

ЛАЗЕРНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДИЭЛЕКТРИКАХ

А.А. Симонов, А.И. Камардин, Б.Д. Игамов, И.Х. Турапов

Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством АН РУз,
ул. Дурмон Юли 33, 100125 Ташкент, Узбекистан, Ayutor@mail.ru, kadmon@bk.ru

Создана установка для проведения процессов вакуумного лазерного распыления таких материалов как Ti, Mo, Ta, Zr, Si, Si_nMn_k и других сплавов из вращающихся дисков в вакууме порядка 10⁻³ Па на базе вакуумного поста ВУП-5. Исследованы покрытия таких материалов толщиной от 30-50 нм до 1 мкм на стекле К-8, ситалле СТ-50-1, монокристаллическом кремнии с оксидным слоем и слюде. Для формирования топологических рисунков на покрытиях также использована лазерная обработка и электрохимическое воздействие. Показана возможность создания цветных защитно-декоративных покрытий с рисунком и термочувствительных покрытий на основе силицида марганца.

Ключевые слова: вакуум; лазер; абляция; декоративное покрытие; диэлектрик; термочувствительность.

LASER SPRAYING OF MATERIALS AND FORMATION OF FUNCTIONAL COATINGS ON DIELECTRICS

A.A. Simonov, A.I. Kamardin, B.D. Igamov, I.Kh. Turapov

Scientific and technical center with design bureaus and experimental production
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
33 Durmon Yuli Str., 100125 Tashkent, Uzbekistan, Ayutor@mail.ru, kadmon@bk.ru

A device has been created for the implementation of vacuum laser sputtering of materials such as Ti, Mo, Ta, Zr, Si, Si_nMn_k and other alloys. Targets in the form of rotating discs are processed in a vacuum of the order of 10⁻³ Pa by a pulsed laser with a power of 200 mJ at a pulse frequency of up to 15 Hz. The coatings of these materials with a thickness from 30-50 nm to 1 μm on pre-chemically cleaned K-8 glass, ST-50-1 glass, monocrystalline silicon with an oxide layer and mica have been studied. To form topological patterns on coatings with an accuracy of 20-30 microns, laser processing and electrochemical exposure (anodic oxidation with a voltage of up to 200 V) were also used. The possibility of creating colored protective and decorative coatings with a pattern based on two-layer coatings of the Zr-ZrO₂ type and heat-sensitive coatings based on manganese silicide is shown.

Keywords: vacuum; laser; ablation; decorative coating; dielectric; thermal sensitivity.

Введение

Наиболее перспективными являются экологически чистые вакуумные лучевые (лазерные) процессы получения и модификации материалов, нанесение функциональных покрытий, создание композиционных структур с заданными свойствами, покрытий сложного состава. Метод импульсного лазерного осаждения покрытий обладает рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами (термическое напыление, электронно-лучевое испарение, магнетронное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия). В частности, он позволяет получать контролируемые по толщине тонкие покрытия с хорошими коррозионно- и химически

стойкими, оптическими и электрическими характеристиками при сравнительно низких температурах подложки и стабильной скорости осаждения. При этом не требуется проведение последующей термической обработки, которая, возможно, заменяется высокой энергией частиц лазерного эрозионного факела.

Результаты эксперимента

Развитие представлений воздействия мощного лазерного излучения на вещество и анализ возникновения лазерной плазмы в приповерхностных областях проведен в ряде работ, например, [1, 2]. Для практического использования лазерного распыления материалов целесооб-

разно провести модернизацию стандартного технологического оборудования, например, на базе вакуумного поста типа ВУП-5.

С целью устранения недостатков в работе вакуумной части установки схема управления вакуумной системой была максимально упрощена для возможности работы надежной работы в ручном режиме. Для ввода лазерного излучения в рабочую камеру было разработано входное окно со стеклянной вставкой. В нижней части рабочей камеры ВУП-5 имеется технологическая заглушка в отверстии \varnothing 30 мм. Оснастка вакуумной камеры позволяла вращать вокруг оси распыляемую мишень и перемещать ее на 10-15 мм, вращать подложкодержатель с образцами диаметром до 80 мм и подавать на подложку напряжение до минус 300 В. Вакуумный пост позволял получать степень вакуума в рабочей камере с использованием азотной ловушки не хуже 10^{-3} Па.

На рисунке 1 приведена конструкция одного из вариантов разработанного входного окна.

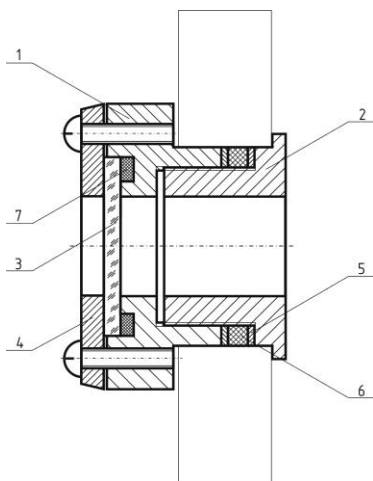


Рис. 1. Конструкция входного окна рабочей камеры: 1, 2 - стыкуемые фланцы; 3-стеклянное окно; 4 - прижимной фланец; 5 – уплотнение; 6 - шайба
Fig. 1. Construction of the inlet window of the working chamber: 1, 2 - butting flanges; 3 - glass window; 4 - pressure flange; 5 - seal; 5- washer

Излучение от технологического лазера с длиной волны 1.06 мкм имеет энергию в импульсе 60-200 мДж, длительность импульса 50 нс, частота повторения импуль-

сов 12-15 Гц. Излучение отражается от двух регулируемых по взаимному расположению зеркал на массивной станине. Использование системы двух зеркал позволяет регулируемо менять направление излучения и настроить траекторию луча для входа в вакуумную рабочую камеру через центр входного стеклянного окна (диаметр около 12 мм).

Около входного окна размещена подвижная линза, за счет перемещения которой возможна настройка фокусировки лазерного луча на поверхности плоской обрабатываемой мишени, в том числе, при ее вращении. Настройка позволяет менять диаметр сфокусированного излучения в видимых пределах 1-3 мм.

На рисунке 2 приведена рабочая оптическая схема импульсного лазерного распыления материалов в вакуумной рабочей камере.

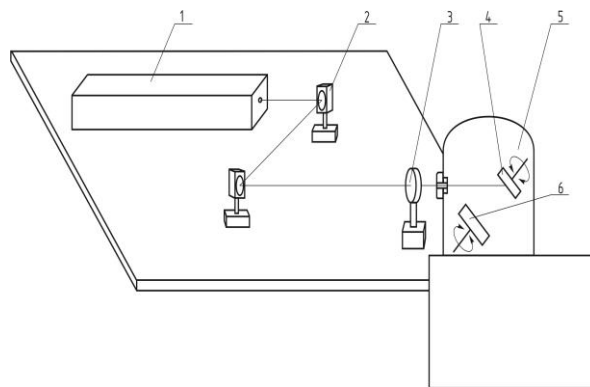


Рис. 2. Оптическая схема лазерного распыления материалов:

1 - технологический лазер; 2 - отражающие зеркала; 3 - фокусирующая линза; 4 - распыляемая мишень; 5 - подложкодержатель с образцами
Fig. 2. Optical diagram of laser sputtering of materials
1 - Technological laser; 2 - reflective mirrors; 3 - focusing lens; 4 - sputtering target; 5 - substrate holder with samples

На рисунке 3 представлена фотография вакуумной рабочей камеры с технологическими устройствами.

На рисунке 4 приведена фотография плазменного факела на мишени, возникающего при импульсной обработке поверхности материалов.

На рисунке 5 приведена фотография кремниевой мишени толщиной 420 мкм

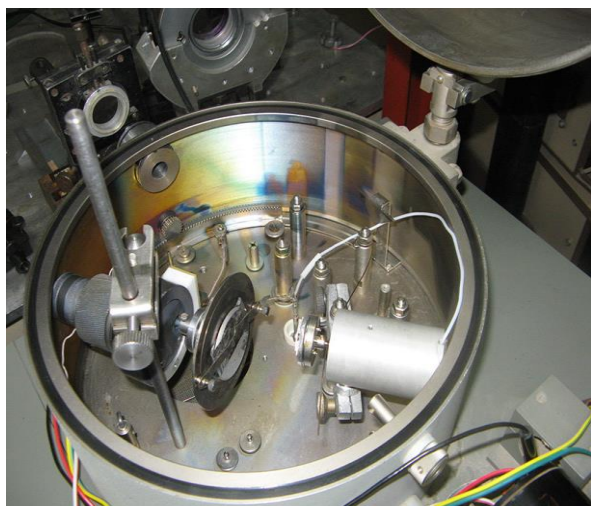


Рис.3. Вакуумная рабочая камера с технологическими устройствами
Fig. 3. Vacuum working chamber with technological devices



Рис.4. Фотография плазменного факела на поверхности мишени
Fig.4. Photo of a plasma flame on the target surface

после лазерного воздействия в вакууме. Видно образование сквозного отверстия диаметром около 560 мкм при стационарной обработке. При перемещении облучаемой мишени траектория обработки поверхности оказывается значительной и сквозные отверстия не образуются.

Для исследований использовались подложки из стекла К-8, ситалл типа СТ-50-1, монокристаллический кремний КДБ-10, в том числе с оксидным слоем около 0,5 мкм на поверхности и слюде. Образцы непосредственно перед нанесением покрытий очищались путем кипячения в перекисно-аммиачной смеси, промывались в воде и высушивались на центрифуге.

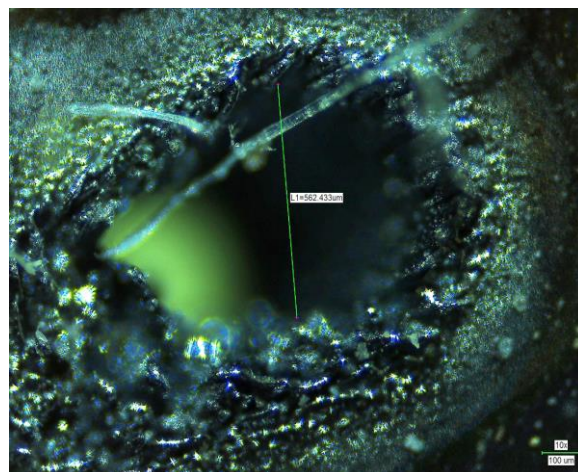


Рис. 5. Фотография поверхности кремния после лазерной абляции
Fig. 5. Photo of silicon surface after laser ablation

Как показали исследования, толщина покрытий линейно растет с ростом числа лазерных импульсов. Слоеое электрическое сопротивление осаждаемых металлических покрытий зависит от толщины формируемого слоя и распыляемого материала. Как правило, при толщине покрытий из таких металлов как Та, Мо, Zr порядка 20-30 нм слоеое сопротивление достигает нескольких кОм/квадрат. При толщине порядка 100 нм составляет около 100 Ом/квадрат, а при толщине 400-600 нм опускается до 5-8 Ом/квадрат.

В рамках проводимых исследований были проведены пробы по нанесению покрытий термически чувствительных и полупроводниковых материалов на различные подложки. Высший силицид марганца (ВСМ-MnSi_{1.7-1.75}), обладая даже в нелегированном состоянии достаточно высокой термоэлектрической эффективностью, представляет хорошую основу для разработки эффективного термоэлектрика р-типа. Особенности кристаллической структуры высшего силицида марганца (ВСМ) исследовались в ряде работ [3]. К настоящему времени установлено, что ВСМ имеет тетрагональную ячейку, вытянутую вдоль оси С. Для исследований использован сканирующий микроскоп Scios FEI Quanta 200 3D. На рисунке 6 приведены микрофотографии структуры ВСМ

Mn₄Si₇, осажденного на слюдяную подложку.

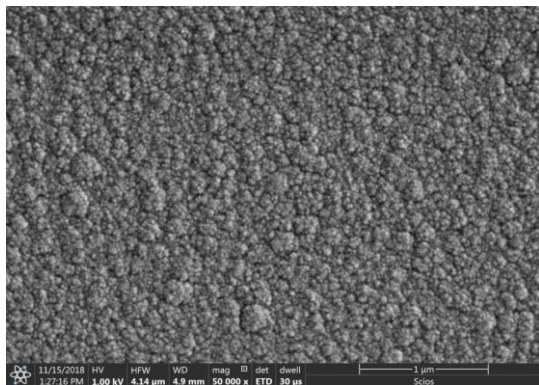


Рис. 6. Структура покрытия ВСМ на слюдяной подложке

Fig. 6. The structure of the coating of higher manganese silicide (HMS) on a mica substrate

Исследования показали возможность групповой обработки изделий типа искусственных и природных камней для нанесения на их поверхность цветных декоративных рисунков. Рисунки заранее проектируются на компьютере и используются для программирования установки лазерного гравирования (маркировки). При этом точность воспроизведения топологических размеров может достигать 20-30 мкм, что внешне не влияет на восприятие подавляющего большинства топологических рисунков.

Способ получения декоративных покрытий [4] включает нанесение на поверхность подложки покрытия циркония или тантала методом импульсного лазерного напыления с последующим формированием заданного топологического рисунка из электрически изолированных областей, которые подвергаются электрохимической обработке в растворах слабых кислот в режиме ограничения тока при напряжениях 5-250 В.

Заключение

Модернизация вакуумных устройств позволяет проводить процессы лазерного осаждения различных материалов толщиной до 1 мкм, в том числе тугоплавких металлов и сплавов. Процессы могут быть использованы для формирования защитно-декоративных и термочувствительных покрытий.

Библиографические ссылки

1. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции. *УФН* 2002; (172): 301-334.
2. Gladush G.G., Smurov I. *Physics of laser materials processing: theory and experiment*. Berlin: Springer, 2011. 490 p.
3. Орехов А.С., Клечковская В.В., Ракова Е.В., Солонкин Ф.Ю., Новиков С.В., Бочков Л.В. и др. Установление взаимосвязи микроструктуры и термоэлектрических свойств кристаллов высшего силицида марганца, легированных германием. *Физика и техника полупроводников* 2017; 51(7): 925-928.
4. Камардин А.И., Лисицын В.Г., Игамов Б.Д., Ким В.А. Способ получения декоративных покрытий. Решение о выдаче патента на полезную модель FAP 2018 0165 от 24.09.2020.

References

1. Anisimov S.I., Luk'janchuk B.S. Izbrannye zadachi teorii lazernoj abl'jicii. *UFN* 2002; (172): 301-334. (In Russian)
2. Gladush G.G., Smurov I. *Physics of laser materials processing: theory and experiment*. Berlin: Springer, 2011. 490 p.
3. Orekhov A.S., Klechkovskaja V.V., Rakova E.V., Solomkin F.Ju., Novikov S.V., Bochkov L.V., et al. Ustanovlenie vzaimosvjazi mikrostruktury i termoelektricheskikh svojstv kristallov vysshego silicida marganca, legirovannyh germaniem. *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 2017; 51(7): 925-928 p. (In Russian)
4. Kamardin A.I., Lisicyn V.G., Igamov B.D., Kim V.A. Sposob poluchenija dekorativnyh pokrytij Reshenie o vydache patenta na poleznuju model' FAP 20180165 ot 24.09.2020. (In Russian)