

07;11;12

Химический анализ продуктов лазерной абляции наносекундного диапазона

© М.Н. Либенсон, Г.Д. Шандыбина, А.Л. Шахмин

Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики (Технический университет)
197101 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: libenson@beam.ifmo.ru

(Поступило в Редакцию 18 ноября 1999 г.)

Для анализа химического состава лазерного факела применены технология обратного лазерного переноса вещества и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлена тенденция повышения степени окисления пленок, осажденных из факела при лазерном переносе в воздухе, а также изменения их химического состава по сравнению с исходным материалом.

Введение

Под абляцией в широком смысле слова понимается любое удаление массы с поверхности твердого тела (например, уменьшение массы ледника в результате таяния, утоньшение корпуса космического аппарата при движении через земную атмосферу). Этот термин все чаще применяется в научных работах в различных областях лазерных технологий как в промышленности, микроэлектронике, так и в медицине, а также в работах, посвященных фундаментальным физическим исследованиям.

Лазерная абляция как явление удаления макроскопического количества материала с поверхности под действием лазерного излучения может быть реализована различными механизмами. В первую очередь это — механизм испарения, механизм термоупругого разрушения, механизм развития ударной волны, фотодинамический механизм [1], фотохимический механизм [2] и т.д.

Частично природа абляционных процессов зависит от типа материала мишени и состава окружающей среды, но более сильное влияние оказывают характеристики лазерного излучения: интенсивность, длительность импульса, длина волны, число импульсов и т.п. В определенных диапазонах лазерных параметров, например в области коротких импульсов и высоких интенсивностей, фундаментальные физические механизмы лазерной абляции до конца не понятны.

Импульсная лазерная абляция является эффективным методом обработки поверхности материалов. Высокие скорости нагрева и охлаждения, возможность сканирования сфокусированного излучения как по поверхности, так и в объеме позволяют проводить определенные операции обработки на воздухе. Термохимические процессы, развивающиеся при этом в паровой фазе, в определенных режимах облучения могут оказать существенное влияние на результат лазерной абляции. В этой работе исследуются парофазные окислительно-восстановительные процессы, развивающиеся при короткоимпульсной лазерной абляции материалов на воздухе. Абляции металлов и непрозрачных полупроводниковых пленок инициирована испарением этих металлов и образованием приповерхностной плазмы. Исследуется химический состав лазер-

ного факела, возникающего при сканировании острого фокусированного импульсного лазерного излучения по поверхности мишени.

Экспериментальная методика и результаты измерений

Лазерная абляция и последующие перенос и конденсация материала мишени на подложку, расположенную на небольшом расстоянии или вплотную к мишени, в последние годы интенсивно изучаются и применяются в технологии лазерного переноса для формирования пленочных элементов. Выделяют два типа лазерного переноса: прямой перенос, когда излучение, пройдя через прозрачную подложку, испаряет нанесенный на нее материал, который в свою очередь конденсируется на расположенную по ходу луча подложку-акцептор; обратный перенос, когда лазерное излучение проходит через прозрачную подложку-акцептор и фокусируется на поверхность мишени, а испаренный материал летит навстречу и конденсируется на подложке-акцепторе. Если в технологии прямого переноса могут участвовать только тонкие пленки на прозрачной подложке, то в технологии обратного переноса могут быть использованы как тонкие пленки, так и массивные пластины.

В настоящей работе применена технология обратного переноса для исследования особенностей парофазных окислительно-восстановительных процессов, сопровождающих короткоимпульсную лазерную абляцию таких материалов, как массивные пластины титана и алюминия, а также хромовые пленки и пленки оксида железа, нанесенные на стеклянные подложки.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Одномодовое излучение YAG лазера с длительностью импульса 250 ns, пройдя через прозрачную подложку-акцептор, укрепленную на высоте 50 μ от поверхности мишени, фокусировалось на поверхность мишени в пятно диаметром 50 μ и равномерно сканировалось по площади 7×7 mm.

Для каждого типа материала были оценены и измерены пороги абляции. По мере возрастания значе-

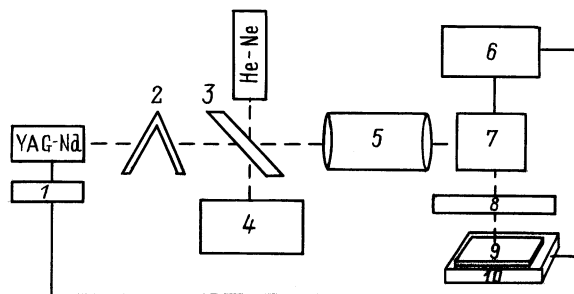


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — генератор импульсов внешнего запуска, 2 — ослабитель Френеля, 3 — прозрачная пластина, 4 — измеритель мощности, 5 — оптическая система, 6 — компьютер, 7 — сканирующая система, 8 — подложка-акцептор, 9 — мишень, 10 — рабочий стол.

ния порогов материалы можно расположить в следующем порядке: хром, титан, оксид железа, алюминий. При облучении образцов плотности световых потоков превышали в 2–2.5 раза порог абляции материала. Облучение сопровождалось образованием интенсивного факела. Подложка-акцептор устанавливалась в области его наибольшей интенсивности.

Химический состав конденсированных на подложке-акцепторе пленок в дальнейшем исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), что накладывало определенные требования на линейные размеры получаемых пленок (низкое пространственное разрешение метода РФЭС требует размер облученной области не менее 5 мм в диаметре). Необходимая для исследования площадь формировалась путем сканирования лазерного пятна по поверхности образца. Скорость сканирования лазерного излучения выбиралась таким образом, чтобы в "строчках" и "столбцах" пятна не перекрывались друг с другом.

Электронные спектры были получены на спектрометре ESCA-5400 фирмы Perkin Elmer. Рабочий вакуум во время измерений поддерживался 10^{-9} Торр.

Известно, что при химическом анализе диэлектриков форма электронных спектров может искажаться из-за зарядки диэлектрика. Возникает проблема компенсации зарядки. Для оценки возможного искажения формы спектров были сняты спектры стеклянной подложки-акцептора с компенсацией заряда путем облучения образца низкоэнергетичными электронами (до 20 eV) и без компенсации. Оказалось, что в первом случае наблюдается уширение линий спектра у основания, а во втором происходит лишь сдвиг спектра по энергетической шкале. В дальнейшем измерения без компенсации заряда позволили получить неискаженную линию спектра и провести корректное разложение линий на отдельные компоненты.

Получены обзорные электронные спектры для исходных массивных образцов титана и алюминиевой фольги и для конденсированных из них пленок, а также разложение спектров на отдельные компоненты.

Подобные спектры получены для исходных пленок хрома и оксида железа и аналогичных пленок, полученных в результате лазерной абляции.

Профильный РФЭС анализ с применением ионного травления позволил определить распределение элементов по глубине. Оказалось, что травление ионами Ag^+ на глубину 2000 Å достаточно для очистки поверхности от углеродистых загрязнений и окислов металлов, покрывающих чистый металл.

Лазерная абляция массивных образцов на один импульс достигала 2–3 μm в глубину, т.е. происходила не только очистка поверхности от углеродистых соединений и окислов металлов, но и существенное удаление чистого металла.

Фотоэлектронные спектры титановых и алюминиевых пленок, полученных в результате осаждения продуктов лазерной абляции в зоне факела, показали присутствие большого количества кислорода ($\text{O} \approx 50\text{--}56\%$), наличие самих металлов ($\text{Al, Ti} \approx 12\text{--}25\%$), углерода ($\text{C} \approx 12\text{--}14\%$), а также элементов, входящих в состав подложки (нанесенная пленка повторяет пространственную структуру сканируемого поля и не является сплошной).

Разложение линий спектра на отдельные компоненты позволило определить степень окисления металлов, вступивших во взаимодействие с кислородом в осажденных пленках.

На рис. 2 представлены электронные спектры осажденных титановых и алюминиевых пленок для компонентов Ti и Al. Видно, что титан присутствует в различных окисленных формах: $\text{TiO}_2 \approx 50\%$ и $\text{Ti}_x\text{O}_n \approx 30\%$; а у Al превалирует форма Al_2O_3 (спектры приведены без учета эффекта зарядки образцов) [3,4].

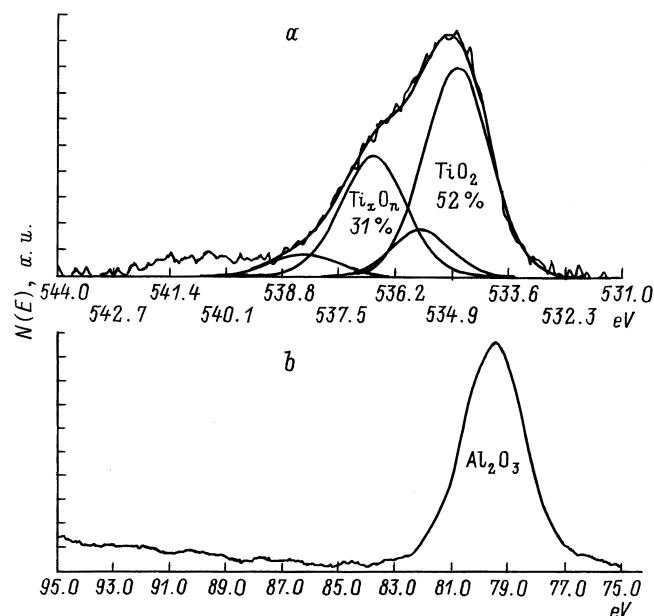


Рис. 2. Электронные спектры осажденных пленок: a — титановая мишень (разложение для компонентов Ti); b — алюминиевая фольга (разложение для компонентов Al).

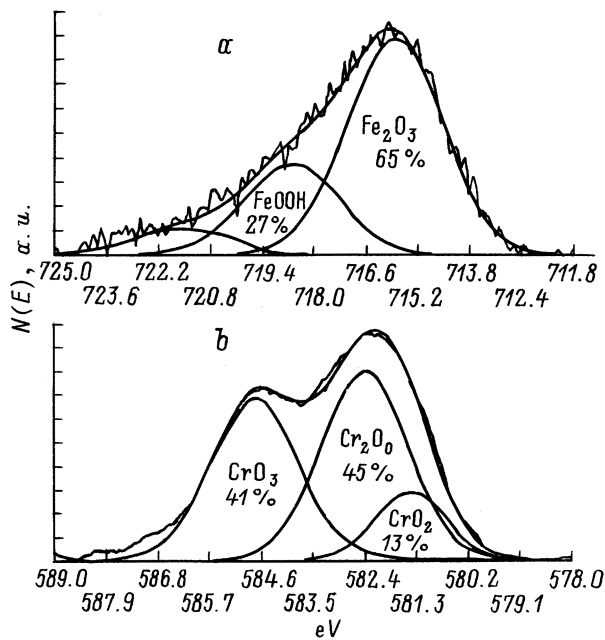


Рис. 3. Электронные спектры для осажденных пленок: *a* — мишенью является пленка оксида железа на стеклянной подложке (разложение для компонентов Fe); *b* — мишенью является хромовая пленка на стеклянной подложке (разложение для компонентов Cr).

Фотоэлектронные спектры, полученные для исходной пленки оксида железа, показали, что она состоит из различных окислов и чистого металла: 31% Fe_2O_3 , 27% FeO и 29% Fe.

Состав пленки, полученной в результате осаждения продуктов короткоимпульсной лазерной абляции исходной пленки оксида железа, проведенной в воздушной атмосфере, резко изменился. На рис. 3, *a* представлен развернутый для компонентов Fe электронный спектр напыленной пленки. Оказалось, что железо в чистом виде отсутствует, доля железа, окисленного до максимальной степени (Fe^{+3}), возросла в 2 раза, и появились соединения железа с гидроксильной группой 27% $FeOOH$, 65% Fe_2O_3 .

Фотоэлектронный спектр, снятый для напыленной хромовой пленки (разложение по компонентам Cr), показал (рис. 3, *b*) наличие окислов хрома, причем не только устойчивых, характерных для термического окисления Cr_2O_3 , но и неустойчивых окислов с максимальной валентностью Cr^{+4} и Cr^{+6} : (46% Cr_2O_3 , 41% CrO_3 , 13% CrO_2).

Обсуждение

Анализ продуктов парофазных реакций, захваченных подложкой-акцептором из эрозионного факела, обнаруживает однозначную тенденцию увеличения степени окисления материалов в результате их короткоимпульсной

лазерной абляции на воздухе. При этом у каждого из рассмотренных материалов есть свои особенности (рис. 4).

У хрома присутствует несколько форм окисления, вплоть до максимально глубокой — хромовый ангидрид CrO_3 , очень неустойчивый и быстро распадающийся в условиях термического окисления.

Сложная по своему составу полупроводниковая пленка оксида железа в результате лазерной абляции на воздухе полностью меняет свой состав: металлическая компонента исчезает, вместо нее появляется окисел, а имеющиеся в исходной пленке окисные компоненты окисляются до максимальной глубины и появляются соединения с гидроксильными группами.

По-видимому, в плазме идет активный окислительный процесс, в результате которого исходная металлическая пленка хрома после конденсации превращается в полупроводниковую, а исходная полупроводниковая — в диэлектрическую.

Для массивных материалов тенденция та же, но менее явная: в напыленной пленке чистой металлической формы не остается ни у титана, ни у алюминия, но если алюминий окисляется полностью до Al_2O_3 , то у титана присутствуют и более низкие формы окисления.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают активное развитие парофазных окислительно-восстановительных процессов. Кроме того, подтверждаются экспериментальные результаты [5], указывающие на немаловажную роль окислительно-восстановительных процессов в развитии неустойчивостей по пути сканирования лазерного луча. Действительно, уменьшение объема, занимаемого молекулами окислов по сравнению с объемом, занимаемым их атомными составляющими по отдельности, приводит к снижению приповерхностного давления и возникновению обратного потока продуктов парофазных реакций на облуженную поверхность. Это в свою очередь способствует возникновению обратных связей по поглощательной способности и приводит к неустойчивостям прямолинейного следа лазерного воздействия.

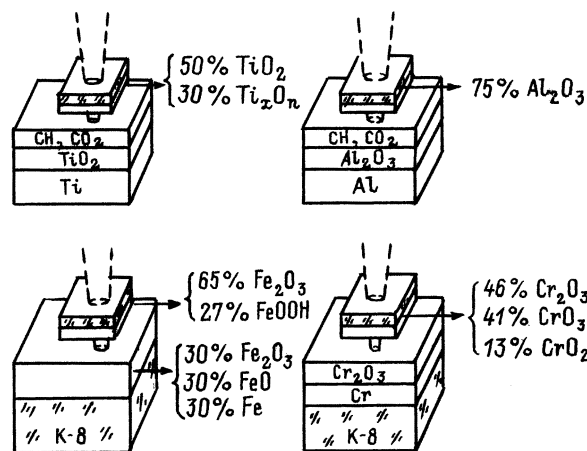


Рис. 4. Иллюстрация химического состава исходного материала мишени и осажденных пленок.

Ранее в рамках изложенной концепции [5] оставался неясным вопрос с пленками оксида железа, исходно имеющими окисные компоненты и тем не менее ярко выявляющими картины структурной самоорганизации. Полученные в настоящей работе данные показали увеличение глубины окисления всех составных компонентов пленки оксида железа, подтвердив тем самым и для этого материала пригодность модели лазерной реактивной абляции поверхностного слоя с частичной конденсацией продуктов химического взаимодействия эрозионного факела с окружающим газом.

В заключение особо отметим тот факт, что использованная в работе для исследования химического состава эрозионного факела методика обратного лазерного переноса может быть применена и сама по себе для получения пленок с управляемой степенью окисления. Возможность достижения максимальной степени окисления — восстановления в условиях развития неустойчивостей при лазерном облучении кремниймолибденовых пленок была указана авторами ранее [6]. При этом существенно, что напыленные в результате реактивной лазерной абляции пленки имеют химический состав, не только отличный от состава исходной пленки, но получить который в условиях стационарного термического окисления не удастся.

Обращаем внимание на то, что результаты получены для одноимпульсного облучения мишени. Многоимпульсное облучение может привести к иным результатам, что требует самостоятельного исследования.

Авторы благодарны П.Е. Соболеву и В.А. Чуйко за облучение образцов.

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-18289а).

Список литературы

- [1] Кудряшов С.И., Карабутов А.А., Кузнецов С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физич. 1996. Т. 60. № 3. С. 2–9.
- [2] Emil N., Sobol P.E. Phase Transformations and Ablation in Laser-treated Solids. New York: John Wiley and son, 1995. 332 p.
- [3] Нефедов В.И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 255 с.
- [4] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. PHI (USA), 1995. 262 p.
- [5] Либенсон М.Н., Лысенко А.В., Чуйко В.А., Шандыбина Г.Д. // Изв. РАН. Сер. физич. 1997. Т. 61. № 8. С. 1491–1496.
- [6] Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Выр. 5. С. 9–15.