анализе состава пленок в отверстиях и вне отверстий.

Установлено, что при первых 4 импульсах интенсивности линий Cu I 324,769 нм, Cu I 327,387 нм равны 2300 и 600, при вторых 4 импульсах – 630 и 180, при третьих 4 импульсах – 320 и 77.

На поверхности вокруг отверстий интенсивность линий Cu I 324,769 нм, Cu I 327,387 нм в 2,5 раза больше, чем на поверхности между отверстиями пластинки, а линия Zn I 334,521 нм – в 3,5 раза. На внутренней поверхности отверстий интенсивность линий Cu I 324,769 нм, Cu I 327,387 нм в 2 раза больше, чем на поверхности между отверстиями пластинки, а линия Zn I 334,521 нм – в 4 раза. На внутренней поверхности отверстий интенсивность линий Cu I 324,769 нм, Cu I 327,387 нм в 1,5 раза меньше, чем на поверхности борта кратера, а линия Zn I 334,521 нм по интенсивности почти одинакова. Это указывает на то,

что при высокой температуре плазмы и воздействии ударной волны образуются борты из алюминия, меди и цинка, в то время как в отдалении от отверстия соотношение между концентрациями меди и цинка увеличивается.

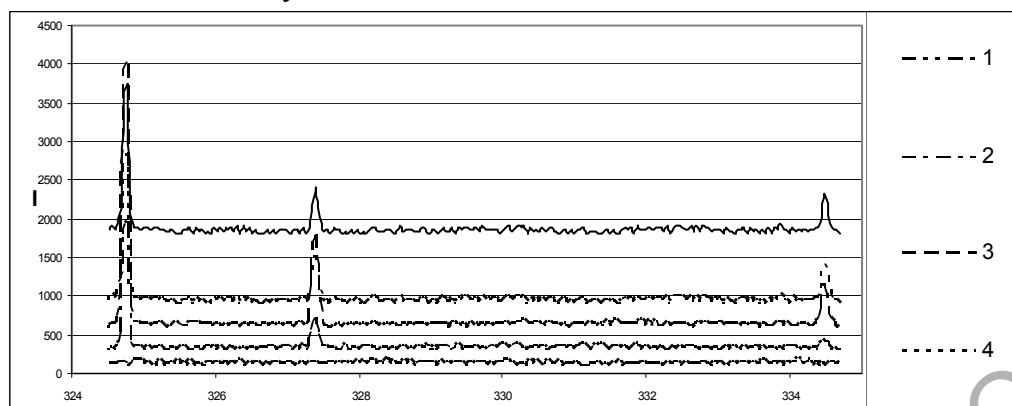


Рисунок 3 – Интенсивности спектральных линий Cu I 324.754 нм, Cu I 327.396 нм, Zn I 334.521 нм на поверхностях: 1 – чистая поверхность пластинки оксидированного алюминия (I+100); 2 – поверхность между отверстиями пластинки алюминия; 3 – поверхность борта кратера отверстия пластинки алюминия; 4 – покрытие внутри отверстия пластинки алюминия; 5 – покрытие внутри отверстия пластинки алюминия при расфокусировке излучения плюс 3 мм

### Заключение

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процесс осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки). Показано, что судьба и размер частиц Cu, напыляемых на поверхность, существенно зависит от материала подложки.

Усиление при двухимпульсной ЛАЭС может позволить этому методу реализоваться как средству быстрого дистанционного многокомпонентного прямого анализа на месте напыления. Лучшее понимание источников двухимпульсного усиления поможет определить среду и анализы, при которых можно ожидать усиленную эмиссию и расширенные пределы обнаружения. В целом, положительные результаты экспериментов следует рассматривать в качестве основы для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса безвакуумного лазерного напыления и оптимизации технологических параметров. Возможно также существенное расширение круга осаждаемых покрытий.

### Литература

- 1 Жерихин, А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники / А.Н. Жерихин // Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
- 2 Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск, 1990.
- 3 Scaffidi, J. Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS // J. Scaffidi, S.M. Angel, D.A. Cremers. – Chem, 2006. – № 1. – P. 25.
- 4 Каск, Н.Е. Фрактальные структуры в лазерном факеле / Н.Е. Каск, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 1. – С. 57–68.
- 5 Каск, Н.Е. Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении / Н.Е. Каск, Е.Г. Лексина, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров, Д.Б. Чопорняк // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 5. – С. 437–442.

УДК 537.9

## Оптимизация процессов лазерной резки алмазов на основании результатов математического моделирования

А. А. ХМЫЛЬ<sup>1</sup>, А. Н. КУПО<sup>2</sup>, А. Е. ШЕРШНЕВ<sup>2</sup>

На основании модели движущегося теплового источника предложены оптимальные технологические параметры лазерной резки алмазов. Установлены значения плотности мощности теплового источника и скорости его движения по поверхности, согласующиеся с экспериментом.

**Ключевые слова:** лазерная размерная обработка, лазерная резка алмазов, математическое моделирование, температурное поле.

Based on the model of a moving heat source there are suggested optimal technological parameters of diamond laser cutting. There are set the values of power density of a heat source and the speed of its movement on the surface in agreement with the experiment.

**Keywords:** laser bargaining processing, diamond laser cutting, mathematical modelling, temperature field.

### Введение

Лазерная размерная обработка алмазного сырья включает в себя операции лазерной резки по прямолинейному контуру (распиловка) и резки по заданному контуру (обточка). Лазерная обточка позволяет получать алмазную заготовку под любые заданные формы. Использование автоматизированной лазерной обработки в сочетании с компьютерной оптимизацией формы и размеров обрабатываемого контура открывает реальную перспективу существенного повышения эффективности обработки ювелирных алмазов и экономии сырья [1].

Эффективность лазерного нагрева зависит не только от параметров воздействующего излучения, но также от свойств обрабатываемого материала, который должен обладать достаточной поглощательной способностью для излучения данной длины волны. На практике данная проблема часто решается путем покрытия поверхности алмаза слоем вещества с низкой теплопроводностью и большим коэффициентом поглощения. Лазерное излучение выделяется в тонком слое покрытия, затем тепло от покрытия по механизму теплопроводности передается алмазу. Использование покрытия необходимо только на начальном этапе. В дальнейшем на поверхности алмаза в процессе воздействия лазерных импульсов формируется графитсодержащая пленка, которая поглощает энергию лазерного излучения и служит источником тепла для кристалла алмаза.

Повысить эффективность лазерной резки возможно, выбрав параметры лазерного излучения таким образом, чтобы обеспечивалась графитизация поверхности не только в слое материала, непосредственно следующем за подвергаемым лазерному воздействию, но и на «соседней дорожке» сканирования. В этом случае представляется возможным избежать лишних «проходов», тем самым существенно сэкономить время обработки. Прогнозирование оптимальных параметров технологического процесса может быть реализовано методом математического моделирования.

### Моделирование

Как уже было указано, для оптимизации процессов лазерной обработки алмазов первостепенную роль играет информация о температурных полях, формируемых в обрабатываемых лучом лазера образцах.

Знание температурного поля, формируемого в алмазе при воздействии излучения лазера, позволяет определить критические плотности потока, требуемые для достижения за данный промежуток времени в некоторой точке поверхности или объема материала критиче-