

ЛЪЧЕВИ ТЕХНИКИ ЗА СИНТЕЗ

1. ЛАЗЕРНОЛЪЧЕВИ МЕТОДИ ЗА ПОВЪРХНОСТНО ТРЕТИРАНЕ

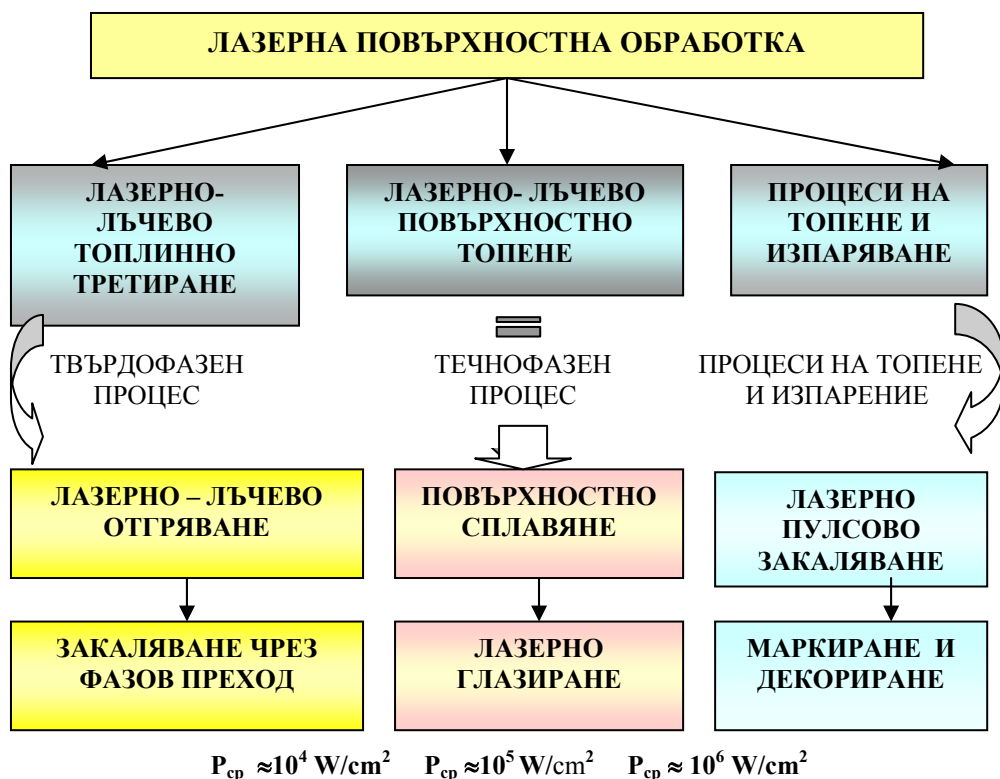
1.1. Лазерна абсорбция

За да се обработи даден материал с помощта на лазер е необходимо лъчението да се абсорбира от материята. Абсорбцията на лъчението е сложно взаимодействие между електроните от материала и фотоните на светлината. Вследствие на това фотонно-електронно взаимодействие, енергията на лъчението се превръща в топлина, която за кратко време може да промени свойствата на материала, да го затопи или изпари. В зависимост от характеристиките на лазерното лъчение и от свойствата на материала, стойността на конверсия на енергията в топлина може да бъде ниска или висока. Именно в зависимост от стойността на енергията, са известни главно два вида на обработка на материали с помощта на лазерно лъчение. Лазерна повърхностна обработка, при ниска стойност на енергията и лазерна обемна обработка, при високи нейни стойности.

Лазерната повърхностна обработка може да бъде многовариантна, и тя включва в себе си три основни процеса на взаимодействие:

- (i) – **твърдофазен процес**
- (ii) – **течнофазен процес**
- (iii) – **комбиниран процес на топене и изпарение на материя.**

На фигура 4. 1 е представена една блок схема за класификация на тези процеси, като функция от енергията на лъчението, повишаваща се от ляво надясно. По-долу ще направим опит да проследим няколко специфични технологии, важни в областта на материалознанието, а именно: лазерно маркиране и гравирание (декориране), лазерно третиране на тънки слоеве и микроструктури, включително лазерна аблация на тънки филми.



Фиг. 4.1 Блок схема на процесите за лазерно-повърхностна обработка

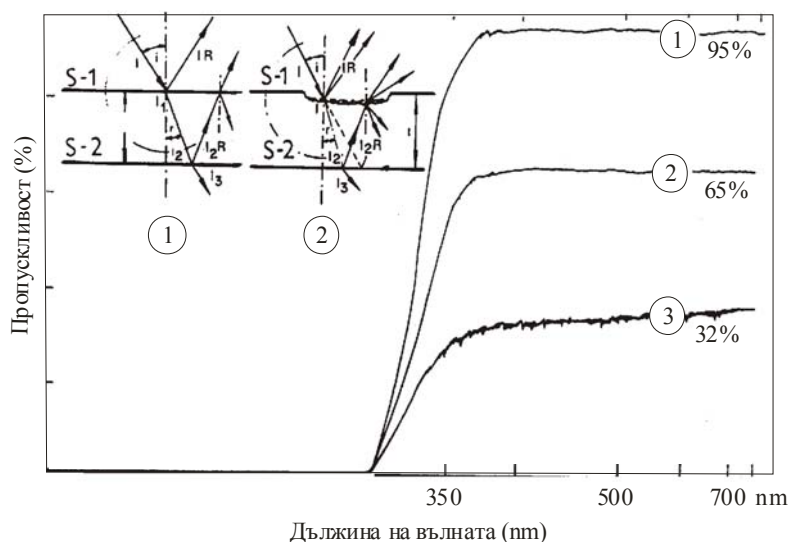
1.2. Лазерно маркиране и гравирание (декориране)

С помощта на лазерно лъчение могат да се маркират и гравират всички видове материали. В зависимост от характеристиките на материалите, обаче, следва да се подбере съответния лазер с емисия в инфрачервения, видимия или ултравиолетовия диапазон. Нека да имаме една прозрачна среда, каквото е обикновеното прозоречно стъкло. Когато един лъч попадне върху повърхността на стъклото той частично се отразява (R – компонента), абсорбира от обема (A – компонента) и преминава (T – компонента). Сумата им е равна на 100 %. Разбира се, лъчът претърпява пречупване и при изход от стъклото (I_3), което е функция от показателя на пречупване. Стойността на I_3 може да се изчисли, съгласно формулата:

$$I_3 = I_1 - I_2R = I(1-R)^2 10^{-\beta t} \quad (4.1)$$

където, I – е интензитетът на падащата светлина (лъч), R – компонентата на отражение, IR – рефлектиращ лъч от повърхност S_1 (входяща), I_1 – интензитетът на лъча, влизащ в обема на стъклото, I_2R – рефлектираща лъчева компонента от повърхност S_2 (изходяща) и I_3 – интензитет на преминаващият лъч, β – коефициент на абсорбция и t – дебелина на образца. Коефициентът β – зависи от оптичестката хомогенност, онечистванията и състава на стъклото. Това добре е илюстрирано на фигура 4.2.

Поради високата пропускателна способност на стъклото, стойността на T – компонентата е доминираща във видимия диапазон, така както е илюстрирано на фигура 4.2 – крива на пропускане ①. Поради тази причина, за третирането му трябва да се избере лазер с лъчение, което се абсорбира от веществото. Това са лазери с емисия в УВ-област до 300nm и в ИЧ-област над $\approx 5 \mu\text{m}$. Най-удачни са молекулярните (TEA – Transversy Excited Atmospheric Pressure), CO_2 лазери с напречно възбуждане при атмосферно налягане, притежаващи $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$.

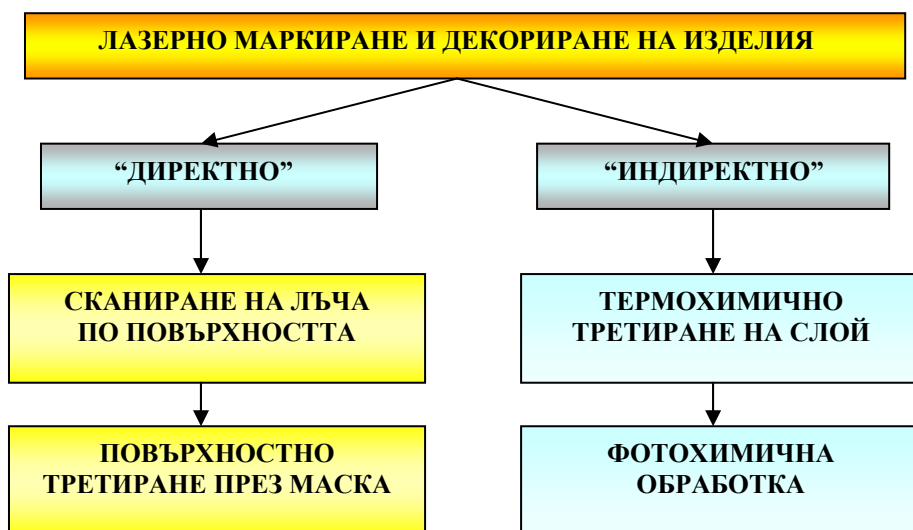


Фиг. 4.2. Спектри на оптична пропускливост на прозрачно стъкло;
крива ① – огнено полирана, необработена повърхност,
② – лазерно третирана от едната страна и ③ – двустранно лазерно третирана [1-3].

Лазерното маркиране и декориране на изделия може да бъде два вида:
(i)-директно
и
(ii)-индиректно.

Директно декориране е тогава, когато е налице пряко попадане и взаимодействие на повърхността, без предварителната ѝ обработка или отлагане на някакъв слой. Такъв е случаят на фигура 4.2 – взаимодействие ②, при едностранно третиране на повърхността. Индиректното се осъществява тогава, когато върху повърхността на стъклото предварително се отложи фото- или термо-чувствителен слой. При този случай лъчението взаимодейства със слоя, който променя своите характеристики (цвет, показател на пречупване) и човешкото око възприема съответно разликата.

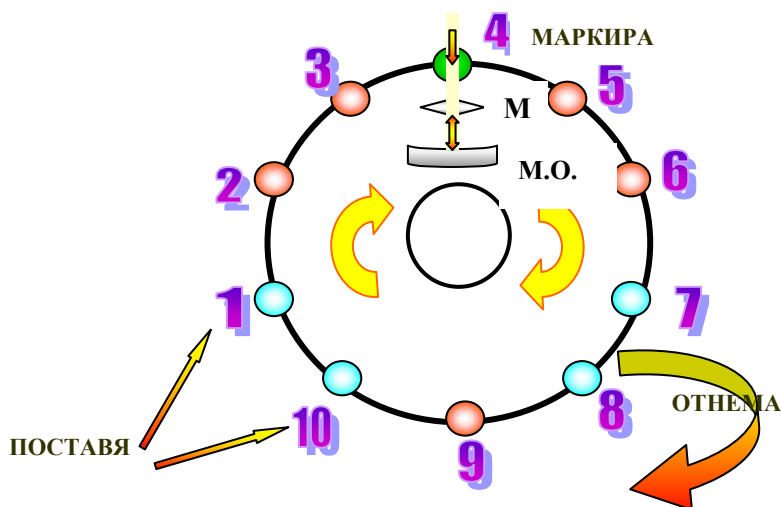
Директното маркиране и декориране може да бъде също два вида: (i) – сканиране на лъча по повърхността и (ii) – повърхностно третиране през маска [2-4]. При първия случай, лазерният лъч се командва от компютър, който направлява лъча и взаимодействайки с повърхността формира съответните символи (букви, цифри, образи или фигури). При втория случай лъчението директно преминава през предварително подготвена метална маска със съответния образ (негатив), който се проектира (позитив) върху повърхността. Блок схемата за тези два процеса е представена на фигура 4. 3.



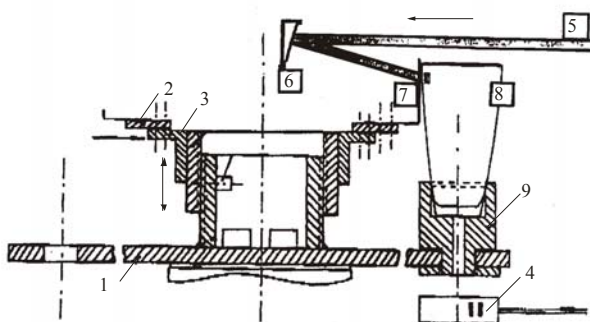
Фиг.4.3 Блок схема за лазерно маркиране и декориране.

Една кинематична схема за лазерно маркиране и гравирание, през маска, е представена на фигура 4.4. Тук налице е 10-позиционна ротираща машина, с движение по посока на часовниковата стрелка. Изделията се поставят на позиции 1 и 10 (например стъклени чаши) за гравирание или маркиране. Следват транспортни позиции 2 и 3, а процесът на самото взаимодействие (маркиране или гравирание) се извършва на позиция 4. Тъй

като тази позиция е важна, тя е представена отделно на фигура 4.5. Следват транспортни позиции 5 и 6, като на позиции 7 и 8 готовите изделия се отнемат и се транспортират за пакетиране и експедиция.

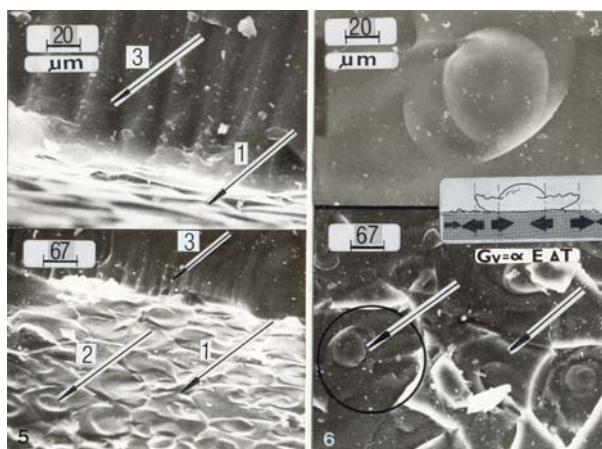


Фиг. 4.4 Кинематична схема за лазерно маркиране и гравирание; съкращения М – маска, М.О. – метално огледало, 1 – 10 работни позиции



Фиг. 4.5 Напречен разрез на позицията 4 от фигура 4.4, представляваща част на машина за маркиране и декориране; 1 – ротираща маса, 2 – държател на маска, 3 – винтова втулка за нивелиране, 4 – брояч за автоматично отчитане, 5 – импулсен многомодов лазерен лъч, 6 – отражателна метална оптична система, 7 – маска, 8 – изделие за декориране (маркиране), 9 – държател на изделието [1]

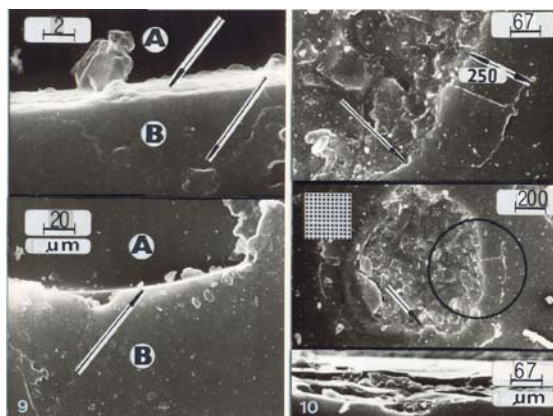
Интересно е да се проследи повърхността на третируания материал след въздействие на лъчението, при различна негова плътност. Това е направено при три варианта на взаимодействие: директно, без наличие на маска (фигура 4.6), взаимодействие през маска с определена растерна структура (фигури 4.7 и 4.8), и модулирано cw (continuous waves – непрекъснато) CO₂ лъчение, управлявано от компютър (фигура 4.9).



Фиг.4.6 Директно лазерно третиране без наличие на маска при плътност на мощността $P \approx 10^7 \text{ W/cm}^2$. стрелка 1 – третирана област, стрелка 2 – наличие на “стъкловидна люспа” с полусфера в средата и стрелка 3 – междуфазова граница “третирана/нетретирана повърхност.

Отделно е показано едно увеличение на формираната люспеста повърхност. Тъй като взаимодействието със стъкловидната материя е изключително кратко, през този период имаме протичане на процеси на абсорбция, топене и изпарение на стъклото. Процесите се осъществяват, при наличие на твърда фаза, в обем, което предопределя зараждане на редица вътрешни напрежения. Тяхното разпределение е показано на фигура 4.6 като е посочено направлението на въздействието им. Вследствие на тяхната стойност и частична неутрализация, то в периферията “стъкловидната люспа” търпи слабо повдигане, докато в центъра се формира полусфера. Това е стремеж на стопената компонента да заеме сфероидална форма, но поради твърдата основа на стъклото (дадено на фигурата в растер) силите на повърхностното напрежение (действащи в стопеното стъкло), съчетани със силите на натиск (действащи в твърдата подложка), са недостатъчни за формиране на сфера. Тъй като силите на опън са значително по-големи от силите на натиск, то в периферията се регистрира слабо повдигане. Визуално “люспите” са вдлъбнати и създават впечатление на “лунна повърхност”. Тази

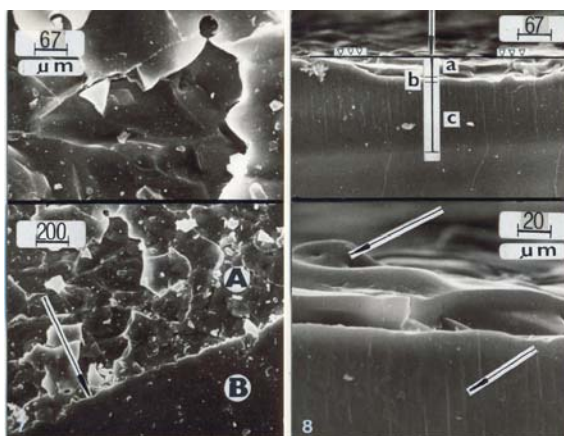
повърхностна структура предопределя дифузно разсейване на светлината и възприемане от човешкото око на матиран ефект от третираната повърхност, така както е показано на фигура 4.2, с понижение на пропускателната способност през образца.



Фиг. 4.7 Импулсно лазерно третиране през растрерна маска при плътност на мощността $P \approx 10^6 \text{ W/cm}^2$; област А – третирана област и област В – нетретирана повърхност, със стрелките е посочена междуфазова граница “третирана/нетретирана” повърхност

Вижда се, че междуфазовата граница е застъклена, като се регистрират пукнатини и частични “пръски” на затопена фаза, изхвърлена извън зоната на въздействие. Фазовата граница и формираният кратер зависят от растрерната структура. От дясната страна на фигурата е показан растрер с $\approx 100 \text{ p/cm}^2$ и съответната морфология на третираната повърхност, през растрерната дупчица. Вижда се (поглед отгоре и в напречен разрез), че дъното на кратера е неравномерно, характеризиращо се с множество пукнатини и наличието на застинала стъклена фаза. Фазовата граница (отбелязана със стрелка) е неравномерна. Около кратера има ореол от нестопено стъкло, което е с размери от $\approx 250 \text{ μm}$. Формирането му се дължи на две възможности: шокото въздействие върху кратера и транспорт на топлина, радиално около всяка растрерна дупчица. Другата възможност е отражение на лъчението от повърхността на стъклото и респективно от металната повърхност. Този ефект на дифрактиране на светлината е с понижен интензитет (плътност на мощността) на единица площ и е недостатъчен за протичане процесите на топене и изпарение.

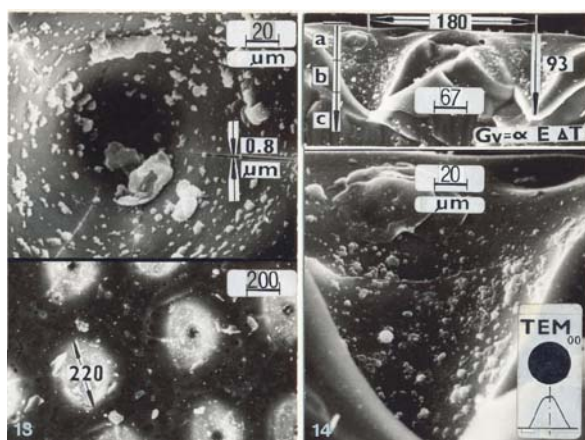
На фигура 4.8 освен добре изразената морфология на третираната повърхност (област А), е показана фазовата граница, а така също и нетретираната повърхност – В. Люспите, формиращи дъното на кратера, са рентгенографски аморфни, заоблени, но неравномерни и имат ниско сцепление към основното тяло. В напречен разрез ясно може да се отчете количеството на изпарената фаза (а), стопената, но рязко застинала фаза (в) и областта на термично въздействие във вътрешността на образца (област с). Може да се изчисли и количеството на изпарената фаза, която в областта на маркера е $\approx 30 \mu\text{m}$.



Фиг. 4.8 Поглед отгоре и в напречен разрез на лазерно третирана повърхност през метална маска

Фигура 4.9 илюстрира повърхността на въздействие на Q-модулирано непрекъснато CO_2 лъчение върху повърхността на стъклото. Лъчението се управлява от компютър, като предварително се подготвя желаният дизайн. Добре се виждат кратери със среден диаметър от $220 \mu\text{m}$, които наподобяват растерна структура. Комбинацията от тези кратери оформя символите върху повърхността на изделието. Всеки кратер е в резултат на мощно лазерно въздействие, което се абсорбира, топи и изпарява стъклото в точката на въздействие. Дълбочината на кратера е от $93 - 105 \mu\text{m}$, където се регистрират и микропукнатини от порядъка на $\approx 0.8 \mu\text{m}$. Както се вижда от фигурата, по вътрешната страна на кратера са застинали обли $\approx 10 \mu\text{m}$ частички – затопени капчици, които поради тежестта си не са могли да се изпарят и изхвърлят извън кратера. Това добре е илюстрирано при напречния разрез на кратера, чиято форма следва профила на типична Гаусова крива. Тя спазва профила на основния ТЕМ₀₀ мод на лазерното лъчение, което има най-висок интензитет

в средата на лъчението. Разстоянието между два кратера е $\approx 180\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$, като на фигурата (дясно горе) на разстояние $r/2$ може да се отчете количеството на изпарена фаза (a), областта на стопената, но застинала фаза (b) и тази на термичното въздействие във вътрешността на изделияето, което е в резултат от топлинния поток на разпространение (област c).



Фиг. 4.9 Формиране на кратери върху повърхността на стъклото от въздействие на Q-модулирано непрекъснато CO_2 лъчение; Сканираща електронно микроскопска снимка на поглед отгоре и в напречен разрез

Методите за лазерно гравирание и маркиране са били обект на интензивни изследвания и патентоване. Като илюстрация могат да се цитират патентите [5-16].

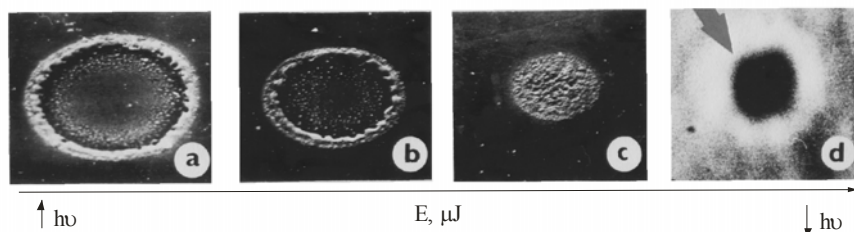
1.3. Лазерна аблация на тънки филми

Лазерното лъчение е изключително удобен инструмент за въздействие и върху тънки филми [17-21]. То може с лекота да се използва за отгряване или формиране на различни елементи върху предварително отложен филм. В зависимост от свойствата (дебелина, абсорбция, отражение, температура на топене и т.н.) на филма и в зависимост от енергията на лъчението, могат да се извършат селективни операции само върху филма, без третиране на подложката. Това го предопределя като мощен инструмент за приложение в съвременната полупроводникова технология.

Следователно, в зависимост от енергията на лазерния лъч, са възможни два вида процеса, а именно:

- (i) формиране на аблационни дупки и
- (ii) протичане процес на кристализация, или структурно преподреждане.

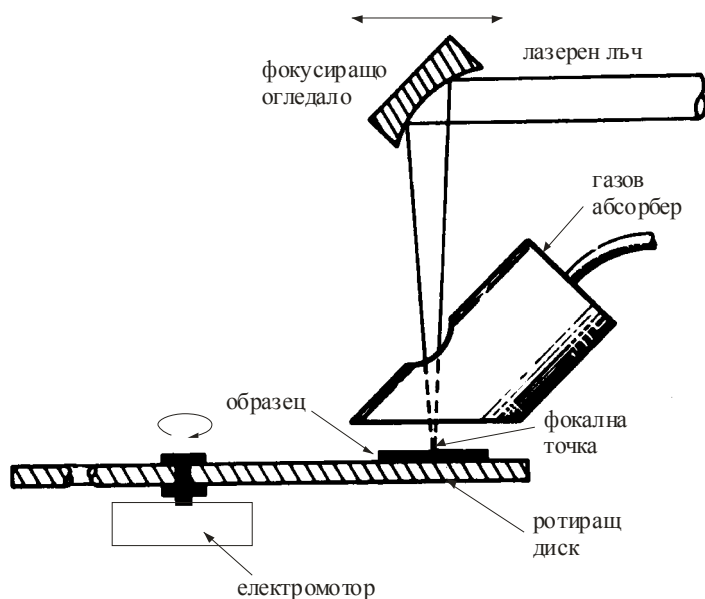
Протичане процес на кристализация на филма, под въздействие на лазерен лъч, за аморфна матрица е разгледан от Boyd [22]. Фигура 4.10 представя един подбор на снимки от филми за системата $\text{TeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$, отложени върху стъклена подложка, третиран при различни стойности на енергията на лазерния лъч. При високи енергии, налице е добре изразен процес на аблацията, т.е. протичане на процес на абсорбция, топене и изпаряване на филма. С понижаване интензитета на лъча от (a) към (d) се стимулира процес само на топене (например фигура 4.10 (c)) или процес на термично отгряване, без формиране на аблационна дупка т.е. не протичат процеси на топене и изпарение на материя. В последния случай (снимка (d)) е налице само протичане на процес на отгряване. Именно, последното термично лазерно третиране е достатъчно, локално да промени оптичните свойства на средата, какъвто е показателят на пречупване. Това е изключително важно, например за осъществяване на оптичен запис на информация. От практическа гледна точка, е за предпочитане да протече процес на отгряване – (d), отколкото процеси на топене (c) и изпаряване (a) и (b) на филма. Именно за кратковременното третиране (*ns*) на филма с лазерния лъч е желателна фазова промяна, която да води до локално изменение на оптичните свойства на едно микроскопично ниво. Необходимо е изменението на параметрите, например отражението, да има висока цикличност, за да може да се осъществяват свободно процесите на запис и изтриване на информацията. Известни са и редица патенти, касаещи лазерната повърхностна аблация [25-28].



Фиг. 4.10 СЕМ поглед (маркер $10\mu\text{m}$) на филм от системата $\text{TeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ (състав $72.20 \text{ TeO}_2, 27.80 \text{ Sm}_2\text{O}_3$), с намаляване на енергията на YAG:Nd^{3+} – итривоалуминиев гранат, активиран с неодим ($\lambda = 1064\text{nm}$) лазерен лъч по посока от (a) $\rightarrow$ (d) [23-24]

1.4. Лазерно повърхностно глазиране

Като пример може да се посочи метално повърхностно бориране с помощта на лазерно лъчение. Последното сканира по повърхността на желязна сплав, например със състав $\text{Fe}_{80} \text{B}_{12,2} \text{Me}_{7,8}$, подходяща за аморфизиране. Едновременно се постигат два ефекта: на аморфизирано-глазиране и на лазерно-лъчева закалка на повърхността. Като изходяща газова среда може да се използва BBr_3 или BCl_3 . Една принципна схема за лазерно – лъчево глазиране е представена на фигура 4.11.



Фиг. 4.11 Принципна схема за лазерно повърхностно глазиране;

Лазерното повърхностно третиране може да бъде приложено в различни аспекти. Например, в [29] с помощта на лазер се докладва за индуциране кристализационната способност на Co(II) – дотиран титан. Чрез селективно лазерно инфилтриране се получава и $T_c \text{ Ag-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ фаза [30], както и удачно се третират филми със зол-гелен произход [31]. Интерес представляват и монографиите [32-33] и сборник на Materials Research Society – MRS симпозиум [34].

2. ЛАЗЕРНОЛЪЧЕВИ МЕТОДИ ЗА ОБЕМНО ТРЕТИРАНЕ

2. 1. Лазерно обемно третиране

Лазерната обемна обработка е високо перспективна, тъй като се поддава на висока степен на автоматизация и роботизация. Тя може да се класифицира в няколко направления, представени на фигура 4.12.

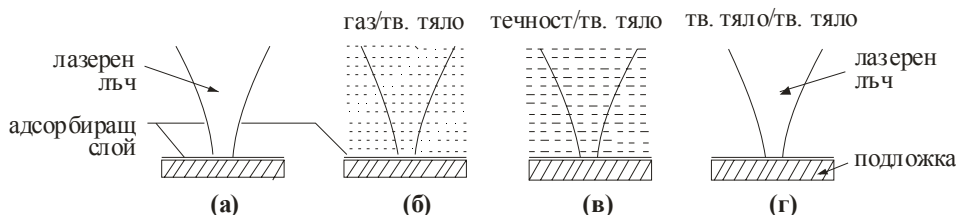


Фиг. 4.12. Блок схема на методите за лазерно обемно третиране

Лазерната обемна обработка на материалите и лазерният химически синтез е една нова и интердисциплинарна област на съвременното материалознание. Принос в тази област има монографията на Bäuerle [35]. Освен преглед на експерименталните техники, авторът разглежда механизмите на възбуждане, кинетичния и масов транспорт при лазерно индуцираните химически реакции, както и спецификата при лазерно отлагане на филми от различни фази.

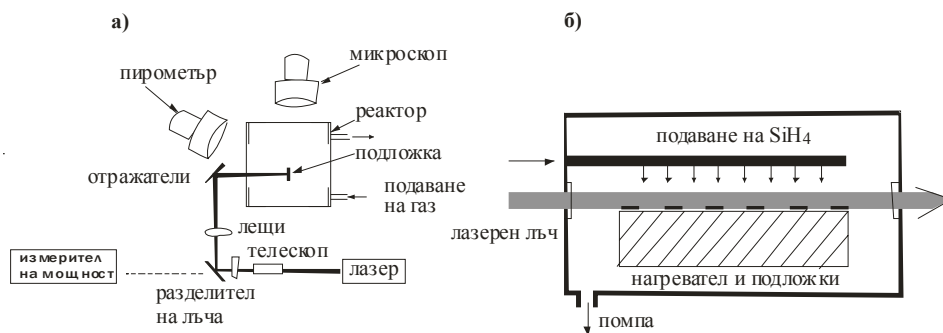
2.2. Лазерен синтез на тънки филми и структури

На фигура 4.13 е представена схема за лазерен синтез на различни материали от газова, течна и твърда фаза. Ясно е, че най-ефективно взаимодействие имаме при наличие на газова фаза. Съгласно Bäuerle [35], възможни са технологични процеси на: отлагане, ецване, синтез, дотиране, електрохимично патиниране, окисление, редукция и отгряване.



Фиг. 4.13 Възможни индуцирани химически реакции с помощта на перпендикулярно попадение на лазерно лъчение върху фазовата граница газова/твърда, течна/твърда и твърда/твърда фаза (данни съгласно Bäuerle [35]).

Един интересен и перспективен метод е лазерният парофазов синтез (Laser Chemical Vapour Deposition – LCVD), който е вариант на парофазовия синтез. Процесът може да се реализира предимно в две експериментални аранжировки: успоредно и перпендикулярно [4]. Възможностите за тези две геометрии са илюстрирани съответно на фигура 4.14 (а) и (б).



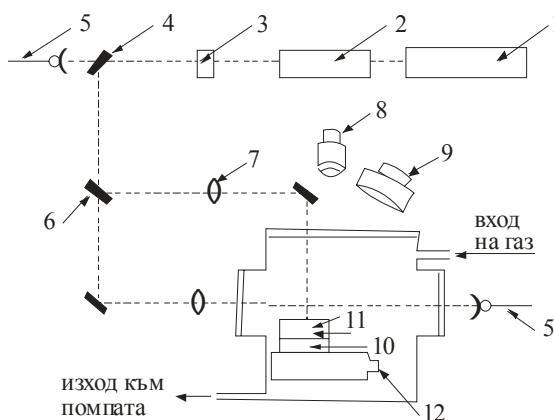
Фиг. 4.14 Типична експериментална аранжировка за лазерен парофазов синтез в
(а) – перпендикулярна ($\perp$) конфигурация и схема за отлагане на Si:H в
(б) – успоредна ($\parallel$) конфигурация

При системата за $\perp$ -отлагане, лазерното лъчение след преминаване през телескоп, се разделя на два лъча, с помощта на разделител на лъча. Лъчението с по-нисък интензитет се изпраща към уреда за измерване на

мощността на лъчението. Другата част, след подходящо фокусиране с помощта на лещи, преминавайки през съответен прозорец, попада перпендикулярно на повърхността на подложката, която се намира в реакционната камера. В долната част на реактора се подава газ или смес от газове, в зависимост от състава на отлагания тънък слой. След протичане на реакцията, от горната страна на реактора се извеждат отработените газове. Процесът може да се контролира с помощта на оптически пирометър (контрол на температурата) и с микроскоп (контрол на морфологията на филма), така както е показано на фигурата. Методът е удобен за парофазно отлагане на точки, шрихи, и други желани структури върху подложката, като лъчението може да се контролира и с помощта на компютър.

При аранжировката за отлагане, при успоредна геометрия, лазерното лъчение навлиза в реакционната камера през прозорец. От горната страна чрез тръбен смесител се подава съответния газ, например SiH_4 (газ силан) за отлагане на Si:H . Успоредно на лъчението са поставени съответните подложки, предварително нагряващи се и по време на процеса на отлагане. Отработените газове се отстраняват с помощта на вакуум помпа, а лъчението се отвежда от камерата през прозорец, така както е посочено на фигурата. Методът е удобен за отлагане на тънък филм по цялата повърхност на подложката.

Boyd [36] предлага едно решение, което обединява двете конфигурации. Схемата е представена на фигура 4.15, която може да се опише, че работи по следния начин.

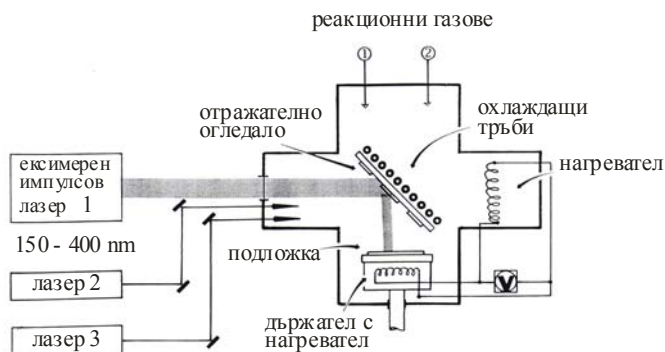


Фиг. 4.15. Схема на експериментална аранжировка за лазерен парофазов синтез, обединяващ перпендикулярна и успоредна конфигурация (Boyd [36]);

- 1 – лазер, 2 – телескоп, 3 – отслабител на лъча, 4 – разделител на лъча,
5 – измерител на интензитета на лъчението, 6 – разделител на лъча, 7 – леща,
8 – микроскоп, 9 – пирометър, 10 – нагревател, 11 – образец, 12 – държател.

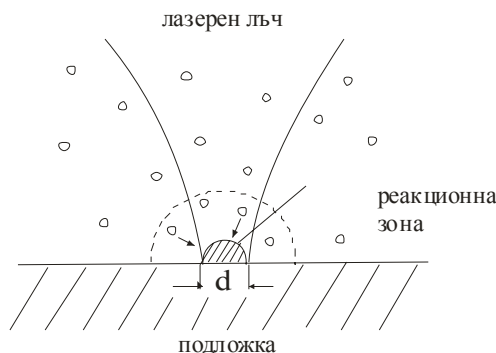
Лазерният лъч, след преминаване през телескоп и отслабител на лъчението, се разделя на два лъча. Единият условно може да се нарече “работен”, а другият отива към уреда за измерване на интензитета (мощността) на лазерното лъчение. Работният лъч, от друга страна се разделя на други два лъча, чрез разделител на лъча. Единият, чрез подходящо фокусиране и отражение, преминава през подходящ прозорец и влиза в реакционната камера, като попада перпендикулярно на подложката. Другият лъч, след отражение и фокусиране, преминава успоредно на повърхността на подложката, където протича процесът на парофазно отлагане. След работа, лъчът напуска реакционната камера през прозорец, като на изхода се измерва неговата мощност. В горната част на реакционната камера се въвежда газ (или газова смес), като от долната ѝ страна се намира отвор за отвеждане на отработените газове с помощта на вакуум помпа. Процесът на отлагане и качеството на филма се контролират с помощта на пирометър и оптичен микроскоп, така както е посочено на фигурата.

На фигура 4.16 е представена схема за лазерно лъчево огледално отлагане от газова фаза. Схемата предопределя използването на 1, 2 или 3 ексимерни лазери с емисия от 150 до 400 nm. Това са високо енергийни лазерни източници в ултравиолетовия диапазон. Лъчението попада върху специално предварително подготвени отражателни огледала, които се охлаждат, с цел да не протича отлагане върху тяхната повърхност. Следва отражение и точната огледална конфигурация се проектира върху подложката. Тя се намира в реакционната камера и може допълнително да бъде подгрявана, както и пространството на самата камера. От горната част на камерата се подава газова смес, която след взаимодействие с лазерното лъчение, се отлага като съответно покритие върху подложката.



Фиг. 4.16 Лазерно лъчево огледално отлагане на филм от газова фаза.

При всички споменати по-горе методи за отлагане на филми от газова фаза протичат сложни процеси на дифузия в областта около лазерния лъч. Масовият транспорт на молекули и дифузионните процеси са разгледани в детайли в [35]. На фигура 4.17 е показана схемата на дифузия на газовите молекули в зоната на взаимодействие и облъчване. Времето на отлагане зависи от скоростта на газовия поток, налягането в системата и дифузионната способност на молекулите.



Фиг. 4.17 Схема на зоната на дифузия на газовите молекули при лазерно индуцираните химически процеси [35].

2.3. Лазерно топене и изпаряване

Лазерното лъчево топене и изпаряване, в сравнение с традиционните методи, има следните предимства:

- Простота и ефективност при въвеждане на голямо количество енергия в работния обем,
- Безконтактно топене и изпарение и оттук – свръхчисто отлагане,
- Възможност за работа при различно разположение на мишената, спрямо фокалното петно,
- Възможност за значително концентриране на енергията на фотоните, т.е. с лекота достигане до няколко хиляди градуса на третиране за свръх късо време,
- Получаване на филми с по-високо качество по отношение на химическия състав,
- Получаване на филми и третиране (топене, изпарение), които не могат да се получат или обработят по традиционните методи,
- Възможност за работа във вакуум, газова среда и в комбинация с други методи,
- Висока степен на автоматизация (роботизация) и компютърно управление на процесите.