

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

Абляция гексагонального нитрида бора при облучении УФ лазерным излучением

В.В.Кононенко, М.С.Комленок, М.А.Дежкина, В.М.Гололобов, В.И.Конов

Экспериментально исследованы особенности абляции керамики гексагонального нитрида бора при воздействии наносекундными лазерными импульсами с длинами волн излучения 193 и 248 нм. Получены зависимости скорости удаления материала и наклона стенки кратера от плотности энергии в пятне облучения. Обнаружен режим абляции, при котором скорость удаления материала достигает 5 мкм за импульс, что не характерно для наносекундного лазерного излучения. Показано, что при относительно низких интенсивностях излучения (около 5–10 Дж/см²) угол наклона стенки формируемого кратера не превышает 20°.

Ключевые слова: рефрактивная оптика, рентгеновский диапазон, УФ лазерное излучение, лазерная абляция, нитрид бора, керамика.

1. Введение

В последнее время нитрид бора (BN) изучается очень пристально, что связано с широкими перспективами его использования в оптике и электронике. Нитрид бора является широкозонным полупроводником, имеет высокую теплопроводность, химическую и температурную стабильность, экстремальную механическую твердость и высокую температуру плавления. Нитрид бора изоэлектронен углероду и, подобно ему, существует в нескольких аллотропных модификациях, а также в аморфной форме. Наиболее распространенной и легко синтезируемой кристаллической формой нитрида бора является гексагональный нитрид бора (h-BN), имеющий графитоподобную структуру. Однако при использовании h-BN существующие технологии эпитаксиального роста больших подложек высокого кристаллического качества, которые необходимы для практического использования нитрида бора в реальных устройствах, пока далеки от совершенства. На данный момент нитрид бора доступен в основном в виде керамики. Существенным сдерживающим фактором являются также сложности при микро/нано обработке поверхности BN-подложек.

Несмотря на эти проблемы, уникальные свойства нитрида бора стимулируют исследования его свойств и новых путей использования. Например, особое внимание привлекает получение однофотонных эмиттеров в однослойных и многослойных пленках h-BN, которые могут эффективно работать при комнатной температуре, открывая таким образом новые возможности при дизайне

фотонных структур [1–3]. Значительные усилия направлены на синтез и изучение гексагональных нанотрубок [4] и монослоев [5].

Интерес к лазерной обработке нитрида бора обусловлен перспективой его применения в качестве материала для преломляющей оптики рентгеновского диапазона (1–100 кэВ) [6]. Известно, что чем ниже отношение коэффициента поглощения рентгеновского излучения для данного материала к его плотности, тем эффективней будет работать линза из этого материала [7]. Поскольку указанное отношение в первом приближении пропорционально $Z^3/(\hbar\omega^3)$ (Z – атомный номер элемента, $\hbar\omega$ – энергия фотона), для использования подходят только легкие элементы. Традиционно для изготовления преломляющих рентгеновских линз используются бериллий и алюминий [7], постепенно все большее применение находит синтетический алмаз [8]. Конкуренцию им может составить нитрид бора, однако для этого должны быть решены указанные выше проблемы синтеза и обработки BN-подложек.

Требования к технологии обработки подложки при изготовлении рентгеновской линзы определяются ее дизайном, который, в свою очередь, определяется оптическими свойствами твердого тела в рентгеновском диапазоне. Показатель преломления среды n в этой области спектра меньше единицы, поэтому простейшим фокусирующим элементом является вогнутая сферическая линза. Поскольку преломление рентгеновского излучения очень мало ($n \approx 1 - 10^{-6}$), то для того чтобы получить заметный фокусирующий эффект, создают набор линз, расположенных одна за другой вдоль оптической оси [6]. Такой фокусирующий элемент представляет собой набор цилиндрических отверстий в плоскопараллельной пластине, высверленных на одной линии. При распространении рентгеновского излучения вдоль этой линии такой элемент работает как цилиндрическая линза.

В настоящей работе исследуется возможность применения лазерной абляции для перфорации керамики h-BN. Следует отметить, что изучение особенностей взаимодействия интенсивного излучения с нитридом бора было

В.М.Гололобов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

В.В.Кононенко, М.С.Комленок, М.А.Дежкина, В.И.Конов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: vitali.kononenko@gmail.com

Поступила в редакцию 27 июля 2018 г., после доработки – 17 сентября 2018 г.

преимущественно сфокусировано на задачах лазерного осаждения [9, 10] с исследованиями лазерного факела [11], взаимной трансформации его аллотропов [12], синтеза наноструктур [4, 13, 14] и фотостимуляции поверхности [3, 15, 16]. В то же время данные по лазерной микрообработке и профилированию BN-мишеней носят достаточно ограниченный, часто качественный [17] характер. На сегодняшний день изучена абляция излучением наносекундного CO₂-лазера ($\lambda = 9 - 10.6$ мкм) [18], пикосекундного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм) [19] и фемтосекундного Ti:сапфирового лазера ($\lambda = 790$ нм) [20]. В первом случае передача энергии импульса происходит благодаря решеточному поглощению, во втором и третьем случаях – нелинейному поглощению. Нам не удалось найти данные по абляции нитрида бора УФ излучением наносекундной длительности, которое должно быть наиболее эффективным с точки зрения сверления и резки толстых пластин. В настоящей работе мы восполняем этот пробел и описываем результаты абляции поверхности h-BN с помощью УФ излучения эксимерного лазера.

2. Эксперимент

В экспериментах мы использовали таблетки из керамики h-BN, спеченные при температуре 200 °С и давлении 0.6 ГПа. Толщина таблеток составила 2 мм, шероховатость поверхности была ~ 2 мкм.

Для облучения поверхности мишени УФ излучением использовался эксимерный лазер (модель CL7100, ЦФП ИОФ РАН), излучающий импульсы наносекундной длительности ($\tau = 15$ нс). Длина волны излучения определялась составом рабочей смеси: 248 нм для KrF-смеси и 193 нм для ArF-смеси. Энергия лазерного импульса достигала 400 мДж при частоте следования импульсов до 100 Гц. В описываемых экспериментах лазер служил источником излучения в проекционной оптической схеме, равномерно освещавшим квадратную маску. Затем изображение маски с уменьшением в 20 раз проецировалось на поверхность образца короткофокусным объективом с числовой апертурой NA = 0.15. Поскольку УФ излучение испытывает существенное поглощение в воздухе [21], лазерная энергия измерялась непосредственно перед образцом. Размер области лазерного воздействия составлял 100 – 200 мкм. При этом локальная плотность энергии на поверхности образца была постоянной в пределах пятна облучения и достигала ~ 30 Дж/см². Эксперименты проводились при варьировании плотности энергии в диапазоне 0.1 – 30 Дж/см² и числа лазерных импульсов от 1 до 200000.

Для анализа поверхности после лазерного воздействия использовалась оптическая, а также сканирующая электронная микроскопия. Измерения глубины травления поверхности были проведены с использованием 50- и 100-кратного объективов. В представленных ниже данных учитывались только относительно глубокие кратеры, свыше 10 мкм. Каждое измерение повторялось несколько раз, чтобы минимизировать ошибки. Итоговая погрешность измерения глубины кратера составила около 2 мкм (20% для мелких кратеров).

3. Результаты и их обсуждение

Достоинствами наносекундных импульсов при лазерном воздействии считаются высокая скорость удаления материала и энергетическая эффективность этого процес-

са. К недостаткам (в частности, для металлов) относят низкое качество обработки, которое обусловлено главным образом плавлением материала в зоне воздействия и сложной гидродинамикой расплава в процессе его остывания и рекристаллизации. В наших экспериментах следов расплава на поверхности нитрида бора не было обнаружено ни в зоне абляции, ни в ее окрестности. Данное наблюдение согласуется с результатами других работ, которые либо отмечают отсутствие плавления, либо не подтверждают его наличия для широкого диапазона интенсивностей и длительностей воздействия [18, 20].

На рис.1 показаны зависимости глубины абляционных кратеров от числа импульсов облучения на длине волны 248 нм. Видно, что при относительно низких плотностях энергии ($F \sim 10$ Дж/см²) скорость абляции достигает нескольких микрометров за импульс. Насколько нам известно, такие экстремальные скорости абляции нитрида бора наблюдаются впервые. В предыдущих работах при плотностях энергии 10–100 Дж/см² максимальные скорости абляции составляли менее 0.5 мкм/импульс [18, 20]. Отметим, что скорость удаления материала начинает падать при достижении кратером глубины примерно 50–60 мкм, что связано, по-видимому, с постепенным развитием шероховатости на его дне (см. вставку на рис.1).

Зависимости скорости травления r поверхности керамики h-BN от плотности энергии F представлены на рис.2. Для обеих длин волн (193 и 248 нм) абляционные кривые состоят из двух участков, каждый из которых близок к логарифмической зависимости: $r = L_0 \ln(F/F_{th})$, где F_{th} характеризует пороговую энергию, при которой развивается абляция, а L_0 определяется толщиной слоя, нагретого за время импульса. Первый режим абляции с глубиной прогрева 100 – 200 нм и порогом около 0.3 – 0.5 Дж/см² (в зависимости от длины волны) реализуется при $F < 1 - 2$ Дж/см². При $F > 1 - 2$ Дж/см² наблюдается второй режим, характеризуемый гораздо более высоким значением L_0 (700–2000 нм) и, как следствие, экстремальными скоростями удаления материала. Резкого увеличения шероховатости дна и стенок кратера при переходе от первого режима абляции ко второму не наблюдалось. Точные значения F_{th} и L_0 для каждого из режимов для обеих длин волн приведены на рис.2.

Общепринято, что в случае наносекундного излучения глубина прогрева материала в зоне абляции определяется глубиной тепловой диффузии. Для керамики гексагонального нитрида бора коэффициент температуропроводности χ может быть оценен исходя из значения ко-

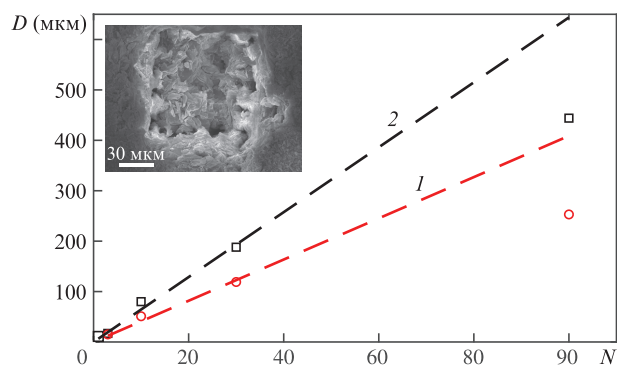


Рис.1. Зависимость глубины кратера D от числа лазерных импульсов N при $F = 8.3$ (1) и 18.1 Дж/см² (2). На вставке показан пример рельефа поверхности мишени после лазерного облучения.

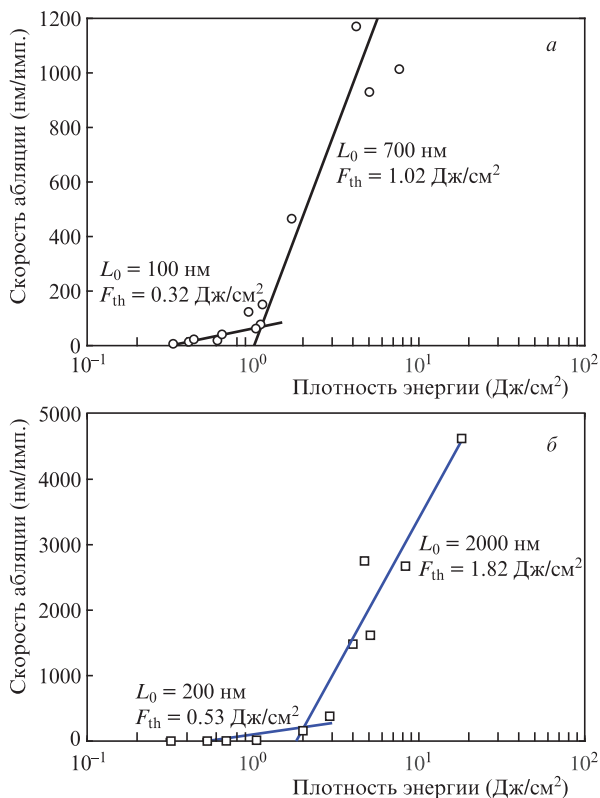


Рис.2. Абляционные зависимости керамики h-BN при облучении на длинах волн 193 (а) и 248 нм (б). Сплошные линии – функция $r \sim L_0 \ln(F/F_{th})$.

эффицента теплопроводности, взятого для кристалла h-BN со слоями кристаллической решетки, перпендикулярными тепловому потоку: $k = 30$ Вт/мК. Тогда $\chi \approx 0.18$ см²/с, а глубина тепловой диффузии за время $\tau = 10$ нс $\sqrt{\chi\tau} \approx 400$ нм, что согласуется со значениями L_0 , измеренными для первого режима абляции.

Отметим также, что значения L_0 для разных длин волн различаются в два раза. Если допустить, что глубина поглощения излучения в мишени сравнима с глубиной тепловой диффузии, то указанное различие соответствует разным коэффициентам оптического поглощения на длинах волн 193 и 248 нм. Оценить обоснованность данного предположения сложно, поскольку оптические свойства h-BN изучены недостаточно полно. Например, ширина запрещенной зоны для гексагонального нитрида бора варьируется в литературе от 3.6 до 7.1 эВ [22].

Механизм режима экстремальных скоростей абляции ясен гораздо меньше. Отметим, что подобное поведение VN-керамики наблюдалось ранее. В работе [19] продемонстрирован резкий рост абляционной зависимости, полученной при облучении кубического нитрида бора (с-BN) импульсами пикосекундной длительности. Для понимания данного режима абляции необходимы дальнейшие исследования. На этом этапе среди возможных причин выделим более высокую теплопроводность межзеренного связующего в керамике, что должно приводить к более глубокому прогреву и усиленной абляции начиная с некоторой пороговой энергии импульса. Нельзя исключить влияние ударной волны, усиливающей механическое разрушение в зоне абляции, особенно по границам кристаллов. Наконец, для керамики с-BN может иметь место эффект усиленного оптического поглощения на границах микрокристаллов, который также способствует

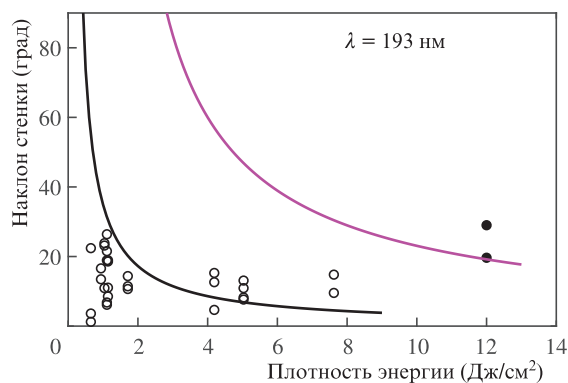


Рис.3. Зависимости наклона стенки абляционного кратера от плотности потока лазерной энергии для BN-керамики (○) и алмаза (◆) (угол ϕ отсчитывается от вертикали). Сплошные кривые – функция $\sin\phi = F_{th}/F$ ($F_{th}^{BN} = 0.32$ Дж/см², $F_{th}^{diam} = 2$ Дж/см²).

удалению материала целыми зернами. Отметим, что описанное выше развитие шероховатости на дне глубокого кратера и предположительно связанный с этим эффект уменьшения скорости абляции (см. рис.1) наблюдались именно в режиме экстремальных скоростей, что согласуется с гипотезой термоупругого разрушения керамики h-BN по межзеренным границам.

Важным фактором с точки зрения создания рентгеновского преломляющего элемента является вертикальность стенок канала при резке пластины. На рис.3 приведена зависимость наклона стенки абляционного кратера от плотности потока лазерной энергии. Видно, что наклон достаточно мал ($\phi < 20^\circ$) и слабо зависит от интенсивности излучения. При этом для получения почти вертикальной стенки необходимы относительно низкие интенсивности излучения. Для сравнения в алмазе наклон стенки кратера составляет 20–30° при плотности энергии в пучке примерно 12 Дж/см² (см. рис.3). Качественно такое поведение может быть объяснено в рамках простого подхода, который учитывает уменьшение потока энергии при увеличении угла падения излучения. В этом приближении формируемый угол наклона будет определяться соотношением плотности лазерной энергии на стенке и порогом абляции: $F \cos(90^\circ - \phi) = F_{th}$. На рис.3 приведены соответствующие кривые для керамики h-BN ($F_{th}^{BN} = 0.32$ Дж/см²) и алмаза ($F_{th}^{diam} = 2$ Дж/см²), которые демонстрируют качественное согласие с экспериментом.

4. Заключение

Изучены абляционные характеристики керамики гексагонального нитрида бора при воздействии наносекундными УФ лазерными импульсами с длинами волн излучения 193 и 248 нм.

Обнаружено, что в обоих случаях зависимости скорости травления от плотности энергии содержат два участка, характеризующих различные механизмы проникновения энергии в глубь материала. При плотности лазерной энергии ниже 1–2 Дж/см² глубина прогрева составляет примерно 100–200 нм и определяется теплопроводностью гексагонального нитрида бора. При более высоких плотностях энергии глубина проникновения составляет 700–2000 нм. Скорости абляции материала достигают при этом 1–5 мкм за импульс, что в общем не характерно для наносекундного излучения. Показано также, что благодаря низкому порогу абляции (около 0.3–0.5 Дж/см² в зависимости от длины волны) стенка кратера, формируе-

мая при сверлении нитрида бора, при относительно низких интенсивностях пучка близка к отвесной ($\phi < 20^\circ$), что открывает интересные перспективы лазерной обработки толстых пластин BN, в частности при формировании профиля рентгеновских элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №3.2608.2017/ПЧ).

1. Du X.Z., Li J., Lin J.Y., Jiang H.X. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 021110 (2015).
2. Tran T.T., Bray K., Ford M.J., Toth M., Aharonovich I. *Nature Nanotechnol.*, **11**, 37 (2016).
3. Shotan Z., Jayakumar H., Considine C.R., Mackoite M., Fedder H., Wrachtrup J., Alkauskas A., Doherty M.W., Menon V.M., Meriles C.A. *ACS Photon.*, **3**, 2490 (2016).
4. Yu D.P., Sun X.S., Lee C.S., Bello I., Lee S.T., Gu H.D., Leung K.M., Zhou G.W., Dong Z.F., Zhang Z. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1966 (1998).
5. Park J.-H., Park J.C., Yun S.J., Kim H., Luong D.H., Kim S.M., Choi S.H., Yang W., Kong J., Kim K.K., Lee Y.H. *ACS Nano*, **8**, 8520 (2014).
6. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. *Nature*, **384**, 49 (1996).
7. Lengeler B., Tümmler J., Snigirev A., Snigireva I., Raven C. *J. Appl. Phys.*, **84**, 5855 (1998).
8. Kononenko T.V., Ralchenko V.G., Ashkinazi E.E., Polikarpov M., Ershov P., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigireva I., Konov V.I. *Appl. Phys. A*, **122**, 152 (2016).
9. Kessler G., Bauer H.D., Pompe W., Scheibe H.J. *Thin Solid Films*, **147**, L45 (1987).
10. Angleraud B., Girault C., Champeaux C., Garrelie F., Germain C., Catherinot A. *Appl. Surface Sci.*, **96–98**, 117 (1996).
11. Ohba H., Saeki M., Esaka F., Yamada Y., et al. *J. Vacuum Soc. Japan*, **52** (6), 369 (2009).
12. Sokołowski M., Sokołowska A., Wronikowski M., Kosik T. *J. Mater. Sci.*, **25**, 263 (1990).
13. Golberg D., Rode A., Bando Y., Mitome M., Gamaly E., Luther-Davies B. *Diamond and Related Materials*, **12**, 1269 (2003).
14. Laude T., Matsui Y., Marraud A., Jouffrey B. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3239 (2000).
15. Kanaev A.V., Petitot J.-P., Museur L., Marine V., Solozhenko V.L., Zafirooulos V. *J. Appl. Phys.*, **96**, 4483 (2004).
16. Museur L., Anglos D., Petitot J.-P., Michel J.-P., Kanaev A.V. *J. Luminescence*, **127**, 595 (2007).
17. Walter C., Rabiey M., Warhanek M., Jochum N., Wegener K. *CIRP Annals*, **61**, 279 (2012).
18. Sumiyoshi T., Tomita H., Takahashi A., Obara M., Ishii K. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2831 (1998).
19. Daniel C., Ostendorf S., Hallmann S., Emmelmann C. *J. Laser Appl.*, **28**, 012001 (2015).
20. Hirayama Y., Obara M. *J. Appl. Phys.*, **90**, 6447 (2001).
21. Hitchcock L., Kim G.-S., Reck G., Rothe E. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **44** (3), 3730378 (1990).
22. Solozhenko V.L., Lazarenko A.G., Petitot J.P., Kanaev A.V. *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1331 (2001).