

УДК 535:621.373.8:539

Исследование процессов формирования наноструктур на поверхности материалов под действием излучения ArF-лазера

С.И. Миколуцкий, В.Н. Токарев, В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков, В.А. Ямщиков

В работе экспериментально продемонстрирована возможность формирования наноструктур на поверхности ряда технологических материалов (титана, германия, диоксида циркония) с помощью излучения ArF-лазера с длиной волны 193 нм. Выявлены различия в форме субмикронных поверхностных структур на титане, германии и диоксиде циркония. Для каждого вида нанорельефа приведены теоретические модели, с помощью которых произведен расчет характерных параметров поверхностных структур.

PACS: 79.20.Eb; 64.70.Nd; 81.07.— b

Ключевые слова: наносекундное лазерное излучение, субмикронные структуры, оплавление поверхностного слоя, температурные напряжения

Введение

Наноструктуры в твердых телах находят широкое применение в различных областях науки и техники. Наноструктурирование поверхности приводит к улучшению тепловых, электронно-эмиссионных, трибологических свойств материалов [1–3], повышению биосовместимости имплантов с живыми тканями [4], а также к изменению гидрофильных и гидрофобных свойств тел [5].

Развитие технологий во многом зависит от возможности контролировать процессы наноструктурирования, поэтому необходима разработка новых эффективных методов создания структур с характерными размерами менее микрона на поверхности и в объеме промышленных материалов. Для получения наноструктур на поверхности используются маски в виде проецируемых на поверхность шаблонов [6], либо экранирование поверхности от падающего излучения микро- или наночастицами [7, 8], или интерференция двух и более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала [9]. В последнее время также

применяется комбинация лазерного пучка с иглой атомно-силового микроскопа (АСМ), что позволяет последовательно индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных областей с наноразмерными структурами [10, 11].

Тем не менее, достаточно широко используется т. н. метод «прямого» лазерного наноструктурирования, когда для создания поверхностных нанорельефов используется лишь один лазерный пучок без каких-либо масок и без вспомогательной иглы атомно-силового микроскопа. Основное количество работ по прямому лазерному наноструктурированию было выполнено ранее, главным образом, с применением пико- и фемтосекундных лазеров [12, 13], использующих достаточно сложное оборудование. Однако для практического применения представляет интерес использование более дешевых и более простых в эксплуатации лазерных источников, каковыми являются наносекундные лазеры, в частности, ArF-лазер.

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование возможности формирования наноструктур на поверхности ряда технологических материалов (титана, германия, диоксида циркония) с помощью излучения ArF-лазера с длиной волны 193 нм.

Эксперимент

Метод прямого лазерного наноструктурирования заключается в многократном воздействии одним лазерным пучком на исследуемый образец. Облучение материала может производиться как при неподвижном лазерном луче, так и при его движении вдоль поверхности с заданной скоростью.

Схема использовавшейся в работе экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для создания высокоинтенсивного пучка на поверхности

Миколуцкий Сергей Иванович, мл. научн. сотр.

Хомич Владислав Юрьевич, зам. директора.

Ямщиков Владимир Александрович, зав. лаб.

¹Институт электрофизики и электроэнергетики РАН.

Россия, 191186, С. — Петербург, Дворцовая наб., 18.

Тел.: (499) 135–1195. E-mail: mikolserg@mail.ru

Токарев Владимир Николаевич, вед. научн. сотр.

Шмаков Вячеслав Андреевич, зав. лаб.

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел.: (499) 503–8255. E-mail: shmakovv@mtu-net.ru

Статья поступила в редакцию 10 октября 2013 г.

© Миколуцкий С.И., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А., 2013

облучаемого образца 5 использовалась проекционная схема [14], состоящая из конденсорной линзы 2 с фокусным расстоянием 250 мм, молибденовой маски 3 и проекционной линзы 4 с фокусным расстоянием $f = 25$ мм. Круглая молибденовая маска 3 диаметром 0,5 мм изображается с пятикратным уменьшением проекционной линзой 4 точно на поверхность образца 5. источником излучения служил эксимерный ArF-лазер, имеющий длину волны 193 нм, длительность импульса 25 нс, энергию импульса 200 мДж и частоту повторения импульсов до 100 Гц. При необходимости с помощью диафрагмы 1 из прямого пучка выбиралась лишь центральная, т.е. наиболее однородная часть.

Энергия выходного оптического излучения измеряется с помощью пироэлектрического приемника «Orphir». Одновременно регистрируются импульсы напряжения генератора накачки на разрядном промежутке и импульсы лазерной генерации. Для этого используются высоковольтный щуп Tektronix P6015A, коаксиальный фотоэлемент ФЭК-22 и осциллограф LeCroy WaveSurfer 432.

В качестве образцов в работе использованы пластины из титана, германия и диоксида циркония. После необходимой предварительной обработки образцы промышленных материалов помещались в экспериментальной установке и облучались в неподвижном лазерном пучке. Для детального анализа профилей облученных образцов и выявления субмикронных и наноструктур на поверхности использовался атомно-силовой микроскоп Solver P47.

Результаты

Объяснение природы формирования субмикронных структур на поверхности твердого тела требует понимания физических процессов, возникающих при воздействии на нее лазерного излучения. Это и фазовые переходы (плавление, испарение), и всевозможные виды эмиссий (термоэлектронная, термоионная, десорбция газа, эмиссия нейтральных атомов), и термомеханические эффекты (тепловое расширение, термонапряжения), и структурные изменения (рекристаллизация, аморфизация, закалка стали) [15]. Предполагая, какой из этих процессов является преобладающим, можно разработать модель для оценки характерных параметров получаемых наноструктур.

Формирование наноструктур на поверхности твердого тела, оплавленной лазерным излучением

При многократном воздействии одним пучком наносекундного (20 нс) ArF-лазера с длиной

волны 193 нм было обнаружено образование наноразмерных структур на поверхностях германия и титана.

Интенсивность лазерного излучения была максимальной в центре пятна облучения и спадала к его периферии. При многократном импульсном воздействии на один и тот же участок поверхности в центре пятна возникает глубокий кратер, из которого произошло удаление материала. Однако на периферии, где интенсивность лазерного излучения снижалась, наблюдалось только оплавление поверхности. С помощью АСМ-анализа в центральной высокоинтенсивной части пятна не было выявлено субмикронных структур. Однако формирование нанорельефов было обнаружено в периферийной низкоинтенсивной части зоны облучения.

На поверхности титана в периферийной низкоинтенсивной области пятна наблюдались шероховатости с характерными размерами вдоль поверхности порядка 300–600 нм и высотой 100 нм, а также наложенная на нее мелкомасштабная шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами 50–60 нм (см. рис. 2).

На фотографии (рис. 3) представлены наноструктуры в виде выпуклостей с закругленными вершинами на поверхности германия. Данные структуры были получены в результате облучения образца ArF-лазером при суммарной плотности энергии в центре пятна около 4 Дж/см², числе импульсов 20 и частоте повторения 2 Гц. Период структур от 40 до 120 нм, их амплитуда 40–70 нм.

Округлая форма полученных нанорельефов указывает на оплавление поверхности лазерным излучением и дальнейшую кристаллизацию с образованием упомянутых субмикронных структур [16]. Учитывая возможность оплавления материала, можно рассмотреть поверхность, на которую падает тепловой поток импульсного лазерного излучения [17], в результате чего происходит фазовый переход твердое тело — жидкость.

Температурные поля в жидкой $T_1(x, t)$ и твердой $T_2(x, t)$ фазах описываются уравнениями те-

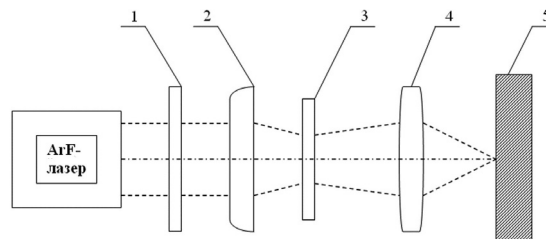


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по облучению материала наносекундным ArF-лазером с указанием основных оптических элементов: 1 — диафрагма, 2 — конденсорная линза, 3 — молибденовая маска, 4 — проекционная линза, 5 — образец.

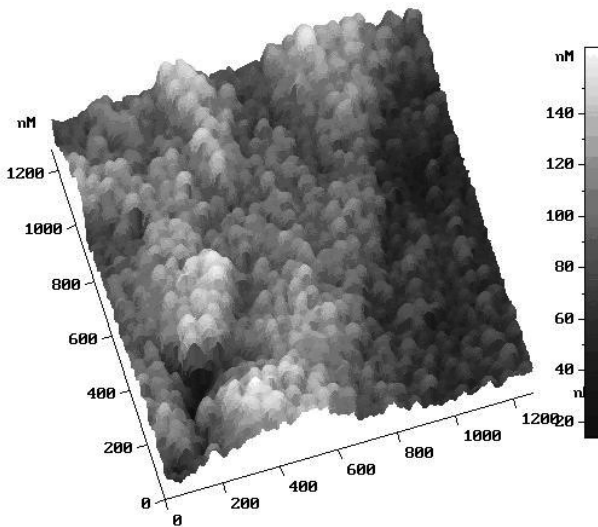


Рис. 2. 3D-фотография структуры поверхности титана, облученной ArF-лазером.

плопроводности с соответствующими граничными условиями:

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{1}{a_1} \frac{\partial T_1}{\partial t}, \quad 0 < x < y(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = \frac{1}{a_2} \frac{\partial T_2}{\partial t}, \quad y(t) < x < \infty, \quad (2)$$

$$T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = T_{in}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

$$T_1 \Big|_{x=y(t)} = T_2 \Big|_{x=y(t)} = T_k, \quad (5)$$

где $y(t)$ — движущаяся граница фазового перехода, $a = \lambda/c\rho$, λ , c — соответственно температуропроводность, теплопроводность и удельная тепло-

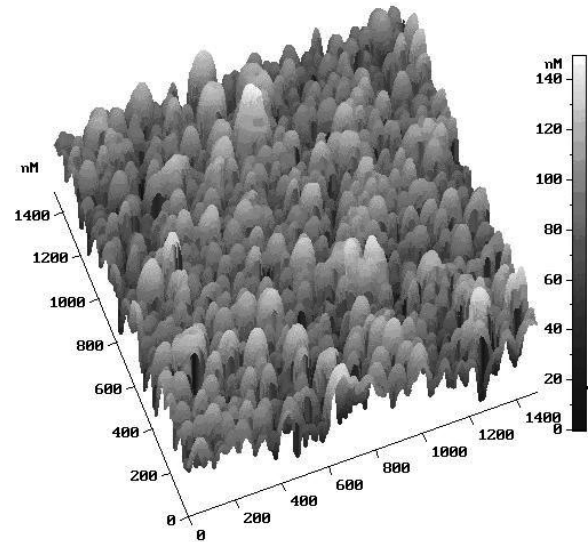


Рис. 3. 3D-фотография структуры поверхности германия, облученной ArF-лазером.

емкость, ρ — плотность материала, $Q(t)$ — поглощенная энергия на единицу поверхности за время $t < \tau$, τ — длительность импульса, T_k — температура фазового перехода, T_{in} — начальная температура. Индекс 1 соответствует жидкой фазе, а 2 — твердой. Координата x отсчитывается от поверхности.

Подробное решение уравнений (1), (2) с граничными условиями (3) — (5), а также задачи об охлаждении расплавленного слоя за счет теплоотвода вглубь твердой фазы представлено в [17]. Используя вариационный принцип для основных законов теплопроводности и кинетическое уравнение из теории зародышеобразования, было получено выражение для характерного размера зародыша кристаллической фазы в переохлажденной жидкости [17]:

$$r(t) = v_0 d \exp\left(-\frac{U}{kT_k}\right) \frac{kT_k^2}{U\varepsilon} \left\{ \frac{h}{U+h} - \exp\left(-\frac{U\varepsilon t}{kT_k^2}\right) + \frac{U}{U+h} \exp\left[-\frac{\varepsilon t(U+h)}{kT_k^2}\right] \right\}. \quad (6)$$

Здесь v_0 — дебаевская частота колебаний атомов в переохлажденной жидкости, U — энергия активации перемещения атома, kT — тепловая энергия, d — характерный размер, приходящийся на один атом, h — теплота фазового превращения на один атом, ε — средняя скорость охлаждения расплава.

Расчет с помощью описанной модели для титана [18] дает величину в 60 нм при плотности энергии 6 Дж/см² и времени воздействия 10⁻⁶ с. Расчетные данные согласуются с экспериментальными. Для германия имеем характерный размер структуры, равный 12 нм при энергии в 2 Дж/см². Как видно, расчетные и экспериментальные данные для германия имеют расхождение. Это означает, что наряду с оплавлением и рекристал-

лизацией имеют место другие процессы, которые необходимо учитывать в расчетной модели.

Формирование наноструктур на поверхности твердого тела при температурных напряжениях

При облучении ArF-лазером пластин из диоксида циркония были обнаружены субмикронные структуры, отличающиеся по форме от структур на поверхностях титана и германия (см. рис. 4).

При плотности энергии лазерного излучения в 0,18 Дж/см² наблюдаются растрескивание поверхностного слоя и субмикронные особенности рельефа в виде выступающих острий с размерами от 1 до 5 мкм. Характерный период полученных структур колеблется от 2 до 5 мкм. При увеличе-

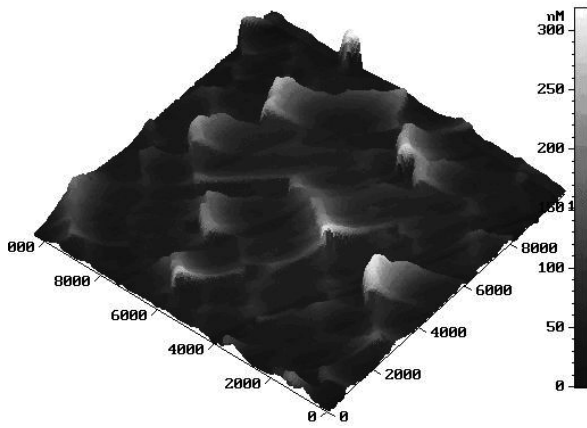


Рис. 4. 3D-фотография структуры поверхности диоксида циркония (фианит), облученной ArF-лазером.

нии энергии излучения происходит отслаивание и отколы материала.

Формы субмикронных структур (трещины в поверхностном слое и выступающие острия) указывают на деформацию материала вследствие фазовых и структурных превращений. Рассмотрение процесса образования субмикронных структур именно с этой точки зрения приведено в [19].

Как уже было сказано, при воздействии лазерного излучения в твердых телах возникают высокие температурные напряжения. Процесс деформирования в этих условиях сопровождается остаточной деформацией, появление которой связано с неупругими эффектами и перестройкой дефектной структуры кристалла. Релаксация напряжений может носить гетерогенный характер за счёт образования в старой возбуждённой структуре зон новой структуры — зон релаксации [19]. Зонами релаксации в зависимости от состояния системы, условий внешнего воздействия, степени развитости процесса деформирования могут быть центры новой фазы, группы дислокаций, или группы дисклинаций, микротрещины, а также группы атомов или вакансий, образующие кластеры, микропоры, дислокационные петли и др.

Деформируемое твёрдое тело можно представить в виде трёх одновременно сосуществующих фаз: поля релаксации, определяемого параметром $\varphi_{ik}(r,t)$, поля напряжений $\sigma_{ij}(r,t)$, соответствующих внешним нагрузкам, и зон релаксации с концентрацией n .

Временная зависимость $\varphi_{ik}(r,t)$, $n(r,t)$ и $\sigma_{ij}(r,t)$ определяется системой нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \dot{\varphi}_{ik} = -\kappa\varphi_{ik} + g_1 n \\ \dot{n} = -\gamma n + \frac{\varphi_{ik}\sigma_{ik}}{g_2} \\ \dot{\sigma}_{ik} = \nu(\sigma_{ik} - \sigma_0) - g_3\varphi_{ik}n \end{cases} \quad (7)$$

Первые слагаемые в правой части этих уравнений описывают, соответственно, затухание релаксационного процесса, распад образующихся зон релаксации и релаксацию напряжений в линейном приближении, когда их взаимное влияние отсутствует. Вторые слагаемые делают процесс релаксации нелинейным. В первом уравнении он связан с генерацией поля релаксации за счет образования зон релаксации, во втором — учитывает влияние поля релаксации $\varphi_{ik}(r,t)$ и поля напряжений $\sigma_{ij}(r,t)$ на зарождение зон релаксации, в третьем — обусловлен влиянием поля релаксации и зон релаксации на скорость релаксации напряжений. Здесь $\nu, \gamma, \kappa, g_1, g_2, g_3$ — материальные константы. Величина σ_0 определяется приложенными внешними нагрузками и соответствует установившимся в результате релаксации остаточным напряжениям.

Скорость изменения поля релаксации значительно меньше скорости процессов атомной релаксации, описываемой константами γ и ν . Это позволяет использовать в (7) адиабатическое исключение переменных. Учитывая возможные пространственные флуктуации, роль которых возрастает с увеличением внешних нагрузок и температуры, получим кинетическое уравнение для параметра релаксации:

$$\dot{\varphi}_{ik} = A\varphi_{ik} - B\varphi_{ik}^3 + D\Delta\varphi_{ik} \quad (8)$$

$$\text{Здесь} \quad A = \frac{g_1}{g_2\gamma}(\sigma_0 - \frac{g_2\gamma}{g_1}\kappa); \quad B = \frac{g_1g_3}{g_2^2} \frac{\sigma_0}{\gamma^2\nu};$$

D — коэффициент диффузии атомов в разогретой зоне. Если принять во внимание дисперсию диффузии, уравнение (8) перейдет в обобщенное уравнение Гинзбурга-Ландау [20]. При $\sigma_0 < \frac{g_2\gamma}{g_1}\kappa$ уравнение (8) имеет одно устойчивое решение $\varphi(r,t) = 0$. В случае превышения критического значения $\sigma_0 \geq \sigma_c = \frac{g_2\gamma}{g_1}\kappa$ реализуются новые «когерентные» состояния системы с пространственной периодичностью. Период таких структур $T = \frac{\sigma_0 - \sigma_c}{2\pi\sigma_0} \sqrt{\frac{3D}{8\nu}}$. Расчет периода [19] для диоксида циркония дает величину около 3 мкм, что согласуется с экспериментальными результатами.

Заключение

В работе экспериментально продемонстрирована возможность формирования субмикронных структур на поверхности ряда технологических материалов (титана, германия, диоксида цирко-

ния) с помощью излучения ArF-лазера с длиной волны 193 нм.

С помощью атомно-силовой микроскопии проведен анализ поверхности облученных образцов. Выявлены различия в форме субмикронных поверхностных структур на титане, германии (округлая форма) и диоксиде циркония (выступающие острия). Характерный размер нанорельефа на титане составил 50–60 нм, в то время как на германии амплитуда поверхностных структур составила 40–70 нм. Период поверхностных структур на диоксиде циркония изменялся от 2 до 5 мкм при размере образовавшихся выступающих острий равном 1–5 мкм. Это объясняется различной природой физических процессов, протекающих на поверхности материалов при лазерном облучении.

Для каждого вида субмикронных структур приведены теоретические модели, с помощью которых произведен расчет характерных параметров поверхностных структур, а также осуществлен сравнительный анализ полученных экспериментальных и расчетных данных.

Результаты исследований могут использоваться для проведения оценочных расчетов характерных размеров субмикронных структур, получаемых на поверхности определенных материалов при лазерном облучении, в зависимости от энергии и длительности лазерного импульса.

Литература

1. Рехвиашвили С.Ш. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 22. С. 65.
2. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Торгашов Г.В., Буянова З.И. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1240.
3. Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Неволин В.Н. // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. Вып. 4, С. 90.
4. Ремеева Е.А., Розанова И.Б., Елинсон В.М., Севастьянов В.И. // Перспективные материалы. 2007. № 5. С. 56.
5. Алехин А.П., Кириленко А.Г., Козлитин А.И., и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 11. С. 8.
6. Takao H., Okoshi M., Inoue N. // Japanese Journal of Applied Physics. 2005. V. 44. P. 241.
7. Münzer H.— J., Mosbacher M., Bertsch M., et al. // Journal of Microscopy. 2001. V. 202. P. 129.
8. Wang Z.B., Hong M.H., Luk'yanchuk B.S., et al. // Applied Physics A. 2004. V. 79. P. 1603.
9. Веревкин Ю.К., Бронникова Н.Г., Королихин В.В., и др. // Журнал технической физики. 2003. Т. 73. С. 99.
10. Gorbunov A.A., Pompe W. // Physica Status Solidi A. 1994. V. 145. P. 333.
11. Huang S.M., Hong M.H., Lu Y.F., Luk'yanchuk B.S., et al. // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91. P. 3268.
12. Заботнов С.В., Головань Л.А., Остапенко И.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 76.
13. Vorobyev A.Y., Guo C. // Physical Review B. 2005. V. 72. P. 195422.
14. Хомич В.Ю., Урличич Ю.М., Шмаков В.А., и др. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 15.
15. Вейко В.П. Технологические лазеры и лазерное излучение.— СПб: СПбГУ ИТМО, 2007
16. Шмаков В.А. Силовая оптика.— М.: Наука, 2004.
17. Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямицкий В.А. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 65.
18. Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Shmakov V.A., Yamshchikov V.A. // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. 2012. V. 1, No. 1. P. 1001.
19. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446 (3). С. 1.
20. Гапонов-Грехов А.В., Ломов А.С., Осипов Г.В., Рабинович И.И. В сб.: Нелинейные волны. Динамика и эволюция.— М.: Наука, 1989

Investigation of nanostructure formation on the surface of materials under the action of ArF-laser

V.Yu. Khomich¹, S.I. Mikolutskiy¹, V.N. Tokarev², V.A. Shmakov², and V.A. Yamshchikov¹

¹ Institute for Electrophysics and Electric Power of Russian Academy of Sciences.
18 Dvortzovaya nab., St.— Petersburg, 191186, Russia.
E-mail: mikolserg@mail.ru

² Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences.
38 Vavilova str., Moscow, 119991, Russia.
E-mail: shmakovv@mtu-net.ru

In the paper, we have experimentally shown the possibility of nanostructure formation on the surface of technological materials (titan, germanium, zirconium dioxide) with radiation of ArF-laser with wavelength of 193 nm. There were revealed differences in the form of submicron structures on the surface of titan, germanium and zirconium dioxide. For each type of structure we have proposed theoretical models to calculate characteristic parameters of surface structures.

PACS: 79.20.Eb; 64.70.Nd; 81.07.— b

Keywords: nanosecond laser radiation, submicron structures, surface layer melting, thermal stresses.

Bibliography — 20 references

Received October 10, 2013