На правах рукописи

Colopup

# САВРУК ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОЩНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» и в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:	Смирнов Серафим Всеволодович,				
	доктор технических наук, профессор.				
Официальные оппоненты:	Гынгазов Сергей Анатольевич,				
	доктор технических наук, ведущий научный				
	сотрудник Проблемной научно-				
	исследовательской лаборатории электроники,				
	диэлектриков и полупроводников Института				
	неразрушающего контроля Национального ис-				
	следовательского Томского политехнического				
	университета;				
	Гришаев Михаил Владиславович,				
	кандидат физико-математических наук, стар-				
	ший научный сотрудник лаборатории дистан-				
	ционной спектроскопии атмосферы Института				
	оптики атмосферы СО РАН.				
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное об-				
	разовательное учреждение высшего профес-				
	сионального образования «Новосибирский го-				
	сударственный технический университет».				

Защита диссертации состоится « 23 » октября 2013 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «<u>19</u>» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор

(Ch

М.В. Коровкин

## Общая характеристика работы

#### Актуальность темы исследования:

Керамические материалы на основе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> широко используются в электронной и электротехнической промышленности и по совокупности электрофизических и технико-экономических параметров являются одними из наиболее пригодных для изготовления установочных электро- и радиотехнических изделий. Широкое применение алюмооксидная керамика находит в технологии изготовления подложек для интегральных схем и корпусов полупроводниковых приборов. Реальная поверхность керамических подложек, полученных по стандартной технологии, имеет большое количество дефектов – межзеренные поры, границы зерен, дефекты шлифовки, дислокации и различного рода загрязнения. Поэтому важную роль играют процессы подготовки поверхности подложек перед нанесением металлических и диэлектрических слоев и последующей пайкой и сборкой.

Уменьшить отрицательное влияние можно с помощью различных электрофизических воздействий с использованием лазерных, ионных, электронных, плазменных и других обработок. Наибольший интерес в настоящее время представляют процессы лазерной обработки и активации керамических материалов, поскольку они приводят не только к улучшению качества поверхности подложек, но и открывают путь к созданию аддитивных технологических процессов изготовления интегральных схем.

С научной и практической точки зрения также большой интерес представляет получение новых свойств материалов путем модификации поверхности с помощью лазерного воздействия. Наряду с уменьшением шероховатости поверхности, изменением химического состава приповерхностного слоя наблюдается структурирование поверхности в виде направленной перекристаллизации расплавленного слоя с образованием структуры «шевронного типа» различного масштабного уровня. Таким образом, появляется возможность управления оптическими, механическими и электрическими свойствами поверхности за счет ориентированных определенным образом структурных образований, а также существенным образом изменить каталитическую и адсорбционную способность поверхности.

**Цель** диссертационной работы – исследование процессов обработки поверхности алюмооксидной керамики лазерным ИК–излучением и их влияния на структуру и оптические и физико-химические свойства поверхности материала.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выявление механизмов дефектообразования в керамических материалах на основе оксида алюминия при воздействии лазерного излучения и установления его влияния на структуру и свойства поверхности материалов; 2. Анализ термических процессов в керамических материалах на основе оксида алюминия при локальном нагреве лазерным излучением;

3. Разработка методов исследования модифицированной поверхности керамических материалах на основе оксида алюминия;

4. Выдача рекомендаций по применению лазерной обработки поверхности керамических материалов на основе оксида алюминия в производстве электронных компонент.

# Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

1. Установлено, что при воздействии мощного лазерного излучения с длиной волны 1,06 *мкм* и плотностью мощности  $10^2 - 10^6 Bm/cm^2$  на поверхности поликристаллического оксида алюминия образуются квазипериодические наноструктуры.

2. Показано, что процесс взаимодействия лазерного излучения (с длиной волны 1,06 *мкм* и плотностью мощности  $10^2 - 10^6 Bm/cm^2$ ) с поверхностью материала имеет преимущественно тепловой механизм воздействия до момента образования эрозионной плазмы; образование плазменного факела и его последующее разгорание до температур испарения приводит к перераспределению диссипации энергии лазерного излучения в системе плазма-материал.

3. Показано, что в результате лазерной (с длиной волны 1,06 *мкм* и плотностью мощности  $10^2 - 10^6 Bm/cm^2$ ) и низкоэнергетической электронной (при давлении в рабочей камере  $5 - 15 \Pi a$  и плотности мощности пучка  $10^2 - 10^4 Bm/cm^2$ ) обработок поверхности керамических материалов на основе оксида алюминия происходит обеднение приповерхностного слоя кислородом и обогащение алюминием и углеродом.

4. Впервые проведен сравнительный комплексный анализ лазерной (с длиной волны 1,06 *мкм* и плотностью мощности  $10^2 - 10^6 Bm/cm^2$ ) и низкоэнергетической электронной (при давлении в рабочей камере 5 – 15 Па и плотности мощности пучка  $10^2 - 10^4 Bm/cm^2$ ) обработок поверхности керамических материалов на основе оксида алюминия

# Практическая значимость работы:

Полученные в работе экспериментальные и теоретические результаты положены в основу разработки лазерных методов обработки поверхности керамических материалов на основе оксида алюминия, которые использованы в технологии изготовления интегральных схем в условиях опытного производства ЗАО НПФ «Микран» (г. Томск) и ОАО «НИИ ПП» (г. Томск), а также в технологии лазерного наноструктурирования сапфировых подложек при производстве высокоэффективных полупроводниковых источников света путем создания периодических и квазипериодических светорассеивающих центров на границе раздела сапфировая подложка – *n*-слой GaN (Пат. 2472252 РФ, МПК Н 01 L 33/50, В 82 В 3/00 «Способ изготовления полупроводникового источника света»; Пат. 116693 РФ, МПК Н 01 L 33/00 «Устройство для измерения температуры полупроводниковых источников света в осветительных устройствах»).

Разработанные методы исследования структуры поверхности и состава эрозионной плазмы рекомендованы к внедрению в ЗАО НПФ «Микран» (г. Томск), а также в учебный процесс студентов кафедры Физической электроники ТУСУР (г. Томск) при изучении курса «Физико-химия наноструктурированных материалов».

# Научные положения, выносимые на защиту:

1. При воздействии лазерного излучения с длиной волны 1,06 *мкм* и плотностью мощности  $10^2 - 10^6 Bm/cm^2$  на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кислородосодержащей среде наблюдается изменение элементного и фазового состава приповерхностного слоя в сторону обеднения кислородом и с частичным переходом  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ -фазу до 50%.

2. В процессе плавления и последующей перекристаллизации поликристаллического  $Al_2O_3$  в приповерхностном слое происходит многоуровневое периодическое и квазипериодическое структурирование материала с размерами элементов структуры от десятков микрометров до десятков нанометров, геометрия которых зависит от времени воздействия и плотности мощности лазерного излучения и кристаллографической ориентации зерен  $Al_2O_3$  на поверхности.

3. Испарение и диссоциация поверхности керамики под действием лазерного излучения приводит к образованию эрозионной плазмы составом Al I, Cr I, Fe I и цветовой температурой 5300 – 5900 *K*.

4. При лазерной и низкоэнергетической электронной обработках поверхности керамических материалов на основе оксида алюминия с плотностью мощности  $10^2 - 10^4 Bm/cm^2$  механизмы воздействия идентичны и носят пре-имущественно тепловой характер.

# Личный вклад автора:

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, формулировании выводов, подаче заявок на изобретение и полезную модель, а также подготовке к публикации докладов и статей. Все результаты получены автором лично или совместно с соавторами при его непосредственном участии.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась:

– современными экспериментальными методами исследований с применением техники высокого уровня, паспортизованных опытных образцов и компьютерной обработкой экспериментальных данных с помощью стандартных прикладных программ;

– соответствием полученных экспериментальных данных теоретическим представлениям, развиваемым в работе, и непротиворечивостью вытекающих из работы следствий хорошо известным надежным данным других источников.

# Публикации:

По теме диссертации опубликовано 34 работ (12 – статьи в изданиях из перечня ВАК, 20 – доклады и тезисы на международных и всероссийских конференциях, 2 – патенты).

# Апробация работы:

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, были доложены и обсуждены на 14 всероссийских и 21 международных конференциях, симпозиумах, школах и семинарах: Международная научная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» 2008, 2010, 2012 гг. (г. Томск); Международная научно-практическая конференция «Электронные средства и системы управления» 2008 – 2012 гг. (г. Томск); Российская научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы получения и использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы и электромагнитного излучения» (с международным участием) 2009 г. (г. Томск); Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 2009, 2010 гг. (г. Томск); Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» 2009 г. (г. Санкт-Петербург); Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» 2009 – 2011 гг. (г. Томск); Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» 2009 г. (г. Ульяновск); Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами 2010 г. (г. Москва); International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows 2010 (Tomsk); International Conference and Seminar of Young Specialists. Micro/Nanotechnologies Electron Devices 2011 (Novosibirsk); International Siberian Conference on Control and Communications 2011 (Krasnoyarsk); Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» 2011 г. (г. Минск), International conference on «The kinetics and mechanism of crystallization. Crystallization and materials of new generation» 2012 г. (Ivanovo).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с договором 73 / 10 от 15.07.2010 г. в порядке реализации Постановления №218 Правительства РФ, ФЦП «Создание научных основ и технологических принципов изготовления теплосберегающих покрытий для жилых до-

мов и производственных зданий на основе соединений с фазовыми переходами, модифицированных наночастицами» (ГК № 14.В37.21.0330), ФЦП «Проведение исследований, направленных на создание основ технологий изготовления (ΓK № 02.513.11.3333), термостабилизирующих покрытий» Госзадания №7.1778.2011 на 2011 – 2015 годы на тему «Создание научных основ и технологических принципов модифицирования наночастицами с целью получения фото- и радиационно-стойких материалов для космической техники, атомной и химической промышленности, стройиндустрии» И В рамках гранта «У.М.Н.И.К.» (ГК № КР.411 / 08 от 20.02.2009 г. и ГК № 8725р / 13139 от 14.01.2011 г).

## Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из <u>87</u> наименования. Диссертация изложена на <u>114</u> страницах, содержит <u>44</u> рисунка и <u>13</u> таблицы.

### Содержание работы

Во введении дается общая характеристика работы: обоснована актуальность диссертационной работы, формулируются цель и задачи исследований, представлены научная новизна, практическое значение работы и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан аналитический обзор литературных данных по структуре, составу и свойствам алюмооксидных керамик, проведен анализ литературных данных по процессам взаимодействия лазерного излучения с керамическими материалами и показано, что нагрев с помощью лазерного излучения имеет ряд особенностей, которые позволяют говорить об этом виде нагрева, как сугубо специфическом. В главе проанализированы процессы дефектообразования в керамических материалах под действием лазерного излучения и проведена их систематизация. Показано, что процессы дефектообразования состоят из нескольких стадий – генерации, концентрации и трансформации. Рассмотрены процессы образования ванны расплава в приповерхностном слое керамических материалов. Показано, что форма ванны обусловлена конвективные потоки в расплаве, определяемые режимами лазерной обработки.

**Во второй главе** рассматриваются исследуемые образцы, экспериментальное оборудование для лазерной и электронной обработки поверхности керамических материалов, методы анализа и аналитическое оборудование, использованные в работе.

В качестве объектов исследований были выбраны алюмооксидные керамические материалы, широко используемые в электронной промышленности и характеризующихся стабильным составом и минимальным содержанием не-

7

контролируемых примесей: высокоглиноземистые материалы типа ВК-94-1, ВК-94-2 и ВК-100-1 (Донской, Тульской и Челябинской области), которые считаются модельными материалами при исследовании из физико-химических свойств. Химический состав исследуемых керамических материалов приведен в табл. 1.

Матариан	Химический состав, %							
материал	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	
ВК-100-1	99,8	—	—	—	—	—	0,2	
ВК-94-1	94,4	2,74	0,03	0,48	2,35	-	—	
ВК-94-2	94,2	3,7	_	_	_	2,1	_	

	~	1	<b>X</b> 7	· v							
	$a h \pi$		X	имицескии	COCTAR	исспелу	IEMLIY	кепами	ческих	Mate	пияпор
T.	aon.	1.	1		COCTUD	пселеду	UNIDIA	Repairin	ICCKHA	marc	phanob

Из керамики изготавливались образцы в виде полированных пластин размером 60 × 48 *мм* и толщиной от 0,5 до 1 *мм*. Структура поверхности керамических пластин состоит из отдельных зерен размером от 10 до 70 *мкм* и межзеренных пор размером от 0,5 до 20 *мкм*.

При лазерной обработке поверхности керамики в режиме сканирования использовался непрерывный лазер на Nd:YAG типа «ЛТН-102», снабженный устройством для перемещения образца на основе ЛШД на воздушной подушке разработки УП «КБТЭМ-ОМО» (Минск). ЛШД обеспечивал перемещение луча лазера по поверхности образца со скоростью (v) 10 сm/c и 17,5 сm/c, с шагом 50  $m\kappa m$  и точностью позиционирования не ниже чем  $\pm 10 m\kappa m$ . Лазер работал в непрерывном режиме со средней мощностью излучения 10 Bm, при этом лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 20  $m\kappa m$ , что позволило получить плотность мощности (q) излучения порядка  $10^4 - 10^6 Bm/cm^2$ . Как отмечалось в главе 3 данной работы, при этих условиях обработка поверхности происходит в режиме теплового потока, т.е. на поверхности задается тепловой поток, необходимый для достижения температуры плавления. В результате чего приповерхностный слой подвергается плавлению на глубину порядка 50 – 100  $m\kappa m$  с последующей перекристаллизацией.

При лазерной обработке поверхности керамики в импульсном режиме лазер на Nd:YAG типа «Квант-12». Лазер работал в импульсном режиме с длительностью импульсов (*t*) от  $10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  *с* и энергией (*W*) 4 Дж, при этом лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 50 *мкм*, что позволило получить плотность мощности излучения порядка  $10^5 - 10^6 Bm/cm^2$ .

Для проведения сравнительного комплексного анализа исследуемые образцы подвергались обработке пучком низкоэнергетических электронов с энергией 12 – 14 кэВ. Обработка осуществлялась в экспериментальной установке с плазменным источником электронов ленточной конфигурации без сканирова-

ния луча по поверхности образцов при давлении в рабочей камере 5 – 15  $\Pi a$ , плотность мощности пучка электронов составляла  $10^2 - 10^4 Bm/cm^2$ .

Исследования *структуры поверхности* керамических пластин проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-1000 (Hitachi, Япония) с разрешающей способностью 30 *нм*. Данный микроскоп оснащен системой энергодисперсионного микроанализатора SwiftED (Bruker, Германия). Получение микрофотографий, управление системой микроанализатора и обработка измерений производились посредством программного обеспечения «TM-1000» и «SwiftED». Также исследование *морфологии поверхности* осуществлялось с помощью РЭМ Zeiss Supra 55 (Carle Zeiss, Германия) с разрешающей способностью 2 *нм*. Управление микроскопом осуществляется программным обеспечением SmartSEM.

Исследования фазового состава обработанной поверхности керамических материалов проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария) в режиме шагового сканирования с большим временем регистрации в точке (монохроматизированное CuKa-излучение, шаг 0,1° по шкале  $2\theta$ , время регистрации в точке 40 *c*) в диапазоне углов  $2\theta 10 - 90^\circ$ .

Измерение микротвердости H и вязкости разрушения  $K_{1c}$  проводилось по известной методике путем вдавливания в модифицированную поверхность алмазной пирамиды Виккерса при постоянной нагрузке в 50 H с последующим определением размера отпечатка и длины трещин Палмквиста с использованием микротвердомера ПМТ-3 (ЛОМО, Россия). Время выдержки под нагрузкой составляло 10 *с*. Для статистического анализа на поверхность образцов наносилось порядка 20 отпечатков индентора. Статистическая погрешность измерений не превышала 6 – 10%.

Для получения информации о параметрах эрозионной плазмы проводилось спектроскопическое исследование излучения лазерного факела оксида алюминия на расстоянии 7 мм от образца в нормальных условиях. Регистрация эмиссионных спектров, излучаемых плазмой, осуществлялась с помощью спектрофотометра USB2000 (Ocean Optic, США) в спектральном диапазоне 170 – 870 нм. Погрешность измерения интенсивности излучения составляла 5%. Управление спектрофотометром и обработка измерений производились посредством программного обеспечения «ООІВаse32».

При измерении температуры образцов применялся теплоизоляционный экран. В основном это не сказывается на закономерностях формирования профиля температуры, но приводит к существенному уменьшению температурных градиентов. Время достижения температуры в максимуме распределения образца сокращается на 23%, перепад температур от поверхности к температур-

9

ному максимуму уменьшается на 20%. Такой величиной можно оценить вклад поверхностной теплопередачи в накоплении тепловой энергии материала.

Эффективным методом исследования поверхностных структур на оксиде алюминия является ИК-спектроскопия. Эффективность исследования обусловлена наличием сильных полос поглощения ИК-излучения как за счет возбуждения колебаний связи Al-O, так и за счет возбуждения поверхностных соединений в виде групп OH<sup>-</sup>, CO и др. Анализ химического состава и строения керамических пластин проводился с помощью ИК Фурье спектрометра Infralum FT-801 (Люмэкс-Сибирь, Россия) в спектральном диапазоне 5500 – 500 см<sup>-1</sup> и Рамановского спектрометра AvaSpec-2048FT-TEC (Avantes, Голландия) в спектральном диапазоне 4000 – 532 см<sup>-1</sup>.

Совокупность использованных методов анализа и аналитического оборудования позволяет провести комплексное исследование приповерхностного слоя алюмооксидных керамических материалов после воздействия лазерного ИК–излучения и после воздействия низкоэнергетического электронного пучка – геометрический размер образующихся структур, морфологию поверхности, химический и фазовый составы приповерхностного слоя и его оптические и физико-химические свойства.

В третьей главе изложены основные результаты по физико-химическим процессам в поликристаллическом  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при лазерном воздействии. Установлено, что при воздействии лазерного излучения с плотностью мощности  $10^2 - 10^5 Bm/cm^2$  нагрев образца происходит в режиме теплового потока. При этом при малых плотностях мощности излучения и температуре ниже температуры плавления в зоне нагрева тепловыделение в образце носит объемный характер. По мере повышения температуры образца (до температуры плавления и выше) источник тепловыделения сосредотачивается в расплавленном приповерхностном слое материала, т.е. происходит изменение функции источника тепла с объемного на поверхностный.

В результате воздействия лазерного излучения с плотностью мощности  $10^2 - 10^5 Bm/cm^2$  на поверхность алюмооксидной керамики наблюдается плавление и испарение приповерхностного слоя материала. Глубина ванны расплава зависит от таких параметров режима лазерной обработки, как мощности излучения лазера, скорости сканирования и времени воздействия. При непрерывном сканировании луча с плотностью мощности  $10^5 Bm/cm^2$  и скоростью сканирования 10 *см/с* глубина ванны расплава составила от 50 *мкм* до 30 *мкм* (рис. 1). При импульсной обработке (длительность импульсов 4·10<sup>-3</sup> *с*, энергия излучения 4 Дж) ванна расплава имела коническую форму диаметром порядка 500 *мкм* и глубиной 250 *мкм*.

10

Одновременно с процессами плавления наблюдается интенсивное испарение приповерхностного слоя керамики с образованием факела эрозионной плазмы. Состав факела состоит как из ионизированного газа окружающей среды, так и из продуктов разложения. Реакции разложения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазоне температур 2000 – 5000°C выглядят следующим образом:

$$\begin{split} Al_2O_{3m6} &\rightarrow Al_2O_{\varepsilon} + O_2; \\ Al_2O_{3m6} &\rightarrow 2Al_{\varepsilon} + 3/2O_2; \\ Al_2O_{3m6} &\rightarrow Al_2O_{2\varepsilon} + O; \\ Al_2O_{3m6} &\rightarrow Al_2O_{2\varepsilon} + O; \\ \end{split} \qquad \begin{array}{ll} Al_2O_{3m6} &\rightarrow AlO_{\varepsilon} + 1/2O_2; \\ Al_2O_{3m6} &\rightarrow AlO_{2\varepsilon} + Al_{\varepsilon} + O; \\ Al_2O_{3m6} &\rightarrow Al_2O_{2\varepsilon} + O; \\ \end{array}$$

При этих температурах атомы возникающих химических соединений способны переходить в возбужденное состояние и давать эмиссионные спектры в виде узких интенсивных линий.



Рис. 1. Ширина (а) и глубина (б) полосы сканирования в керамике ВК-94-1: диаметр фокального пятна 30 *мкм*, плотность мощности 10<sup>5</sup> *Bm/cm*<sup>2</sup>, скорость сканирования 10 *см/с* 

Спектры для импульсного режима обработки характеризуются наличием в области 300 – 400 *нм* ряда интенсивных спектральных линий, которые принадлежат Al I и Cr I. В спектрах для режима сканирования наиболее интенсивные линии смещены в области 450 –550 *нм* и принадлежат Al I, Cr I и Fe I. Эмиссионные спектры лазерной эрозионной плазмы вблизи поверхности керамики BK-94-1 не являются суперпозицией наиболее интенсивных линий составляющих элементов материал. Вид спектров обусловлен химическими реакциями в лазерном факеле и способами диссоциации молекул. Оценка цветовой температуры при лазерном воздействии составляет 5300 – 5900 *К*. Степень ионизации частиц в эрозионной плазме, возбужденной лазерным лучом, составляет I.

В четвертой главе изложены основные результаты исследования структуры и свойств оксида алюминия после лазерной обработки. Технологии лазерного микро- и наноструктурирования материалов важны для многих областей науки и техники – в технологиях хранения информации, при производстве приборов опто- и наноэлектроники, в технологиях управления механическими и оптическими свойствами твердых тел. Образующиеся при лазерном воздействии структуры обладают уникальными свойствами и часто не могут быть получены с использованием других (нелазерных) технологий.

В результате лазерного воздействия в оплавленном слое алюмооксидной керамики наблюдаются значительные изменения структуры и химического состава – происходит частичная потеря кислорода, которая влечет изменение цвета поверхности материала и перестройку кристаллической структуры оксида алюминия от  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 2 – 3 представлены РЭМ фотографии поверхности алюмооксидной керамики после лазерной обработки. С помощью микроскопического анализа установлено структурирование поверхности, которое можно условно разделить на несколько масштабных уровней: макро-, микро- и наноструктурирование. Эти уровни структурирования присутствуют на поверхности материала как при обработке в режиме сканирования, так и при импульсном режиме лазерной обработки. Макроструктурирование (рис. 2, а) связано с глобальным улучшением поверхности (уменьшением шероховатости) и созданием волнистой структуры (полос сканирования) с кажущимся периодом порядка 50 *мкм*.

Особенностью работы ЛШД является обеспечение движения индуктора с образцом с дискретностью шага  $1 - 2 \, M \kappa M$  и шаговой частотой от 1 до  $10 \, \kappa \Gamma \mu$ . Таким образом, на поверхности ванны расплава формируются колебания с длиной волны, равной шагу перемещения ЛШД. Это позволяет получить на поверхности рельефные микроструктурные образования (рис. 2, б).

Одновременно на поверхности волнистой микроструктуры формируется наноструктура, которая связана с перекристаллизацией  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. наноструктурирование (рис. 2, в) связано с кристаллизацией второй фазы ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на поверхности кристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Благодаря кристаллизации  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляется возможность направленного изменения структуры поверхности. Характерный размер наноструктур составляет 50 –180 *нм*. Отсутствие правильной огранки кристаллов указывает на неустойчивость процесса кристаллизации. В результате затвердевания расплава наблюдаются образования  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ориентация которых зависит от ориентации зерна, на поверхности которого они растут.

Макроструктурирование при импульсном режиме обработки связано с образованием ванн расплава конической формы глубиной 100 – 250 *мкм* и диаметром 230 – 500 *мкм* (рис. 3, а).

При импульсном воздействии лазерного излучения на материал образующиеся наноструктуры имеют правильную кубическую форму, что свидетельствует об образовании новой фазы –  $\gamma$ -фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, г). Средний размер зерна составляет 150 *нм*. Кристаллизация материала зависит от ориентации зерен. Это также подтверждается результатами рентгенофазового анализа.



Рис. 2. Структура на поверхности алюмооксидной керамики ВК-94-1 после обработки сканированием лазерным лучом (*q* = 10<sup>5</sup> *Bm/cm*<sup>2</sup> и *v* = 10 *cm/c*): макроструктура (а), микроструктура (б) и наноструктура (в, г)

Таким образом, показано, что с помощью лазерной обработки возможно образование наноструктуры на поверхности поликристаллических материалов. При этом форма и размер кристаллитов зависят как от направления и скорости течения расплава, так и от ориентации отдельных зерен. Появляется возможность управления оптическими, механическими и электрическими свойствами поверхности за счет ориентированных определенным образом структурных образований.

Результаты рентгенофазового анализа также свидетельствуют о наличии структуры на поверхности керамических пластин после лазерной обработки. Так, например, на дифрактограмме исходной керамики максимальная линия приходится на 57,5° (плоскость кристаллизации [116]), а после лазерной обработки – на 35,1° (плоскость кристаллизации [104], перпендикулярная плоскости поверхности пластины), т.е. происходит направленная перекристаллизация приповерхностного слоя материала. Анализ дифрактограмм исследуемых образцов показывает, что керамика ВК-94-1 после обработки лазерным излучением имеет постоянную решетки  $a_0$  равную 7,92 Å, которая соответствует  $\gamma$ -фазе алюмооксидной керамики. Это свидетельствует о том, что лазерная обработка

поверхности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к изменению постоянной решетки и образованию новой фазы –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, дифрактограммы указывают на разупорядочивание структуры приповерхностного слоя после лазерной обработки (уменьшение интенсивности пиков и их уширение) и ее частичную аморфизацию с появлением  $\gamma$ -фазы (доля содержания  $\gamma$ -фазы равна 50%).



Рис. 3. Структура на поверхности алюмооксидной керамики ВК-94-1 после лазерной обработки в импульсном режиме ( $W = 4 \ \square \mathcal{A} \mathcal{K}, t = 4 \cdot 10^{-3} c$ ): макроструктура (а) и наноструктура (б, в, г)

Нарушение стехиометрии в сторону недостатка кислорода при лазерной обработке приводит к изменению состава и кристаллической структуры приповерхностного слоя с образованием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образование новой фазы приводит к переходу 1/3 ионов Al<sup>3+</sup> из октаэдрического в тетраэдрическое окружение. На снижение координационного числа с 6 для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 4 для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указывает характерная линия поглощения на спектре ИК–отражения керамики в области частот 750 – 850 *см*<sup>-1</sup>. В исследуемой керамике ВК-94-1 содержится примесь хрома порядка 0,48%. Данная керамика имеет структуру типа рубина, обладая сильной люминесценцией за счет возбуждения ионов Cr<sup>3+</sup>, находящихся в октаэдрических позициях. Можно предположить, что часть ионов Cr<sup>3+</sup> тоже перейдет в тетраэдрические позиции, что должно отразиться на спектрах отражения и

фотолюминесценции. После лазерного воздействия на алюмооксидную керамику ВК-94-1 (рис. 4, а) и ВК-94-2 (рис. 4, б) на спектрах ИК–отражения появляется дополнительное поглощение при 900 – 970  $cm^{-1}$ , обусловленное увеличением концентрации атомных групп [AlO<sub>4</sub>].

Переход ионов Cr<sup>3+</sup> в тетраэдрические позиции, в которых люминесценция не наблюдается, влечет уменьшение интенсивностей линий фотолюминесценции R1 и R2 после лазерной обработки поверхности (рис. 5).



Рис. 4. Спектры ИК-отражения керамики ВК-94-1 (а) и ВК-94-2 (б): 1 – исходная керамика; 2 – после лазерной обработки в режиме сканирования  $(q = 10^4 Bm/cm^2$  и v = 10 cm/c)

Уменьшение выхода фотолюминесценции связано также с повышением оптической плотности модифицированного лазерной обработкой приповерхностного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 5. Спектры фотолюминесценции керамики ВК-94-1: 1 – исходная керамика; 2 – после лазерной обработки в режиме сканирования (q = 10<sup>4</sup> Bm/cm<sup>2</sup> и v = 10 cm/c)



Рис. 6. Диффузное отражение исходной (1) и нанооструктурированной (2) поверхности керамики ВК-94-1 при угле падения излучения 30°

Диффузная отражающая способность на наноструктурированной поверхности керамики ВК-94-1 существенно возрастает в диапазоне длин волн от 350 до 600 *нм* (рис. 6). На наноструктурированных подложках размером 10×10 *мм*  были собраны макеты 4-х элементных светодиодных модулей. В качестве активных элементов использовались кристаллы фирмы SemiLED типа SL-V-B24AD. После лазерной обработки подложки на ее поверхность магнетронным распылением наносилась тонкопленочная металлизация, состоящая из подслоя хрома толщиной 0,1 *мкм* и слоя меди толщиной 1 *мкм*. Топологический рисунок формировался с помощью фотолитографии. После сборки проводились сравнительные фотометрические измерения светового потока модулей, собранных на обычной и наноструктурированной подложке. Измерения показали, что при использовании лазерного наноструктурирования световой поток при прямом токе через кристаллы в 350 *мА* увеличился с  $85 - 90 \ nm/Bm$  до  $102 - 112 \ nm/Bm$ . При этом пространственное распределение интенсивности излученного модулем света близко к ламбертовскому, что обусловлено многократностью отражений излучения от боковых поверхностей наноструктур.

Измеренное значение коэффициента  $K_{1c}$  при лазерной обработке для пластин из керамики ВК-94-1 достигало 3,44 МПа/М<sup>3/2</sup> (исходное значение  $K_{1c}$  составило 3,3 МПа/М<sup>3/2</sup>), в то время как для пластин из керамики ВК-94-2 оно достигало 3,2 МПа/М<sup>3/2</sup> (исходное значение  $K_{1c}$  составило 3 МПа/М<sup>3/2</sup>), что связано с повышенным содержанием стеклофазы в оплавленном слое (до 12%).

**В пятой главе** приводятся результаты исследований физико-химических процессов в поликристаллическом  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии пучка низкоэнергетических электронов. Энергетическое воздействие электронным пучком и лазерным излучением носит тепловой характер независимо от вида излучения, по крайней мере, в диапазонах энергий, плотностей мощности и в условиях кислородосодержащей среды, используемых в данной работе.

На рис. 7 представлены результаты экспериментальных измерений температуры обратной стороны керамической пластины ВК-94-1 и ВК-100-1 при воздействии сфокусированным излучением непрерывного лазера на Nd:YAG на участке диаметром 3 *мм* (кривые 1 и 2) и при воздействии сфокусированным низкоэнергетическим пучком электронов на участке диаметром 5 *мм* (кривая 3).

Количество тепла, поступающее на нижнюю поверхность подложки, уменьшается, поэтому за счет теплообмена температура нижней поверхности подложки начинает уменьшаться до тех пор, пока тепловая волна от образовавшегося поверхностного источника тепла не достигнет нижней поверхности. При анализе кривой 3 на рис. 7 установлено, что электронная обработка поверхности керамики происходит в режиме теплового потока со скоростью нагрева 20 °*C*/*c* и градиентом температур 1100 °*C*/*cм*.



Рис. 7. Изменение температуры обратной стороны керамики при локальном лазерном (1, 2) и электроннолучевом (3) нагреве: 1 – ВК-100-1, толщиной 1 *мм*, *q*<sub>0</sub> (10<sup>4</sup> *Bm/см*<sup>2</sup>) = 9; 2 – ВК-100-1, толщиной 1 *мм*, *q*<sub>0</sub> = 7; 3 – ВК-94-1, толщиной 2,5 *мм*, *q*<sub>0</sub> = 9

При нагреве поверхности керамики электронным пучком и лазерным излучением, глубина *h* проплавления при одинаковых плотностях мощности будет различаться.

Глубина проплавления для электронно-лучевой обработки при плотности мощности пучка 10<sup>5</sup> *Bm/см*<sup>2</sup> составляет 200 *мкм* (рис. 8).



Рис. 8. Глубина проплавления керамики ВК-94-1 при плотности мощности пучка 10<sup>5</sup> *Bm/см*<sup>2</sup>

Как показали проведенные экспериментальные исследования, несмотря на одинаковый характер лазерного и электронного воздействия и сопоставимые значения плотностей мощности этих воздействий, состав и свойства эрозионных плазм имеют существенные различия в первую очередь по цветовой температуре, оценка которой дает следующие результаты: при электронном воздействии цветовая температура имеет значение 4300 – 4500 *K*, в то время как при лазерном она составляет 5300 – 5900 *K*.

И как следствие, эрозионные плазмы различаются по составу и степени ионизации распыляемых частиц: плазма, возбужденная лазерным лучом, состоит из Al I, Cr I, Fe I, а степень ионизации частиц составляет I; плазма, возбужденная электронным пучком, состоит из Al II, Fe I и атомов O, а степень ионизации частиц в плазме достигает II.

На рис. 9 представлены РЭМ фотографии поверхности алюмооксидной керамики после электронно-лучевой обработки.

При воздействии электронного пучка с выбранной плотностью мощности  $(10^3 - 10^4 Bm/cm^2)$  происходит оплавление поверхности керамики, что в свою очередь приводит к улучшению поверхности, заплавлению межзеренных пор (рис. 9, а, б) и последующей перекристаллизации приповерхностного слоя материала (рис. 9, в, г). В этом случае форма растущих кристаллитов определяется

временем воздействия электронного пучка (рис. 9, а, б) и профилями распределения температур, как внутри, так и на границах расплавленной области, при этом максимальная дефектность наблюдается на границе зерен (рис. 9, в, г).



Рис. 9. Структура на поверхности алюмооксидной керамики ВК-94-1 после электронной обработки: а, в –  $q = 10^4 Bm/cm^2$ , t = 10 c; б,  $\Gamma - q = 10^4 Bm/cm^2$ , t = 30 c

Проведенный рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что после электронной обработки поверхности интенсивность линий соответствует исходной, что говорит об отсутствии изменения направления структуры на поверхности керамических подложек. Так, например, на дифрактограммах до и после электронной обработки подложек максимальная линия приходится на 57,5° (плоскость кристаллизации [116]). Анализ дифрактограмм исследуемых образцов показывает, что керамика ВК-94-1 после обработки электронным пучком имеет постоянную решетки  $a_0$  равную 7,81 Å, которая соответствует  $\gamma$ -фазе алюмооксидной керамики. Это свидетельствует о том, что электронная обработка поверхности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к изменению постоянной решетки и образованию новой фазы –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание  $\gamma$ -фазы в приповерхностном слое зависит от плотности мощности излучения и времени воздействия и может достигнуть 100 %. Как и при лазерной, так и при электронной обработки поверхности керамики нарушение стехиометрии в сторону недостатка кислорода приводит к изменению состава и кристаллической структуры приповерхностного слоя с образованием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На спектрах ИК–отражения после электронного воздействия на алюмооксидную керамику также появляется полоса поглощение в области частот 750 – 850 *см*<sup>-1</sup> (снижение координационного числа с 6 для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 4 для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и полоса поглощения при 900 – 970 *см*<sup>-1</sup>, обусловленная увеличением концентрации атомных групп [AlO<sub>4</sub>] (рис. 10).



Рис. 10. Спектры ИК-отражения керамики ВК-94-1 (а) и ВК-94-2 (б): 1 – исходная керамика; 2 – после электронной обработки ( $q = 10^4 Bm/cm^2$ , t = 10 c)

В заключении приводятся основные результаты и выводы проделанной работы.

#### Основные результаты и выводы

1. Лазерная и электронная обработки поверхности поликристаллического α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводят к уменьшению шероховатости поверхности, повышению микротвердости приповерхностного слоя, что позволяет повысить качество и надежность приемо-передающих устройств СВЧ диапазона. Таким образом, показано, что лазерная и электронная обработки поверхности являются эффективными методами улучшения поверхности керамических подложек ГИС СВЧ.

2. Лазерная и электронная обработки поверхности керамических материалов имеют тепловой характер, связанный с плавлением приповерхностного слоя, образованием γ-фазы и последующей перекристаллизацией образовавшейся фазы.

3. При лазерной обработке на поверхности поликристаллического α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> создается управляемая структура различного масштабного уровня: макроструктурирование (глобальное улучшение поверхности и создание полос сканирования), микроструктурирование (перекристаллизация α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, создание рельефных микроструктурных образований), наноструктурирование (кристаллизация γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности кристаллов α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

4. При лазерной обработке наблюдается образование наноструктуры с кристаллизацией в направлении [104]. В связи с этим появляется возможность направленного изменения структуры поверхности материала путем изменения плотности мощности лазерного излучения и скорости сканирования луча с целью управления оптическими, механическими и электрическими свойствами поверхности.

5. При обработке поверхности поликристаллического  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лазерным и электронным излучением наблюдается нарушение стехиометрии приповерхностного слоя в сторону недостатка кислорода. Это приводит к перестройке кристаллической структуры, что сказывается на изменении оптических свойств керамики. Установлено, что часть ионов Al<sup>3+</sup> переходит из октаэдрических в тетраэдрические кислородные кластеры. Это приводит к появлению на ИКспектрах полосы поглощения при 900 – 970 *см*<sup>-1</sup>, обусловленного увеличением концентрации атомных групп [AlO<sub>4</sub>].

6. Созданные на поверхности поликристаллического  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью лазерного излучения наноструктуры позволяют повысить светоотдачу светодиодных модулей до 102 - 112 лм/Bm в сине-зеленой области спектра в диапазоне длин волн от 350 до 600 *мкм* и улучшить пространственное распределение светового потока. Разработанный метод формирования наноструктур может быть использован при создании высокоэффективных полупроводниковых источников света и дифракционных оптических приборов.

## Основные публикации

1. Саврук, Е. В. Структура поверхности алюмооксидной керамики после лазерной обработки / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов, А. Н. Швайцер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 11/2. – С. 114 – 117.

2. Саврук, Е. В. Лазерная и электронно-лучевая модификация поверхности алюмооксидной керамики в кислородосодержащей среде / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009.– Т. 52. – № 11/2. – С. 247 – 251.

3. Саврук, Е.В. Исследование структуры поверхности подложек ГИС СВЧ из алюмооксидной керамики после электронной и лазерной обработки / Е.В. Саврук, С.В. Смирнов // Доклады ТУСУР. – 2010. – № 1 (21). – С. 123 – 127.

4. Саврук, Е. В. Нанотекстурирование поверхности алюмооксидной керамики с помощью лазерных и электронных пучков / Е. В. Саврук // Доклады ТУСУР. – 2010. – № 2 (22). – С. 204 – 206.

5. Михайлов, М. М. Изменение гранулометрического состава порошков титаната бария при прогреве и перетирании / М. М. Михайлов, Т. А. Утебеков, С. А. Юрьев, **Е. В. Саврук**, Э. О. Поморцева, И. В. Серебренникова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010.– № 7 – С. 92 – 93.

6. Саврук, Е. В. Плавление, испарение и кристаллизация приповерхностного слоя оксида алюминия при лазерной и электронно-лучевой обработке / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/3. – С. 204 – 207.

7. Саврук, Е. В. Исследование структуры алюмооксидной керамики после электронной и лазерной обработки / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – № 6. – С. 32 – 35.

8. Саврук, Е. В. Получение периодических наноструктур γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии лазерного излучения / Е. В. Саврук // Доклады ТУСУР. – 2011. – №2 (24). – С. 52 – 54.

9. Смирнов, С. В. Температурная зависимость спектров излучения светодиодов белого свечения на основе нитрида галлия и его твердых растворов / С. В. Смирнов, **Е. В. Саврук**, Ю. С. Гончарова // Доклады ТУСУР. – 2011. – №2 (24). – С. 55 – 58.

10. Дохтуров, В. В. Тепловой режим светодиодов в сигнальных лампах синего и белого света / В. В. Дохтуров, С. В. Смирнов, **Е. В. Саврук**, Ю. С. Гончарова // Электроника и электрооборудование транспорта. – 2012. – № 5–6. – С. 37 – 39.

11. **Саврук, Е. В.** Модификация поверхности Mn-Zn-феррита пучком низкоэнергетических электронов / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов, А. С. Климов // Доклады ТУСУР. – 2012. – № 2-2 (26). – С. 172 – 174.

12. Саврук, Е.В. Возбуждаемые лазерным излучением конвективные движения в расплаве α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 1/2. – С. 233 – 235.

13. Пат. 2472252 Российская Федерация, МПК Н 01 L 33/50, В 82 В 3/00. Способ изготовления полупроводникового источника света / Гончарова Ю.С., Саврук Е.В., Смирнов С.В.; заявители и патентообладатели Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники; Гончарова Ю.С., Саврук Е.В., Смирнов С.В. – № 2011125739/28; заявл. 22.06.11; опубл. 10.01.13, Бюл. № 1. – 10 с.

14. Пат. 116693 Российская Федерация, МПК Н 01 L 33/00. Устройство для измерения температуры полупроводниковых источников света в осветительных устройствах / Гончарова Ю.С., Саврук Е.В., Смирнов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2011151030/28; заявл. 14.12.11; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15. – 5 с.

15. **Savruk, E. V.** Near-Surface Layer Recrystallization of Ceramic Products by Means of Low-Energy Electron and Laser Exposure / E. V. Savruk, S. V. Smirnov //  $10^{th}$  International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings / Tomsk: Publishing House of the IOA SB RAS, 2010. – P. 470 – 473.

16. **Savruk, E. V.** Nanotexturing of ceramic products surface by means of lowenergy electron and laser exposure / E. V. Savruk, S. V. Smirnov // Micro/Nanotechnologies Electron Devices (EDM): Proceedings of International Conference and Seminar of Young Specialists. – Novosibirsk, 2011. – P. 96 – 99 (IEEE Catalog Number: 10.1109/EDM. 2011.6006904).

17. **Savruk, E. V.** Laser Treatment of Aluminum Oxide Ceramics Substrates Surface for Microwave Hybrid IC's / E. V. Savruk, S. V. Smirnov // International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2011): Proceedings. – Krasnoyarsk, 2011. – P. 239 – 241 (IEEE Catalog Number: CFP09794-PRT).

Тираж 100 экз. Заказ 870. Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40. Тел. (3822) 533018.