

УДК 548.73:548.25:621.373.826

ЭПИТАКСИАЛЬНОЕ ЛАЗЕРО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА ХРОМА (III) НА ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА

В. В. Воронов, С. И. Долгаев, Г. А. Шафеев

Методами рентгеновской дифрактометрии исследована кристаллическая структура пленок оксида хрома(III), осаждаемых на поверхности сапфира, при облучении поверхности раздела сапфир/водный раствор CrO_3 излучением лазера на парах меди. Обнаружен эпитаксиальный рост пленки Cr_2O_3 .

Излучение лазера на парах меди позволяет осуществлять эффективное травление сапфира путем облучения границы раздела сапфир-поглощающая жидкость сфокусированным лазерным пучком [1]. При использовании в качестве поглощающей жидкости водного раствора хромового ангидрида CrO_3 травлению сапфира предшествует образование тонкой нерастворимой в воде пленки Cr_2O_3 . Целью настоящей работы являлось исследование кристаллической структуры пленки Cr_2O_3 , осажженной на прозрачную подложку, представляющее интерес для выяснения механизма лазерного травления оптически прозрачных материалов.

В экспериментах по лазеро-стимулированному осаждению пленки Cr_2O_3 применялось излучение лазера на парах меди (длина волны $\lambda = 510$ нм, частота следования импульсов $f = 8$ кГц, длительность импульса $\tau = 15$ нс). В режиме генерации с неустойчивым резонатором средняя мощность лазерного излучения составляла 500 мВт. В качестве подложки для осаждения применялись плоскопараллельные пластины из монокристаллического сапфира ориентации [00.1] толщиной 500 мкм и стекла толщиной 1 мм. Лазерное излучение фокусировалось на границе раздела подложка/поглощающая жидкость сквозь прозрачную подложку с помощью объектива с фокусным расстоянием $F = 28$ мм и числовой апертурой $NA = 0,3$ в пятно диаметром 20 мкм. Плотность энергии в фокусе лазерного пучка составляла около 20 Дж/см². В экспериментах в

качестве поглощающей жидкости, из которой на поверхность сапфира производилось осаждение пленки, использовался насыщенный водный раствор хромового ангидрида CrO_3 (1,5 г/мл) с коэффициентом поглощения на лазерной длине волны около 500 см^{-1} . Оценки нагрева приповерхностного слоя поглощающей жидкости дают увеличение температуры на границе раздела двух сред на 1200° за время лазерного импульса. Кювета с подложкой помещалась на координатном X-Y столике, проводимом в движение линейными шаговыми двигателями, управляемыми от компьютера. Скорость сканирования лазерного луча по поверхности раздела подложка/водный раствор CrO_3 могла изменяться от 30 мкм/с до 3 мм/с.

Для рентгено-структурного анализа осаждалась пленка Cr_2O_3 путем пошагового сканирования лазерным лучом поверхностей сапфира и стекла на поле $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Осажденная пленка имеет хорошую адгезию к подложке. Сфокусированный лазерный пучок вызывает одновременное травление подложки и осаждение на ней пленки Cr_2O_3 . При больших скоростях сканирования от 300 мкм/с до 3 мм/с происходило преимущественно осаждение пленки. Толщина осажденной пленки при скорости сканирования 300 мкм/с составляла 2-3 мкм (скорость роста пленки около 0,03 мкм/импульс) и уменьшалась с увеличением скорости сканирования.

Исследование кристаллической структуры осажденной пленки проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения $Cu K_\alpha$; монохроматизация излучения осуществлялась фокусирующим графитовым монохроматором, установленным на дифрагированном пучке. При съемке дифрактограмм падающий рентгеновский пучок коллимировался вертикальной и горизонтальной щелями так, чтобы анализируемая область не превышала размеры обработанного участка при всех углах дифракции.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок Cr_2O_3 , осажденных на стекле (а) и монокристаллическом сапфире (б), полученные в режиме $\theta - 2\theta$ сканирования. Идентификация структуры пленки Cr_2O_3 проводилась с использованием картотеки JCPDS, карточка номер 6-504. На дифрактограмме (а) на фоне рассеяния от стеклянной подложки видны слабые пики от пленки Cr_2O_3 . Обнаруженные пики соответствуют наиболее сильным рефлексам оксида хрома при малых углах дифракции. При больших углах дифракции пики не наблюдались, что объясняется уменьшением эффективной толщины осажденной пленки с ростом угла падения рентгеновского излучения. Анализ индексов отражений показывает, что пленка Cr_2O_3 , осажденная на стекле, является поликристаллической и не имеет направленной ориентации по нормали

к поверхности подложки.

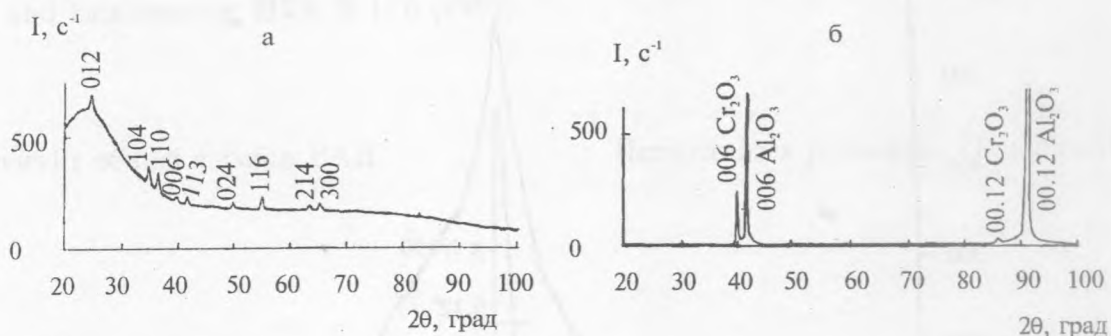


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма структур Cr_2O_3 /стекло (а) и Cr_2O_3 /монокристалл Al_2O_3 (б). Ориентация сапфировой подложки (00.1).

На рентгеновской дифрактограмме пленки Cr_2O_3 , осажденной на сапфире, (рис. 1б) наблюдаются две пары пиков – сильные пики отражения (00.3) и (00.6) от подложки и слабые отражения с такими же индексами от Cr_2O_3 . Присутствие на дифрактограмме исключительно отражений типа (00.n) указывает на то, что покрытие является квазимонокристаллическим или аксиально-текстурным. Сапфир и оксид хрома(III) имеют одинаковую кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$) и близкие значения параметров элементарной ячейки ($a = 0,475$ нм, $c = 1,299$ нм у Al_2O_3 и $a = 0,4954$ нм, $c = 1,3584$ нм у Cr_2O_3). В плоскости срастания кристаллов относительная разность параметров решетки $\Delta a/a$ составляет 4,3%. Это позволяет предположить возможность эпитаксиального роста кристаллов оксида хрома(III) на поверхности сапфира, хотя низкая температура подложки делает факт образования пленки с квазимонокристаллической структурой достаточно неожиданным.

Для определения реальной структуры пленки Cr_2O_3 на сапфире были сняты кривые качания отражения (00.6) для пленки и подложки при одинаковых условиях. На рис. 2 приведены кривые качания для пленки Cr_2O_3 и сапфировой подложки. Ширина кривой качания на полувысоте для монокристалла сапфира имеет величину $0,12^\circ$ и определяется условиями съемки (горизонтальной и вертикальной расходимостью рентгеновского пучка). При таких условиях съемки ширина кривой качания для пленки в $1,7^\circ$ характеризует качество пленки, сопоставимое с качеством эпитаксиальных пленок ВТСП [2]. Нормали к отражающим плоскостям типа (00.n) распределены преимущественно в этом угловом интервале.

Пики (00.6) и (00.12), представленные на рис. 1 (б), не являются самыми сильными

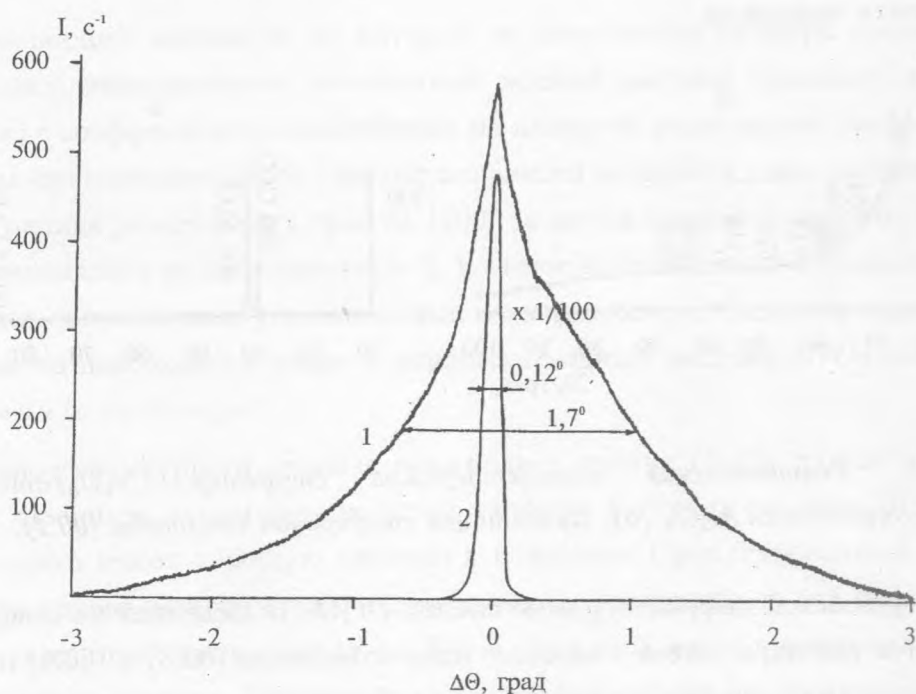


Рис. 2. Кривые качания пленки Cr_2O_3 (1) и сапфировой подложки (2) (рефлексы (00.6)). Интенсивности отражений пленки и подложки приведены к одному углу θ .

пиками Cr_2O_3 . Полное отсутствие гораздо более сильных рефлексов указывает на совершенную аксиальную текстуру пленки Cr_2O_3 . Исследование асимметричных рефлексов типа (20.10) и (30.12) показывает, что текстура в плоскости подложки также близка к совершенной, что позволяет охарактеризовать пленку как квазимонокристаллическую.

Отсутствие ориентации в покрытии, полученном на стекле, показывает, что влияние температурных градиентов не является определяющим при росте пленки Cr_2O_3 . В процессе лазерного осаждения, несмотря на короткие времена процесса и низкую температуру сапфировой подложки, проявляется ее ориентирующее влияние.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Долгаев С. И., Лялин А. А., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Квантовая электроника, **23**, N 1, 67 (1996).

- [2] Bagulya A. V., Kazakov I. P., Negodaev M. A., et al. Material Science and Engineering, **B21**, N 1, 5 (1993).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 21 марта 1996 г.