16

Наносекундное воздействие интенсивного лазерного излучения на тонкие плёнки TiAIN

© Г.Д. Ивлев¹, В.А. Зайков¹, И.М. Климович¹, Ф.Ф. Комаров², О.Р. Людчик¹

 ¹ Белорусский государственный университет,
 220030 Минск, Беларусь
 ² Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,
 220045 Минск, Беларусь

e-mail: ivlev_gennadii@mail.ru

Поступила в редакцию 20.08. 2019 г. В окончательной редакции 20.08.2019 г. Принята к публикации 09.09.2019 г.

Измерены спектральные зависимости ($\lambda = 0.35 - 1.0 \,\mu$ m) коэффициентов пропускания и отражательной способности *R* тонких плёнок бинарного нитрида TiAlN, осаждённых методом магнетронного распыления мишени на стеклянные подложки и на пластины Si. Плёнки TiAlN/Si толщиной 0.5 μ m подвергались воздействию одиночных наносекундных (70 ns) импульсов излучения рубинового лазера с целью исследования влияния лазерно-индуцированных в TiAlN теплофизических процессов на динамику *R*(*t*) на длинах волн зондирующего излучения $\lambda_1 = 0.53$ и $\lambda_2 = 1.06 \,\mu$ m и на состояние зон лазерного облучения, которое изучалось методами оптической и растровой электронной микроскопии. Наблюдаемое в эксперименте, связанное с импульсным нагревом плёнки, динамическое изменение *R* — возрастание на λ_1 и уменьшение на λ_2 , усиливается по мере повышения плотности энергии облучения *W* с приближением к порогу лазерной абляции нитрида ~ 1 J/cm². Лазерно-индуцированные теплофизические процессы, происходящие при $W = 0.6 - 0.9 \,\text{J/cm}^2$, приводят к специфической модификации слоя TiAlN с образованием сетки трещин из-за возникающих во время действия лазерного импульса термических напряжений. Повышение *W* приводит к образованию более развитой сетчатой/ячеистой структуры плёнки, характеризующейся меньшим средним размером ячеек.

Ключевые слова: тонкие пленки, бинарный нитрид, лазерное облучение.

DOI: 10.21883/OS.2020.01.48852.253-19

Введение

Бинарный нитрид TiAlN известен как материал защитных покрытий [1] и коррозионно- и износостойких упрочняющих слоёв, формируемых в технологии производства режущих инструментов [2,3]. Этот материал обладает также высокой радиационной стойкостью [4]. Исследование воздействия интенсивного импульсного лазерного излучения (ЛИ) на тонкие слои/плёнки TiAlN позволяет выяснить особенности трансформации состояния данного материала при высокотемпературном кратковременном нагреве и получить научную информацию о поведении его в экстремальных термодинамических условиях. В работах [5-10], связанных с импульсным лазерным облучением/отжигом (ИЛО) слоёв TiN и TiAlN с целью выяснения эффектов ИЛО, исследуемые материалы модифицировались в разнообразных режимах воздействия ЛИ, различающихся по длительности импульсов τ_{lp} (от фемто- до миллисекундных значений), длине волны λ_{lp} , плотности энергии W в лазерном пятне и кратности облучения.

Отмечается [7], что в процессах модификации тонких плёнок наносекундными лазерными импульсами более выражены термические эффекты в сравнении с пикои фемтосекундными режимами ИЛО. В наносекундных режимах ИЛО, в частности, исследовалось поведение композиционных покрытий из чередующихся тонких слоёв TiAlN/TiN [8] в условиях воздействия излучения CO_2 -лазера ($\lambda_{lp} = 10.6 \,\mu$ m, $\tau_{lp} = 100 \,$ ns) и покрытий из нитридных соединений TiAlN, TiCN и TiN [9]. В работе [9] проведено сравнительное исследование устойчивости/деградации указанных нитридов в связи с термоударом, инициируемым импульсным нагревом лазерным УФ излучением ($\lambda_{lp} = 213 \,$ nm) длительностью менее 6 ns, при превышении величиной W порога абляции W_a тестируемого материала.

В данной работе изучались эффекты взаимодействия наносекундного излучения рубинового лазера $(\lambda_{lp} = 694 \text{ nm})$ с тонкими плёнками TiAlN при $W \leq W_a$, сформированными на кремниевых подложках методом магнетронного напыления. Исследование проводилось на основе применения новой совокупности методов эксперимента, включающей наряду с оптической и растровой электронной микроскопией (РЭМ) оптическую диагностику процессов ИЛО на двух длинах волн зондирующего излучения (ЗИ) путём детектирования потоков ЗИ, отражённого от модифицируемой области образцов TiAlN/Si.

Эксперимент

В технологии приготовления образцов непосредственно перед напылением плёнок TiAlN производилась ионная (Ar⁺) очистка подложек Si(100) в течение 5 min при давлении аргона в источнике ионов $6.0 \cdot 10^{-2}$ Pa, токе и напряжении разряда 20 mA и 2.4 kV соответственно. Формирование плёнок разной толщины $d = 0.2 \,\mu m (d_1)$ и $0.5 \,\mu m (d_2)$ проводили магнетронным распылением мозаичной мишени (содержащей в титановой основе цилиндрические вставки из алюминия) в аргон-азотной атмосфере при давлении газовой смеси $7.0 \cdot 10^{-2}$ Pa, температуре подложки 220°C, расстоянии мишеньподложка ~ 8 cm и мощности разряда, задаваемой в диапазоне 400–600 W; время напыления 10 min (d_2) и 3 min 30 s (d_1) .

Элементный состав получаемых слоёв TiAlN/Si(100) (измерялось на подложках из спектрально чистого углерода), измеренный методом резерфордовского обратного рассеяния ионов He⁺ с энергией 1.4 MeV, энергетическое разрешение детектора 15 keV (установка AN-2500 HVEE), характеризуется атомарным содержанием титана — 34.69 at.%, алюминия — 31.61, азота — 33.69 и кислорода — 0.01 at.%. Также проводилось напыление аналогичных плёнок на подложки из стекла для тестирования оптических свойств TiAlN в видимой и ближней ИК областях спектра на спектрофотометре S-100.

Исследование эффектов ИЛО приготовленных образцов TiAlN/Si проводилось в экспериментальных условиях [11,12] с применением рубинового лазера, работавшего в режиме генерации одиночных импульсов излучения, длительность которых τ_{lp} составляла около 70 ns по уровню 0.5.

Согласно схеме экспериментальной установки [12] в центральную область зоны ИЛО (диаметр 4 mm) направлялся сфокусированный в пятно ~1 mm пучок ЗИ *p*-поляризации (угол падения 40°), содержащий аксиально совмещённые потоки излучения с $\lambda_1 = 0.53$ и $\lambda_2 = 1.06 \,\mu$ m. Отражённые от образца потоки ЗИ с той и другой длинами волн пространственно разделялись светоделительным элементом и воспринимались фотоэлектронными умножителями ЭЛУ-ФТС (λ_1) и ЭЛУ-ФТК (λ_2), сигналы с которых подавались на входы двухканального цифрового осциллографа B-424.

Плотность энергии облучения W системы TiAlN/Si варьировалась ослабляющими нейтральными фильтрами в интервале 0.2–1.6 J/cm² при неравномерности распределения W, воспроизводимой от импульса к импульсу с отклонением около $\pm 5-10\%$ от средней плотности энергии по пятну. Состояние областей ИЛО изучалось визуально и под микроскопом. Для исследования микроструктуры исходных и лазерно-модифицированных слоёв TiAlN/Si применялся растровый электронный микроскоп Hitachi S-4800.

Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания (T_{d1}, T_{d2}) и отражения (R_{d1}, R_{d2}) тонких плёнок TiAlN на стеклянных подложках.

Результаты и обсуждение

Согласно данным оптических измерений, выполненных на тестовых образцах TiAlN/стекло (покровное натриево-кальциевое стекло) в интервале длин волн $0.35-1.0\,\mu$ m (рис. 1), максимальный по спектру коэффициент пропускания $T_{d1}(\lambda)$ плёнки нитрида толщиной d_1 составляет немногим более 4% на $\lambda = 0.45-0.48\,\mu$ m. Плёнка большей толщины ($d_2 = 0.5\,\mu$ m) практически не пропускает излучение видимой и ближней инфракрасной областей спектра ($T_{d2} \leq 10^{-4}$ %). Спектральные зависимости отражательной способности образцов с частично прозрачной $R_{d1}(\lambda)$ и оптически плотной $R_{d2}(\lambda)$ плёнками TiAlN не совпадают.

Зависимость $R_{d2}(\lambda)$, в равной мере относящаяся к основному объекту исследования — системе TiAlN/Si $(d = d_2)$, определяется оптическими параметрами (комплексным показателем преломления в функции длины волны) собственно материала плёнки, характеризующегося величинами отражательной способности 28 (λ_{lp}), 16 (λ_1) и 40% (λ_2). Коэффициент пропускания $T_{d1}(\lambda)$ на этих длинах волн равен 2.05, 3.74 и 0.032% соответственно. Используя эти данные, оценили десятичный показатель поглощения излучения в слое нитрида $\alpha(\lambda)$. Он составляет порядка $10^5\,{
m cm^{-1}}$ на λ_{lp} и λ_1 и $\sim 2\cdot 10^5\,{
m cm^{-1}}$ на λ_2 . Из оценок величины α ($\lambda = \lambda_{lp}$) следует, что в условиях ИЛО плёнки TiAlN/Si $(d = d_2)$ глубина α^{-1} проникновения в неё лазерного излучения — глубина десятикратного ослабления интенсивности ЛИ примерно в 5 раз меньше величины d_2 . Это означает, что рассматриваемые далее эффекты ИЛО фактически связаны с наносекундным воздействием поверхностного источника тепла, выделяющегося в образце при поглощении лазерного излучения.





Рис. 2. Динамика отражательной способности плёнки TiAlN/Si толщиной $0.5 \mu m$ и пластины кремния на длинах волн зондирующего пучка $0.53 \ (\lambda_1)$ и $1.06 \mu m \ (\lambda_2)$ в условиях воздействия моноимпульсного излучения (LP) рубинового лазера при ряде значений плотности энергии в лазерном пятне (указана над осциллограммами [J/cm²]).

Воспользовавшись данными [13] о коэффициенте теплопроводности (k = 0.12 W/cm K), удельной теплоёмкости (C = 0.48 J/g K) и плотности TiAlN ($\rho = 7.4$ g/cm³), получаем оценочный (без учёта температурных зависимостей k, C и ρ) коэффициент температуропроводности $\beta = (k/\rho C) = 0.034$ cm²/c этого материала и соответствующую глубину d_d распространения (диффузии) тепла в образце за время импульсного поверхностного нагрева: $d_d = (\beta \tau_{lp})^{0.5} \approx 0.5 \, \mu$ m. То есть длина тепловой

диффузии в системе TiAlN/Si на высокотемпературной стадии ИЛО приближается к толщине плёнки нитрида $d = d_2$. Это значит, что основная часть поглощаемой энергии ЛИ приводит к нагреву преимущественно плёнки с возникновением в ней высокого температурного градиента при значительно меньшем отводе тепла в подложку Si.

В этой ситуации при плотностях энергии $W > 0.2 - 0.3 \text{ J/cm}^2$ во время действия ЛИ наблюдается



Рис. 3. Фрагменты изображения поверхности зон ИЛО в поле зрения микроскопа.

термостимулированное импульсным нагревом плёнки изменение её отражательной способности $R_{\lambda 1}(t)$ и $R_{\lambda 2}(t)$ на длинах волн ЗИ. Как следует из представленных осциллограмм (рис. 2), в сравнении с начальными коэффициентами отражения ($R_{i\lambda 1}$ и $R_{i\lambda 2}$) $R_{\lambda 1}(t)$ возрастает, а $R_{\lambda 2}(t)$ уменьшается соответственно до экстремальных значений $R_{\max \lambda 1}$ и $R_{\min \lambda 2}$. Наблюдаемый эффект усиливается по мере повышения W, т.е. достигаемой температуры поверхности образца. Так, соотношение $R_{\max \lambda 1}/R_{i\lambda 1}$, равное 1.22 при $W = 0.39 \text{ J/cm}^2$, возрастает до 1.34 $(0.57 \text{ J/cm}^2) \rightarrow 1.45 (0.66) \rightarrow 1.54 (0.71)$ и 1.76 (0.88 J/cm²), причём максимум $R_{\lambda 1}(t)$ в процессе ИЛО достигается несколько позже момента пиковой мощности ЛИ — к моменту достижения наибольшей температуры поверхности плёнки. Изменение отношения $R_{\min \lambda 2}/R_{i\lambda 2}$ в динамике $R_{\lambda 2}(t)$ выражено слабее в той же последовательности задаваемых значений W: $R_{\min \lambda 2}/R_{i\lambda 2} = 0.85 \,(0.39) \rightarrow 0.80 \,(0.57) \rightarrow 0.74 \,(0.66) \rightarrow$ $\rightarrow 0.77 (0.71) \rightarrow 0.78 (0.88) \text{ J/cm}^2$).

При плотностях энергии 0.39 и 0.57 J/cm² непосредственно после окончания действия импульса ЛИ — на стадии диссипации тепловой энергии, введённой в плёнку, коэффициенты отражения $R_{\lambda 1}(t)$ и $R_{\lambda 2}(t)$ за время $t < 1 \,\mu$ s восстанавливаются практически до исходных значений, т.е. в этих режимах облучения системы TiAlN/Si фиксируется обратимое изменение оптических характеристик нитридной плёнки, выраженное сильнее при более высокой величине W. Необратимое изменение в результате ИЛО наблюдается при дальнейшем повышении W — с достижением модификации состояния/морфологии плёнки, более выраженной вследствие воздействия ЛИ с плотностью энергии 0.88 J/cm², приближающейся к энергетическому порогу абляции материала плёнки WaTiAlN ~ 1 J/cm².

На рис. 2 приведены также осциллограммы, демонстрирующие поведение отражательной способности на той и другой длинах волн ЗИ механически и химически полированной пластины монокристаллического кремния (c-Si). Они характеризуют динамику отражения ЗИ в ситуации лазерно-индуцированного плавления приповерхностной области c-Si, которое достигается при превышении порогового значения $W = W_{mSi} \sim 1 \text{ J/cm}^2$ [11],



Рис. 4. РЭМ-снимки: скола образца TiAlN/Si (a), поверхности исходной плёнки нитрида (b), поверхности зон лазерного облучения при плотностях энергии 0.39 (c), 0.46 (d) и 0.57 J/cm² (e); снимок "f^{*} — картина скола при наклонной ориентации образца, облучённого при W = 0.9 J/cm², по отношению к сканирующему электронному пучку.

и по временной форме регистрируемых сигналов ФЭУ существенно отличаются от аналогичных осциллограмм, относящихся к ИЛО системы TiAlN/Si.

В ситуации с с-Si возникновение во время действия ЛИ сплошного наноразмерного слоя жидкой фазы (l-Si), обладающей физическими свойствами электронного расплава [14], приводит к скачкообразному возрастанию коэффициентов отражения $R_{\lambda 1}(t)$ и $R_{\lambda 2}(t)$ до квазистационарных максимумов, определяемых комплексными показателями преломления l-Si [15] на длинах волн ЗИ, а также ориентацией поляризации и углом падения зон-

дирующего пучка. Длительность состояния повышенной отражательной способности зоны ИЛО коррелирует с продолжительностью инициируемых фазовых переходов с-Si→1-Si→c-Si, т.е. с временем существования расплава $\tau_{\rm m}(W)$, которое в данном режиме облучения (2.2 J/cm²) составляет 240 ns, чему соответствует расчётная глубина проплавления монокристалла Si ~ 0.5 μ m [16].

В сравнении с ситуацией лазерно-индуцированного плавления кремния характер изменения отражательной способности плёнки TiAlN/Si при плотностях энергии ИЛО ниже 1 J/cm² (рис. 2) свидетельствует скорее о

стабильности твёрдофазного состояния нитрида во время действия ЛИ. Наблюдаемая динамика отражения ЗИ от плёнки в процессе ИЛО наиболее вероятно обусловлена термостимулированным изменением её оптических параметров — комплексного показателя преломления бинарного нитрида на длинах волн ЗИ, при неизменном агрегатном состоянии.

Эффект усиливается по мере повышения W и соответствующего увеличения степени импульсного нагрева, не превышающей, однако, температурный предел термодинамической стабильности твёрдого состояния нитрида. Достижение/преодоление этого предела ($W \ge 1 \, \text{J/cm}^2$) приводит к абляции TiAlN, происходящей, как представляется, вследствие термофотостимулированной диссоциации соединения с образованием низкотемпературной плазмы, что в результате приводит к частичному (рис. 3, а-с) или полному (при дальнейшем повышении W) удалению плёнки с подложки. На фотографиях "а" и "b" показаны области зон ИЛО с локальным отсутствием плёнки и отслоением её от подложки по краям этих областей (а). Фотография "с" демонстрирует фрагмент периферии зоны ИЛО — переход от исходной плёнки в область её полного удаления/абляции, не приводящей, однако, к разрушению поверхности подложки.

Состояние участков поверхности образца, облучённых при энергиях 0.2-0.4 J/cm², визуально практически не отличалось от исходного, и зоны ИЛО не выделялись на пластине TiAlN/Si. При последовательном увеличении W в интервале 0.4-0.9 J/cm² и однократном облучении новых участков эффект ИЛО становится всё более заметным — появляется слабый оптический контраст зон лазерного воздействия на общем фоне поверхности образца вследствие модификации состояния плёнки, о чём свидетельствует появление ячеистой/сетчатой структуры (рис. 3, d). Средний размер ячеек, равный $\sim 2 \,\mu m$ при ИЛО плёнки с плотностью энергии 0.46 J/cm², последовательно уменьшается примерно в два раза по мере увеличения W с приближением к порогу абляции, которому соответствует расчётная температура поверхности плёнки около 2800 К ($W = 1 \text{ J/cm}^2$) [17].

РЭМ-изображение исходной плёнки на сколе образца TiAlN/Si (рис. 4, a), полученное в режиме детектирования вторичных электронов, свидетельствует о её столбчатом строении, обусловленном спецификой кинетики формирования слоя бинарного нитрида указанным выше методом. Средний поперечный диаметр столбцов в процессе наращивания нитрида увеличивается от 23-25 до 47-50 nm, что приводит к соответствующей наноразмерной неоднородности поверхности плёнки (РЭМ-снимок "b"). Морфология плёнки, облучённой при энергии $0.39 \,\text{J/cm}^2$ (рис. 4, c), практически не отличается от исходной. Показанная на РЭМ-снимках "d" и "e" и отмеченная выше (рис. 3, d) ячеистая морфология лазерномодифицированной плёнки есть следствие образования сетки трещин в процессе релаксации термических напряжений, вызванных весьма значительным перепадом температуры по толщине слоя TiAlN — градиентом температуры порядка 10⁷ К/ст, возникающим в процессе ИЛО. На приведённом снимке стрелками указаны фрагменты трещин, попавшие в плоскость скола плёнки.

Образование сетки трещин усиливается с повышением W и достижением тем самым большей максимальной температуры поверхности плёнки и более высокого температурного градиента. Это приводит, как отмечалось выше, к уменьшению среднего размера ячеек, т.е. к более развитой ячеистой структуре модифицированной плёнки. Следует отметить, что аналогичные особенности лазерной модификации нитридных плёнок установлены, в частности, при РЭМ-исследовании воздействия пикосекундных импульсов излучения второй гармоники Nd: YAG-лазера на плёнки TiN/Si(111) толщиной 2.6 µm [7]. Формирование сетки трещин с субмикронными ячейками наблюдалось в сравнении с нашей экспериментальной ситуацией при более высокой (5.9 J/cm²) плотности энергии в лазерном импульсе длительностью 40 ps ($\lambda_{lp} = 532 \, \text{nm}$). Образование трещин интерпретируется в [7] различием теплофизических параметров TiN и кремния и их изменениями при весьма быстром лазерном нагреве и последующем высокоскоростном охлаждении.

Заключение

В результате проведённого исследования установлено, что в определённом интервале плотностей энергии наносекундного лазерного облучения тонкоплёночной системы TiAlN/Si ниже порога разрушения/абляции субмикронной нитридной плёнки лазерно-индуцированные теплофизические процессы приводят к разной по знаку изменения динамике её отражательной способности на длинах волн видимой (λ_1) и ближней инфракрасной (λ_2) областей спектра. Изменение коэффициентов отражения — возрастание на λ_1 и уменьшение на λ_2 , связанное с температурной зависимостью комплексного показателя преломления материала плёнки, усиливается по мере повышения энергии лазерного облучения и соответственно температуры поверхности образца.

Стимулированные лазерным воздействием теплофизические процессы, происходящие в плёнке TiAlN при неизменном (твёрдофазном) агрегатном состоянии нитрида, приводят к специфической модификации плёнки ячеистой/сетчатой морфологии из-за образования системы трещин на стадии релаксации термических напряжений, возникающих во время действия лазерного импульса. Повышение плотности энергии лазерного облучения тонкоплёночной системы способствует формированию более развитой ячеистой структуры плёнки с меньшим средним размером ячеек.

В условиях лазерно-идуцированного разрушения/абляции нитридной плёнки основная часть поглощаемой энергии лазерного излучения в общем энергетическом балансе инициируемых теплофизических процессов в рассматриваемой гетеросистеме обусловливает высокотемпературный нагрев плёнки, изменение её агрегатного состояния и удаление TiAlN с подложки кремния.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РБ по заданию 2.18.1 Государственной научно-технической программы "Физическое материаловедение, новые материалы и технологии".

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М и др. // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 124–131.
- [2] Leyendecker T., Lemmer O., Esser S., Ebberink J. // Surface and Coatings Technology. 1991. V. 48. P. 175.
- [3] Vetter J. // Surface and Coatings Technology. 1995. V. 719.
 P. 76–77.
- [4] Комаров Ф.Ф., Константинов С.В., Стрельницкий В.Е., Пилько В.В. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 5. С. 57–63.
- [5] Yasumaru N., Miyazaki K., Kiuchi J. // Appl. Phys. A. 2003.
 V. 76. P. 983–985.
- [6] Yasumaru N., Miyazaki K., Kiuchi J. // Appl. Phys. A. 2005.
 V. 81. P. 933–937.
- [7] Gakovic B., Trtica M., Batani D. et al. // J. Opt. A. 2007. V. 9.
 P. S76–S80.
- [8] Gakovic B., Trtica M., Radak B. et al. // J. Opt. A. 2009.
 V. 11. P. 1–6.
- [9] Seol Jeon, Heesoo Lee // J. Korean Ceramic Soc. 2013. V. 50.
 P. 523-527.
- [10] Deng J., Li S., Xing Y., Li Y. // Surface Engineering. 2014.
 V. 30. P. 195–203.
- [11] Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 69-72.
- [12] Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Файзрахманов И.А., Ивлев Г.Д., Прокопьев С.Л. // ЖТФ. 2015. Т. 85. С. 89–95.
- [13] Михайлов А.Н., Сидорова Е.В., Волохов Д.В. // Прогресивні технології і системи машино-будування: міжнар. зб. наук. 2011. В. 41. С. 225–233.
- [14] Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
- [15] Ивлев ГД., Гацкевич Е.И. // ФТП. 1996. Т. 30. С. 2097–2107.
- [16] Пилипович В.А., Малевич В.Л., Ивлев Г.Д., Жидков В.В. // ИФЖ. 1985. Т. 48. С. 306–312.
- [17] Гацкевич Е.И., Ивлев Г.Д., Людчик О.Р. // Труды XXVI межд. конф. "Радиационная физика твёрдого тела". М.: ФГБНУ "НИИ ПМТ", 2016. С. 1160122.