

05:07

©1993 г.

ФАЗОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.П.Волков, П.А.Скиба, А.В.Хомченко

Экспериментально исследованы особенности кинетики локальной кристаллизации пленок титансодержащих стекол под действием излучения CO_2 лазера ($\lambda = 10.6$ мкм) фиксированной мощности. Показано, что сканирование лазерного излучения по поверхности пленки приводит к формированию периодических фазовых структур. Полученные результаты обсуждаются в рамках модели, учитывающей возможность возникновения в этом случае режима взрывной кристаллизации.

Лазерная обработка поверхности титансодержащего стекла позволяет создать в нем области локальной кристаллизации. При этом в результате изменения соотношения кристаллической и аморфной фаз изменяется прозрачность модифицированной области в видимом диапазоне. В зависимости от плотности мощности q лазерного излучения и времени его воздействия интегральный коэффициент пропускания τ света закристаллизованным участком может изменяться от исходного значения τ_0 до $\sim 0.05\tau_0$. Установлено существование автоколебательного режима изменения τ , обусловленного периодически повторяющимися процессами плавления кристаллов и кристаллизации стекла при $q = \text{const}$ [1].

В целях снижения энергетических затрат на осуществление фазовых переходов представляют интерес исследования особенностей лазерно-стимулированной фазовой модификации таких материалов в виде пленочных структур, когда толщины пленок соизмеримы с длиной волны излучения. В этом случае вследствие зависимости поглощательной способности пленки от ее толщины [2] возможно и наиболее яркое проявление эффектов, обусловленных тепловой неустойчивостью фронта фазовых превращений при распаде "замороженных" метастабильных состояний [3,4].

В данной работе приведены результаты исследований термической устойчивости пленок титансодержащих стекол (толщиной $d \lesssim 1$ мкм) по отношению к кристаллизации при локальном нагреве излучением CO_2 лазера ($\lambda = 10.6$ мкм).

Пленки нанесли на полированную поверхность кварцевых подложек путем высокочастотного распыления стеклокерамики (ситалла СТ-50) в атмосфере аргона и кислорода при общем давлении газов 10^{-3} Па

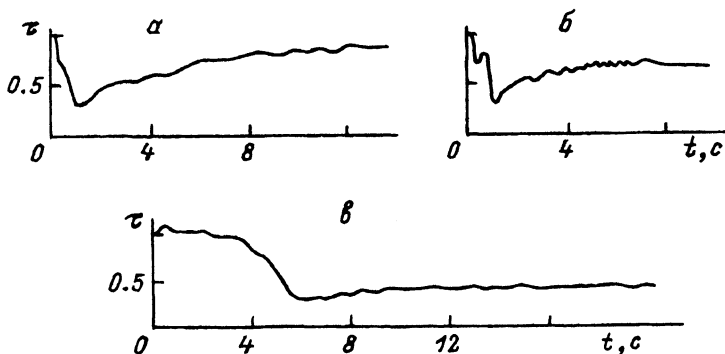


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания τ стеклянной пленки от времени t воздействия излучения CO_2 лазера при $p = 7$ (а), 6.2 (б), 4 Вт (в).

(парциальное давление кислорода составляло $2.5 \cdot 10^{-4}$ Па) в установке триодного типа. Температура T_s подложек при напылении ситалла не превышала 200°C при скорости напыления $v_n \sim 15 \text{ \AA}/\text{мин}$. Перед облучением образцы подогревались до температуры $T_n = 400\text{--}500^\circ \text{C}$.

При воздействии излучения CO_2 лазера с плотностью светового потока $q \gtrsim 10^2 \text{ Вт}/\text{см}^2$ на поверхность пленки титансодержащего стекла наблюдается ее локальная кристаллизация в области облучения. Динамика процесса фазовых превращений контролировалась по изменению прозрачности пленки вследствие возрастания рассеяния стеклом света при кристаллизации [1]. Измерялся интегральный коэффициент пропускания τ пленкой излучения He-Ne лазера ($\lambda = 632 \text{ нм}$), световой пучок которого направлялся в зону, облучаемую CO_2 лазером. За единицу коэффициента пропускания условно принималась величина сигнала фотоэлемента до начала кристаллизации.

В данном случае, как и при фазовой модификации массивных образцов [1], τ можно изменять в широких пределах путем изменения времени воздействия, мощности лазерного излучения p , температуры предварительного подогрева образца T_n . На рис. 1 представлены характерные зависимости τ от времени воздействия лазерного излучения при различных значениях q для случая кристаллизации аморфной пленки титансодержащего стекла на кварцевой подложке. Как следует из графиков, при $p \gtrsim 4 \text{ Вт}$ имеют место кристаллизация и последующее “просветление” пленки вследствие плавления образовавшихся кристаллов: τ , достигнув минимума, начинает возрастать (кривые а, б). В случае, представленном на рис. 1, в, наблюдается только кристаллизация пленки, поскольку величина плотности мощности недостаточна для достижения температуры плавления кристаллов. Время достижения минимума τ (т.е. максимальной для данного режима облучения степени кристаллизации) уменьшается с ростом q .

Фазовая модификация пленок титансодержащего стекла при $p = \text{const}$ также сопровождается характерными осцилляциями τ , которые обусловлены периодически повторяющимися процессами кристаллизации и аморфизации материала в области облучения [1]. Наиболее отчетливо такие осцилляции наблюдаются при $p < 3 \text{ Вт}$. Из рис. 2 видно, что для каждого значения q существует временной интервал, в котором име-

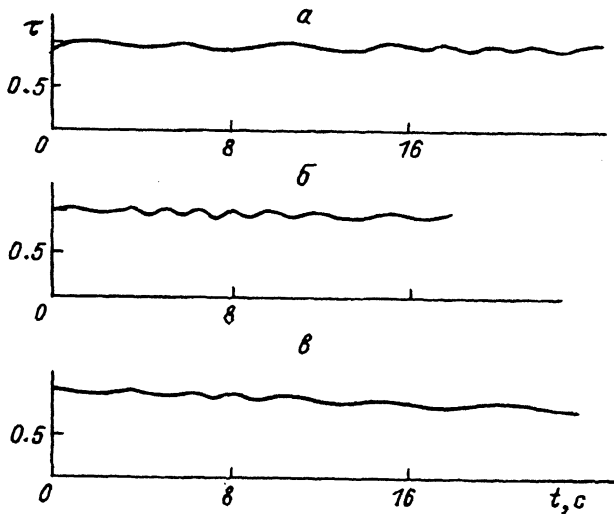


Рис. 2. Изменение во времени коэффициента пропускания τ стеклянной пленки видимого излучения ($\lambda = 632$ нм) при различной мощности излучения CO_2 лазера. $p = 2.2$ (а), 2.5 (б), 2.7 Вт (в). Диаметр светового пятна 1.5 мм, $T_{\text{п}} = 500$ °С, $d = 0.3$ мкм.

ют место колебания τ с меньшим периодом. При увеличении q этот интервал смещается к началу воздействия излучения CO_2 лазера. Такие особенности изменения τ при постоянной плотности мощности воздействующего излучения могут быть связаны с увеличением скорости фазовых переходов в указанном временном интервале.

Для анализа физического механизма изменения периода колебаний τ при $p = \text{const}$ воспользуемся известной в теории кристаллизации зависимостью скорости распространения фронта кристаллизации v от температуры T [4]

$$v = v_0 e^{-E/T} \left\{ 1 - \exp \left[-\Delta H \left(T^{-1} - T_f^{-1} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где T_f — температура плавления, ΔH — теплота кристаллизации на одну частицу в град при $T = T_f$, E — энергия активации (в град), v_0 — предэкспоненциальный фактор.

Рассмотрим случай, когда поверхность стеклянной пленки равномерно облучается лазерным излучением и фронт кристаллизации движется в направлении от ее свободной поверхности к подложке. Тогда в соответствии с (1) количество теплоты, выделяющейся при кристаллизации, на единицу площади поверхности пленки в единицу времени в приближении квазистационарности движения фронта кристаллизации может быть представлено как

$$Q = Q_0 v = Q_0 v_0 e^{-E/T} \left\{ 1 - \exp \left[-\Delta H \left(T^{-1} - T_f^{-1} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

где Q_0 — удельная теплота кристаллизации.

Тепловой поток из пленки в подложку в рассматриваемой модели может быть приближенно описан выражением

$$Q_t = k(T - T_s)/d, \quad (3)$$

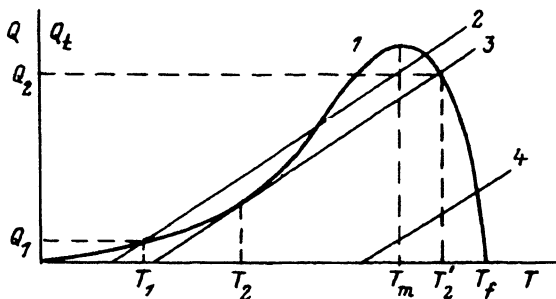


Рис. 3. Зависимость плотностей мощности тепловыделения в пленке вследствие кристаллизации (1) и теплоотвода в подложку при значениях температуры $T_s = T_{s1}$ (2), T_{s2} (3), T_{s3} (4).

где k — коэффициент теплопроводности материала пленки.

Зависимость (2) имеет (рис. 3) максимум при значении температуры $T = T_m$, соответствующем максимальной скорости кристаллизации, и обращается в нуль в точках $T = 0$ и $T = T_f$. Повышение температуры подложки приводит к смещению $Q_t(T)$ в сторону больших температур параллельно самой себе, вследствие чего повышается температура T_1 , которая является точкой устойчивого равновесия температуры фронта кристаллизации с соответствующим ей значением скорости

$$v_1 = v(T_1) = Q_1(T_1)/Q_0. \quad (4)$$

При достижении величины $T_s = T_{s2}$ кривая зависимости $Q_t(T)$ становится касательной к $Q(T)$ в точке $T = T_2$. В этом случае, вследствие того что $Q(T) > Q_t(T)$, при $T_2 < T < T_2'$ происходит быстрый саморазогрев фронта кристаллизации и резкое повышение его скорости до равновесного значения

$$v_2 = v(T_2') = Q_2/Q_0. \quad (5)$$

Дальнейшее повышение T_s вызывает уменьшение скорости кристаллизации вплоть до достижения температуры плавления T_f . Следовательно, в нашем случае повышение температуры подложки из-за теплообмена с пленкой, нагреваемой лазерным излучением, в результате выделения тепла при кристаллизации должно приводить в начальный период к относительно, а при достижении значений температур $T = T_{s2}$ и $T = T_2$ к резкому возрастанию скорости кристаллизации v . Дальнейший нагрев подложки приводит к уменьшению величины v . Заметим, что даже при плотности мощности воздействующего излучения, недостаточной для достижения температуры T_f , выделение энергии при кристаллизации может привести к плавлению образовавшихся кристаллов. Причем вследствие теплоотвода температура T_f будет достигаться тем быстрее, чем выше скорость кристаллизации. При плавлении энергия поглощается, температура в области облучения уменьшается, и процесс повторяется снова.

В рамках рассматриваемой модели зависимость периода осцилляций τ от времени воздействия излучения CO_2 лазера может быть связана с зависимостью скорости фазовых превращений от изменяющейся во времени температуры облучаемой пленки, а резкое изменение периода таких осцилляций происходит при выполнении условий взрывной кристаллизации на границе раздела фаз. Уменьшение времени начала "высокочастотных" колебаний τ с ростом q объясняется тем, что при возрастании q уменьшается интервал времени, необходимый для достижения

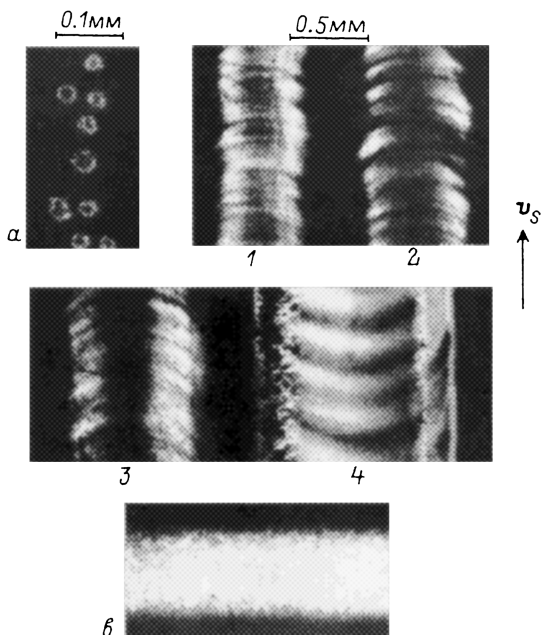


Рис. 4. Поверхности пленок, облученных сканирующим лазерным излучением.

a, б — стекло; *в* — стекло + TiO_2 . Толщина стеклянной пленки 0.4 мкм, TiO_2 — 0.5 мкм; $q = 10^2$ (*a*), $4 \cdot 10^2$ (*б, 1-3*; *в*), $2.5 \cdot 10^3$ Вт/см² (*б, 4*); $v_s = 0.75$ (*a*), 1.7 (*б, 1, 4*; *в*), 1 (*б, 2*), 0.3 мм/с (*б, 3*); $T_{\text{п}} = 400^\circ \text{C}$. Направление сканирования указано стрелкой.

значений температур T_{s2} и T_2 , когда начинается взрывная кристаллизация. Оцененная по экспериментальным данным (рис. 3), скорость движения фронта кристаллизации ($v \sim 0.8 \cdot 10^{-3}$ м/с) в интервале времени, соответствующем “высокочастотным” осцилляциям τ , согласуется с характерной скоростью взрывной кристаллизации для многокомпонентных стекол $v \sim 10^{-3}$ м/с [4].

Необходимо отметить также, что на периодичность процессов кристаллизации и аморфизации в данном случае может оказывать влияние и зависимость поглотительной способности материала пленки от ее фазового состава [1].

Характерным образом происходит модификация пленочных стеклянных покрытий при сканировании лазерного излучения по их поверхности.

При малых плотностях светового потока ($q \leq 10^2$ Вт/см²) и скорости сканирования $v_s \sim 0.75$ мм/с наблюдается образование кристаллических структур в виде колец (рис. 4, *a*). Можно предположить, что причиной возникновения такой структуры является кристаллизация стекла вокруг локальных дефектов пленки, на границе которых имеют место наиболее благоприятные условия для образования зародышей и роста кристаллов.

При возрастании q в пленке образуется закристаллизованная дорожка (рис. 4, *б*), ширина которой при $p = \text{const}$ зависит от скорости сканирования v_s . Кристаллизация стекла вдоль направления движения лазерного луча неоднородна. Дорожка представляет собой дискретные дугообразные закристаллизованные участки, расположенные выпуклостью в направлении сканирования при $q \sim 10^2$ Вт/см² и в противоположном при $q \sim 10^3$ Вт/см². Ширина дискретных участков вектора v_s зависит от его величины. Так, для дорожки 1 на рис. 4, *б* при $v_s = 1.7$ мм/с ширина их составила не более 30 мкм, для дорожки 2 при $v_s = 1$ мм/с — до 120 мкм и

более. Уменьшение скорости сканирования приводит к повышению температуры в облучаемой области пленки и появлению неоднородности кристаллизации в направлении, перпендикулярном v_s . В частности, такой случай представлен на рис. 4,б (3), где видно, что приосевая область дорожки практически не закристаллизована.

Наличие на поверхности стеклянной пленки покрытия из TiO_2 резко изменяет кинетику кристаллизации при воздействии сканирующего излучения. Облучаемая зона закристаллизовывается более равномерно, приобретая мелкокристаллическую структуру (рис. 4,в). Кольцеобразные и дуговые образования отсутствуют. Влияние покрытия из TiO_2 на кинетику кристаллизации стеклянной пленки может быть обусловлено уменьшением температурных градиентов в стекле вследствие улучшения теплоотвода от облучаемой области (коэффициент теплопроводности стекла ~ 1 , TiO_2 — 6.5 Вт/мК). Кроме того, TiO_2 является катализатором процесса кристаллизации стекла [5].

Рассмотренные экспериментальные факты по кристаллизации пленок титансодержащего стекла при сканировании лазерного излучения могут быть объяснены в рамках модели, учитывающей особенности взрывной кристаллизации аморфных слоев, поддерживаемой сканирующим лучом лазера [4]. Известно, что если температура пленки ниже критической величины, необходимой для самоподдерживающейся кристаллизации, а скорость лазерного сканирования меньше скорости самоподдерживающейся взрывной кристаллизации v_2 , то фронт кристаллизации перемещается быстрыми скачками между состояниями покоя. Это связано с тем, что вследствие $v_2 > v_s$ фронт кристаллизации удаляется от лазерного луча за счет выделения скрытой теплоты фазового перехода. Вклад лазерного нагрева в температуру на границе раздела фаз быстро уменьшается. В результате температура фронта кристаллизации понижается из-за теплоотвода ниже значения, необходимого для поддержания взрывной кристаллизации, и граница раздела фаз останавливается. При выполнении в дальнейшем условий самоподдерживающейся кристаллизации возникает следующий импульс быстрого роста кристаллической фазы. Таким образом, закристаллизованная область представляет собой дискретные участки, размеры которых в направлении сканирования и расстояния между ними определяются величиной v_s . Причем уменьшение скорости сканирования в соответствии с рассматриваемой моделью должно приводить к увеличению расстояния, проходимого границей раздела фаз в одном импульсе взрывной кристаллизации, поскольку уменьшение v_s при фиксированной плотности мощности сканирующего излучения приводит к повышению температуры и уменьшению температурного градиента на переднем фронте теплового поля. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными (рис. 4,б,1,2). Естественно, что геометрия закристаллизованных участков должна соответствовать геометрии изотерм переднего фронта теплового поля, обусловленного воздействием лазерного излучения и выделением тепла на движущейся границе раздела фаз, что и обуславливает характерный вид таких областей (рис. 4,б, 1-3).

Увеличение q или уменьшение v_s может приводить к повышению температуры в области лазерного луча до температуры плавления кристаллов, образовавшихся при прохождении переднего фронта теплового поля. В результате возможна частичная или полная аморфизация закристаллизованных областей (рис. 4,б,3). Дальнейшее повышение температуры в

области действия лазерного луча может приводить к полному проплавлению и частичному испарению стеклянной пленки (рис. 4,б,4). В этом случае кристаллизация стекла возможна только при остывании расплава и, следовательно, геометрия закристаллизованных областей должна соответствовать геометрии изотерм заднего фронта теплового поля (закристаллизованные участки направлены выпуклостью в сторону, противоположную v_s).

Таким образом, применение лазерного излучения позволяет осуществить фазовую модификацию локальных областей пленок титансодержащих стекол, что может быть использовано для получения на стеклянных и кристаллических подложках различных оптических элементов: диафрагм, аподизированных диафрагм, растровых систем и др. Механизм этого явления заключается в локальном стимулировании с помощью излучения лазера термической неустойчивости стеклянной пленки по отношению к кристаллизации. При кристаллизации пленок титансодержащего стекла осцилляции коэффициента пропускания пленкой излучения видимого диапазона обусловлены периодичностью процессов кристаллизации и аморфизации стекла. При выполнении условий, необходимых для самоподдерживающейся кристаллизации, скорость фазовых переходов резко возрастает, а частота осцилляций τ увеличивается. В случае кристаллизации стеклянных пленок сканирующим лазерным лучом выполнение этих условий приводит к неустойчивости процесса кристаллизации, вследствие чего модифицированная область представляет собой дискретные закристаллизованные участки, размеры которых определяются плотностью мощности и скоростью сканирования лазерного луча.

Список литературы

- [1] Волков В.П., Скиба П.А., Сечко А.Г., Непокойчицкий А.Г. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 2. С. 242–246.
- [2] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. // УФН. 1982. Т. 138. № 1. С. 45–93.
- [3] Коропов А.В., Шкловский В.А. // Поверхность. Физ., хим., мех. 1986. № 7. С. 87–94.
- [4] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 311–338.
- [5] Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. С. 285.

Институт прикладной оптики
Могилев

Поступило в Редакцию
11 января 1993 г.