

УДК 621.357.7

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

канд. техн. наук, доц. **Н.Н. ФЕДОСЕНКО, Н.И. САЯН, Д.Л. ГОРБАЧЕВ**
(Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины)

Рассмотрены особенности лазерного напыления защитных покрытий на основе тугоплавких оксидов. Показано, что применение лазерного излучения для осуществления процессов лазерно-стимулированного формирования защитных покрытий из тугоплавких оксидов является перспективной технологической задачей.

Механизм и кинетика сверхбыстрой кристаллизации тонких плёнок из лазерной плазмы до настоящего времени остаются наименее изученными вопросами в проблеме получения тонких плёнок с помощью импульсного лазерного напыления.

Целью работы явилось изучение особенностей лазерного напыления и обработки защитных покрытий на основе тугоплавких оксидов. Для исследований использовался спектроскопический метод определения сорбционной способности и пористости плёнок Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_3 получаемых лазерным испарением в вакуумной камере установки УВН-73П-2. В основу расчёта n и k предложена теоретическая модель, учитывающая многократное отражение от границ плёнки. Для численных расчётов создана программа для ЭВМ, решающая обратную задачу определения пористости тонких плёнок на основе экспериментально найденных значений T и R . В ходе исследований определены оптимальные значения технологических параметров лазерной обработки, позволяющие формировать плотноупакованные структуры плёнок тугоплавких оксидов, а также производить стабилизацию оптических характеристик и значительное снижение пористости покрытий.

Основные концепции образования быстросконденсируемых слоёв, получаемых методом лазерного напыления, описаны в [1]. Наиболее популярная из них цепная реакция кристаллизации - при объединении атомов в кристалл выделяется энергия связи, что приводит к возникновению тепловой цепи. Необходимая энергия активации переносится последним звеном, причём траектория цепи соответствует форме кристалла, а реальная длина цепи ограничена обрывами на дефектах решётки. Другая модель - механизм беззародышевого роста - вытекает из классических представлений об условиях образования зародышей. Эти условия выполняются только в случае достаточно малых скоростей конденсации $V_K < V_{K^*}$, пока поверхностная диффузия «успевает следить» за конденсацией.

Следует отметить, что само понятие «зародыш» связано с устойчивой группировкой атомов, противопоставляемой неустойчивым подвижным адсорбированным атомам. В случае когда критическим зародышем становится отдельный атом, рост плёнки осуществляется путём присоединения атомов к поверхности подложки непосредственно из паровой фазы. Такой механизм был предложен в [2] применительно к быстрому ($V_K \approx 10^4$ Å/с) осаждению германия и впоследствии получил дальнейшее развитие.

В [3] в качестве основы модели сверхбыстрой конденсации рассматривается зародышеобразование за счёт поверхностной диффузии, которая активируется интенсивным тепловыделением при быстром осаждении. В [4] факт получения сплошных сверхтонких плёнок при лазерном испарении связывается с высокой скоростью образования зародышей, а в [5] причина этого явления объясняется тем, что «быстрое поступление конденсата и снижение температуры ориентированного роста позволяет обеспечить скорость образования зародышей, превышающую скорость их диффузного «рассасывания».

Представляет интерес попытка выделить основные механизмы формирования лазерных конденсатов, определить их взаимосвязь и влияние на структуру получаемых плёнок предпринята в [2]. Приведённая в этой работе диаграмма представлена на рис. 1. На ней отмечены основные механизмы: зародышевый ($V_K < V_{K^*}(T_s)$), беззародышевый ($d_i \geq V_{K^*}(T_s) \tau_K$), релаксационный ($f < 1/\tau_{rel}(d_i, T_s)$), кристаллизации с образованием неравновесных состояний ($\tau_{rel} \approx \infty$),

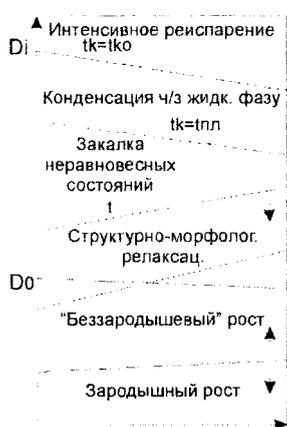


Рис. 1. Основные механизмы формирования лазерных конденсатов

кристаллизация с сильным перегревом, через расплав или близкое к нему состояние ($T_K = T_s + \Delta T(d_i, q) \approx T_{nl}$), концентрация с интенсивным реиспарением ($T_K \gg T_{nl}$).

Зародышевый механизм роста плёнок реализуется при малых толщинах слоя, наносимого за один импульс, $d_i \ll d_0$. В этих условиях, как отмечалось ранее, параметром является средняя скорость $\langle V_x \rangle = d_i f$, которую следует сопоставлять с V_K .

Релаксационный механизм формирования лазерных конденсатов связан с прерывистым (частотным) характером осаждения, когда после быстрого нанесения на подложку очередной порции пара осадок в течение времени порядка $1/f$ предоставлен самому себе.

При этом могут происходить следующие процессы:

1) поверхностная диффузия, которая затрагивает слой толщины порядка d_0 и потому существенна при нанесении плёнок малыми дозами, когда $d_i \leq d_0$;

2) морфологическая релаксация типа «сплошной слой дискретный слой», которая развивается в достаточно толстых осадках при $d_i \gg d_0$ на несмачиваемой или плохо смачиваемой поверхностях;

3) структурная релаксация типа «аморфный слой – поликристаллический слой», являющаяся разновидностью процессов рекристаллизации и старения.

Релаксационные процессы, особенно типа 1 и 2, ограничены в координатах d_0 определённой областью T_s , вне которой образуются неравновесные с точки зрения медленной релаксации слои. Эти процессы могут быть существенно замедлены нанесением на подложку очередной порции пара, поэтому граница указанной области зависит от частоты импульсов оптического квантового генератора. С другой стороны, закалка неравновесных неупорядоченных состояний определяется достигнутой в процессе импульсного осаждения температурной конденсации T_K и скорости охлаждения.

Плёнки тугоплавких окислов Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , широко применяемые в микроэлектронике, радио- и космической технике, а также медицине в качестве защитных и изолирующих слоёв, получены на серийной вакуумной установке электронно-лучевого испарения УВН-73П-2, оснащенной мощными технологически лазерами непрерывного и импульсного режима генерации ГОС-1001, ГОС -301, ИЛГН-709, ЛГН-701.

В работе исследовались пленки, полученные на лазере ЛГН-701 непрерывного действия выходной мощностью до 40 Вт ($\lambda = 10,6$ мкм). Напыление проводили в среде осушенного кислорода при парциальном давлении $5 \cdot 10^{-4}$ торр. Скорость осаждения – 15 Å/с. Толщина наносимых слоёв от 320 нм до 1 мкм. В процессе конденсации покрытия подвергались лазерному отжигу с помощью импульсного лазера ГОС-301 ($\lambda = 1,06$ мкм, номинальная энергия в импульсе 300 Дж, длительность импульса $0,8 \cdot 10^{-3}$ с). Плотность мощности лазерного излучения на поверхности обрабатываемых плёнок $3 \cdot 10^3 \dots 7 \cdot 10^5$ Вт/см², частота следования импульсов 1...30 Гц.

Подложками для напыления служили полированные поверхности кварца марки КИ, КУ, а также свежие сколы кристаллов NaCl, KBr. Испытания покрытий проводили согласно ГОСТ 20.57.406-81.

Для расчёта пористости плёнок на воздухе использовали спектроскопический метод определения сорбционной способности и пористости плёнок твёрдых веществ [6]. В методе использовано соотношение Лоренц-Лоренца, применяемое для определения двухкомпонентной смеси «скелет» плёнки – вода в порах.

Метод основан на исследовании инфракрасных спектров поглощения веществ, сорбированных плёнкой. В качестве адсорбата использовалась вода. Для определения влагосодержания плёнки удобно воспользоваться характерной полосой поглощения воды с максимумом в окрестности 3350 см^{-1} . Влагосодержание можно рассчитать по формуле Лоренц-Лоренца [6]:

$$\frac{\bar{n}_{nl}^2 - 1}{n_{nl}^2 + 2} = \frac{n_g^2 - 1}{n_g^2 + 2} (1 - U) + \frac{\bar{n}_{H_2O}^2 - 1}{n_{H_2O}^2 + 2} U, \quad (1)$$

где n_g – показатель преломления вещества плёнки; U – влагоосаждение (отношение объёма пор, заполненных водой, к объёму всей плёнки); $\bar{n}_{H_2O} = n_{H_2O} + ik_{H_2O}$ – показатель преломления воды (для максимума 3350 см^{-1} , $\bar{n}_{350} = 1,27 \dots 10,306$).

Величина k_{nl} зависит от n , поэтому, определив экспериментально k_{nl} в области поглощения адсорбата и показатель преломления плёнки, можно по формуле Лоренц-Лоренца определить относительное содержание адсорбата в плёнке.

Показатель преломления n и коэффициент k нами определялись по ИК-спектрам пропускания и отражения плёнки в полосе 2,7...3,2 мкм. Расчёт оптических постоянных n и k по измеренным значениям T и R представляет собой решение громоздких трансцендентных уравнений [7].

В основу расчёта n и k нами положена теоретическая модель, учитывающая многократное отражение от границ плёнки.

Учёт многократного отражения от системы плёнка – подложка даёт следующие значения для коэффициентов отражения и пропускания:

$$R = R_1 + (1 - R_1)^2 R_2 R^{-2k} + (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 R_3 e^{-2k} + (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^4 R_1 R_3^2 e^{-4k} + (1 + R_1)^2 (1 - R_2)^2 R_2 R_3 e^{-2k}; \quad (2)$$

$$T = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)e^{-k} \left[1 + R_1 R_2 e^{-k} + R_1 R_3 + (1 - R_2)^2 (1 - R_3) R_1 R_3 e^{-2k} \right], \quad (3)$$

где n и k оптические постоянные исследуемого слоя; $\gamma = \frac{4\pi n}{\lambda}$ (t и λ – соответственно толщина и длина волны падающего излучения); R_1 - коэффициент отражения на границе воздух - плёнка; R_2 - коэффициент отражения на границе плёнка - подложка; R_3 - коэффициент отражения на границе подложка - воздух.

Для численных расчётов создана программа на языке ПАСКАЛЬ для персональных ЭВМ, совместимых с IBM/AT-XT, работающая под управлением операционной системы MS-DOS версии 3.30 и выше. Программа решает обратную задачу определения пористости тонких плёнок на основе экспериментально найденных значений T и R . Спектры пропускания и отражения исследуемых плёнок регистрировались на спектрофотометре «Spekord M-40». Исходными экспериментальными параметрами являются коэффициенты TnR плёнки в области поглощения воды ($\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$). Погрешность пористости и влагосодержания определяется погрешностью измерения исходных спектроскопических параметров и составляет примерно 7 %.

Инфракрасные спектры пропускания и отражения приведены на рис. 2, 3, 4.

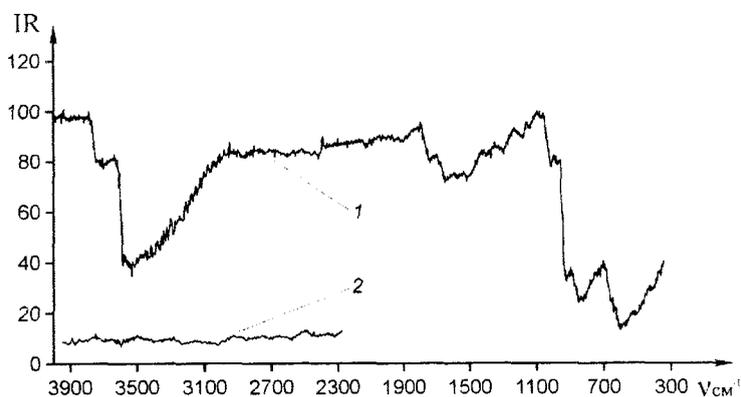


Рис. 2. Инфракрасные спектры отражения и пропускания плёнок Al_2O_3 при лазерном напылении
1 – ИК-спектр пропускания плёнки Al_2O_3 ; 2 – ИК-спектр отражения; $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ торр;

$W = 7 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$; $f = 30 \text{ Гц}$; $\tau_n = 2,5 \text{ мс}$; толщина пленки 0,8 мкм

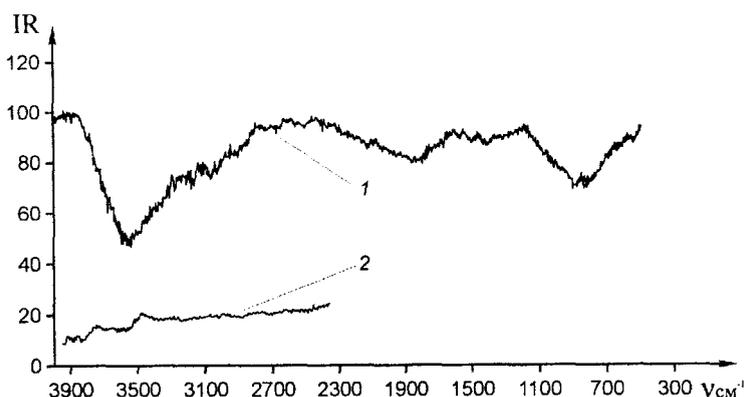


Рис. 3. ИК-спектры отражения и пропускания плёнок HfO_2 при лазерном напылении:
1 – ИК-спектр пропускания плёнки HfO_2 ; 2 – ИК-спектр отражения; $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ торр;

$W = 5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$; $f = 30 \text{ Гц}$; $\tau_n = 4 \text{ мс}$; толщина пленки 0,870 мкм

Отмечено значительное снижение (практически полное исчезновение) полос поглощения воды, что характеризует образование плотноупакованных структур пленок Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , подверженных лазерной обработке в процессе конденсации.

Значение технологических параметров лазерной обработки, влагосодержания и оптических постоянных полученных защитных покрытий на основе тугоплавких оксидов приведены в таблице.

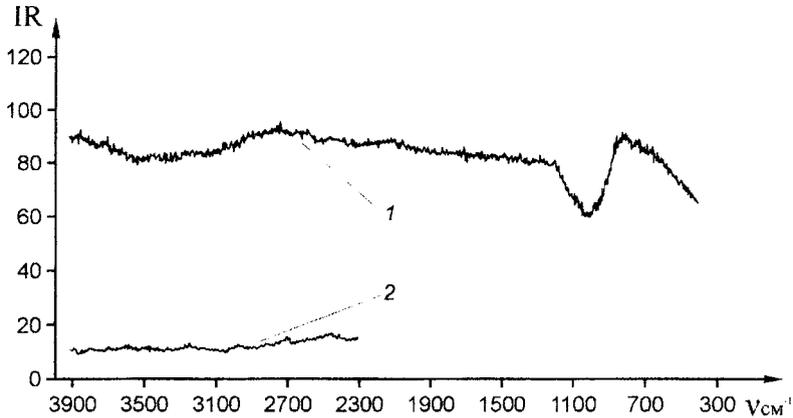


Рис. 4. ИК-спектры отражения и пропускания плёнок ZrO_2 при лазерном напылении: 1 – ИК-спектр пропускания плёнки ZrO_2 ; 2 – ИК-спектр отражения; $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ торр; $W = 3 \cdot 10^4$ Вт/см²; $f = 30$ Гц; $\tau_{л} = 2,5$ мс; толщина пленки 0,850 мкм

Параметры лазерной обработки и основные характеристики покрытий

| Вещество плёнки | $T_{подл},$ °С | $\tau_{импульса},$ мкс | Частота следов. импульсов, Гц | Плотность мощности лазерной обработки, Вт/см ² , $3 \cdot 10^3 \dots 7 \cdot 10^5$ | | |
|-----------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|---|-------|---------------------|
| | | | | Оптические постоянные | | Влаго-содержание, U |
| | | | | n | k | |
| Al_2O_3 | 20 | 0,8; 2,5; 4 | 1...35 | 1,60 | 0,215 | 0,031 |
| | 220 | 700 | | 1,57 | 0,124 | 0,028 |
| ZrO_2 | 20 | 0,8; 2,5; 4 | 1...35 | 2,31 | 0,081 | 0,012 |
| | 250 | 700 | | 2,28 | 0,074 | 0,009 |
| HfO_2 | 20 | 0,8; 2,5; 4 | 1...35 | 2,31 | 0,110 | 0,039 |
| | 250 | 700 | | 2,25 | 0,082 | 0,021 |

Таким образом, применение лазерного излучения для осуществления процессов лазерно-стимулированного формирования защитных покрытий из тугоплавких оксидов является перспективной технологической задачей. Формирование плотноупакованных структур пленок тугоплавких оксидов, стабилизация оптических характеристик и значительное снижение пористости покрытий позволяет применять их в качестве высокоэффективных защитных покрытий в медицинской технике, электронном приборостроении, лазерной технике и других областях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. - М.: Металлургия, 1972.
2. Опачко И.И., Запесочный И.П., Лукша О.П. Структура и физические свойства тонких пленок. - Ужгород, 1977.
3. Петросян В.И., Дагма Э.И.: В кн. // Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок. - Новосибирск, 1972.
4. Технология тонких пленок: Справочник. - М.: Мир, 1977.
5. Действие излучения большой мощности на металлы / С.И. Анисимов, А.Я. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко / Под ред. А.М. Бонч-Бруевича и М.А. Ельашевича. - М.: Наука, 1970. - 272 с.
6. Влияние сорбированной воды на оптические характеристики одиночных слоев и многослойных интерференционных систем / А.Ф. Первеев, Г.А. Муранова, В.М. Золотарев, П.П. Егоров // Оптика и спектроскопия. - 1972. -Т. 32, Вып. 3. - С. 607 - 612.
7. Костюк В.П. Одновременное определение оптических постоянных и толщины тонких пленок по результатам спектрофотометрических измерений // Журнал прикладной спектроскопии. - Т. 48, № 1. - С. 91-95.