

## Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности

В.В.Кононенко, М.С.Комленок, С.М.Пименов, В.И.Конов

*Экспериментально исследован процесс безграфитизационной абляции поверхности природного монокристалла алмаза под действием УФ импульсного лазерного излучения наносекундной длительности. При плотностях энергии облучения ниже порога графитизации алмаза получены экстремально низкие скорости травления алмаза – менее 1 нм/1000 имп., и именно для данного процесса использован термин «наноабляция». Исследованы зависимости скорости наноабляции от плотности лазерной энергии при облучении образца как в воздухе, так и в бескислородной атмосфере. Изучено влияние внешнего нагрева на скорость наноабляции и предложен фотохимический механизм для ее описания.*

**Ключевые слова:** алмаз, лазерная абляция, наноструктурирование поверхности, фотостимулированные процессы.

### 1. Введение

Интерес к микро- и наноструктурированию поверхности алмаза вызван уникальными физическими свойствами этого материала. Хорошо известно, что алмаз является метастабильной формой углерода и при нагреве в вакууме поверхность образца графитизируется [1]. Отметим, что именно эта способность определяет характер воздействия интенсивного лазерного излучения на алмаз, поскольку при графитизации резко меняются физические свойства поверхности [2]. В отличие от термического нагрева алмаза в воздухе, при превышении плотностью энергии определенного значения лазерное излучение формирует на поверхности образца тонкий графитоподобный слой [3, 4], который остается там, не успев окислиться. Особенностью этого режима с практической точки зрения является стабильность удаления материала, что позволяет осуществлять высококачественное микро- и наноструктурирование алмазной поверхности (см., напр., [5, 6]). Однако в этом случае точность структурирования поверхности алмаза по глубине ограничена величиной порядка нескольких десятков нанометров, что связано с двумя фундаментальными причинами. Во-первых, толщина графитизированного слоя определяется глубиной зоны теплового воздействия и составляет ~30 – 3000 нм в зависимости от длительности лазерного импульса (от 100 фс до 1.5 мкс) [7]. Во-вторых, при лазерной обработке поверхности достаточно сложно обеспечить низкую скорость абляции, т. е. малое количество материала, удаленного за один импульс. Связано это с тем, что алмаз, являясь широкозонным диэлектриком, прозрачен в широком диапазоне длин волн (коротковолновая граница пропускания ~220 нм). В первом импульсе облучения, до формирования на поверхности графитоподобного слоя, по-

глощенная лазерная энергия составляет несколько процентов от падающей и при этом образец нагревается практически равномерно по всей толщине. Если плотность энергии облучения мала, графитизации поверхности не происходит. Если же она достаточно велика, то после графитизации вся энергия импульса концентрируется в слое толщиной 30–3000 нм. Следовательно, объемные плотности выделяемого в материале тепла (а следовательно, и приращение температуры) до и после графитизации поверхности различаются в тысячи и десятки тысяч раз.

Учитывая сказанное, становится ясным, что в отличие от других материалов для алмаза при его лазерной обработке невозможно подобрать режим абляции, при котором скорость удаления материала будет сколь угодно малой. Фундаментальная причина этого заключается в существовании фазового перехода, который является неотъемлемой частью лазерной абляции. Эти выводы подтверждаются экспериментальными наблюдениями, согласно которым, минимальная скорость травления поверхности алмаза составляет около 10 нм/имп. [7].

Таким образом, задача формирования на поверхности алмаза упорядоченных наноразмерных (по глубине) структур оказывается достаточно нетривиальной. В настоящей работе представлены результаты исследования обнаруженного нами безграфитизационного травления алмазной поверхности [8]. Наблюдаемый процесс характеризуется крайне низкими скоростями удаления вещества (менее 1 нм за 1000 лазерных импульсов), что дало основания использовать в данном случае термин «наноабляция». Описаны основные закономерности наноабляции поверхности алмаза, исследованы зависимости скорости удаления материала от параметров лазерного излучения и внешних условий.

### 2. Эксперимент

Для облучения поверхности алмаза УФ излучением использовался эксимерный KrF-лазер (модель CL 7100, ЦФП ИОФ РАН), работающий на длине волны 248 нм. Энергия лазерного импульса достигала 400 мДж при ча-

В.В.Кононенко, М.С.Комленок, С.М.Пименов, В.И.Конов. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vitali.kononenko@nsc.gpi.ru

стоте следования импульсов до 100 Гц и длительности импульса  $\sim 15$  нс. В описываемых экспериментах лазер служил источником излучения в проекционной оптической схеме, равномерно освещающей квадратную маску (рис.1). Затем с уменьшением в 15 раз изображение шаблона проецировалось на поверхность образца короткофокусным объективом с числовой апертурой 0.15. При этом размер освещаемой области составлял 50 – 100 мкм, локальная плотность лазерной энергии на поверхности образца была постоянной в пределах пятна облучения и достигала  $\sim 40$  Дж/см<sup>2</sup>. Эксперименты проводились как в воздушной атмосфере, так и в вакууме при варьировании плотности энергии в диапазоне 4 – 20 Дж/см<sup>2</sup> и числа лазерных импульсов до 300000.

В экспериментах применялись образцы монокристалла алмаза типа Па. На используемой длине волны оптическое пропускание алмазных пластин лежало в диапазоне 45 % – 65 % и определялось, по всей видимости, концентрацией примесных дефектов (азот) в решетке кристалла [9].

Для исследования рельефа поверхности до и после лазерного воздействия использовался интерференционный профилометр (New View 5000, Zygo Corp.). Погрешность измерения высоты профиля поверхности составляла менее 1 нм, что позволяло достоверно фиксировать изменения топологии поверхности образца в пятне облучения, происходящие в результате наноабляции.

Для экспериментального изучения влияния температуры образца на скорость наноабляции была разработана система нагрева алмазного образца, которая состояла из керамического нагревателя, автотрансформатора в качестве источника напряжения, термопары и микровольтметра для измерения температуры образца. Алмазный образец зажимался между пластинками нагревательного элемента, а тот, в свою очередь, – в струбину на электромеханическом двухкоординатном столе перемещений. При этом примерно половина площади образца оставалась открытой с двух сторон. Такое размещение позволяло эффективно нагревать алмаз благодаря хорошему тепловому контакту и одновременно облучать открытую часть образца лазерными импульсами. Термопара помещалась между алмазом и одной из пластинок керамического нагревателя. После калибровки данная система позволяла контролировать и поддерживать температуру алмазной пластинки в пределах от комнатной до 700 °С с погрешностью до 10 °С. При этом даже

при максимальных температурах керамический нагревательный элемент не вступал в химические реакции с алмазом.

### 3. Результаты эксперимента

Как уже отмечалось выше (см. также [8]), при облучении образца наносекундными импульсами УФ излучения эксимерного КгF-лазера с интенсивностью, меньшей порога графитизации/абляции алмаза, на его поверхности наблюдается формирование кратера. На рис.2 показано полученное с помощью интерференционного профилометра New View 5000 изображение лазерного пятна (кратера глубиной 70 нм), сформированного на поверхности монокристалла алмаза в результате воздействия 100000 импульсов в отсутствие «видимой» поверхностной графитизации. На рис.3 приведены зависимости глубины кратера от числа импульсов для различных плотностей энергии в пятне облучения. Для каждой плотности энергии по наклону соответствующей прямой определялась скорость удаления материала. Полученная таким образом зависимость скорости наноабляции от плотности энергии представлена на рис.4. Эта зависимость, в частности, показывает, что максимальная скорость наноабляции при комнатной температуре равна  $\sim 0.7$  нм/1000 имп. Дальнейшее увеличение плотности энергии в эксперименте ограничивалось развитием традиционной абляции, порог которой составил для используемого образца  $\sim 14$  Дж/см<sup>2</sup>.

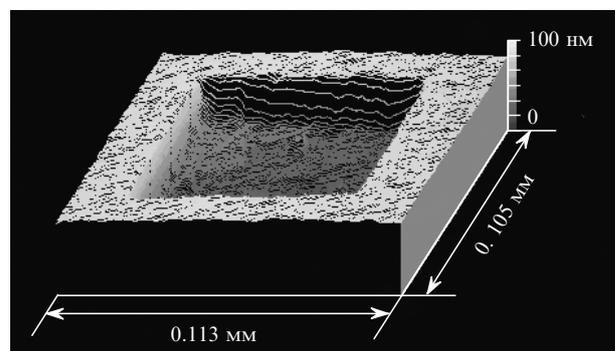


Рис.2. Изображение поверхности монокристалла алмаза, полученное после облучения 100000 импульсов КгF-лазера (плотность энергии 10 Дж/см<sup>2</sup>, интенсивность  $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>).

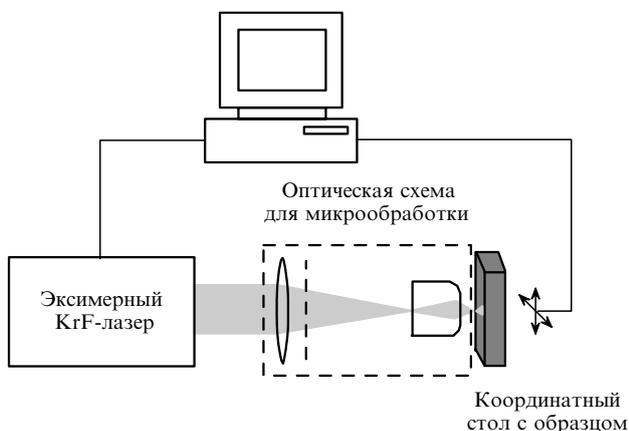


Рис.1. Схема установки для облучения поверхности алмазной пластинки.

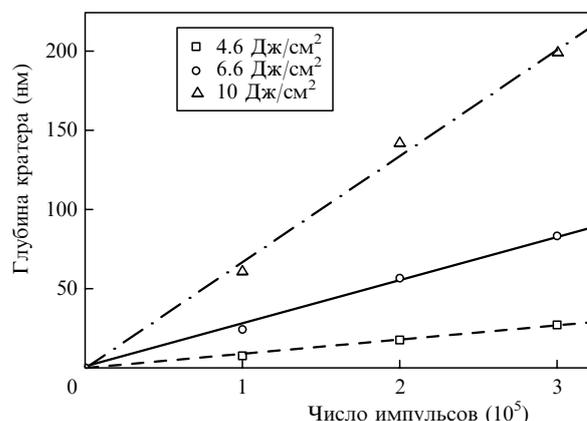


Рис.3. Зависимость глубины травления от числа импульсов облучения при разных плотностях энергии в лазерном пятне.

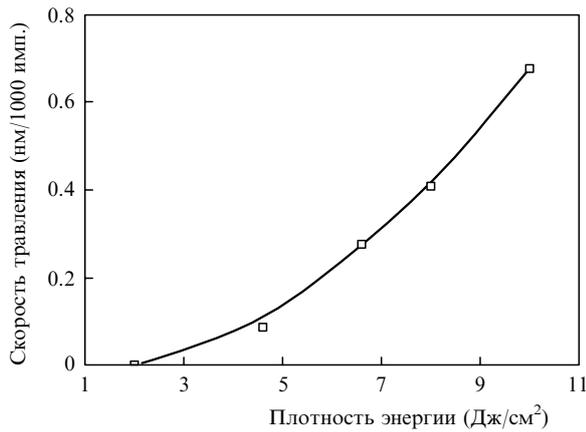


Рис.4. Скорость лазерной наноабляции при комнатной температуре в зависимости от плотности энергии облучения.

При внешнем нагреве образца скорость удаления материала возрастает и достигает 1 нм/1000 имп. при 600 °С. Эта величина соответствует плотности энергии облучения 5.4 Дж/см² (порог абляции для используемого образца при увеличении температуры понизился до 7 Дж/см²). При той же плотности энергии получена зависимость скорости наноабляции от температуры образца, представленная на рис.5. Видно, что в аррениусовских координатах зависимость близка к прямой, а значит вероятность отрыва атома углерода от поверхности мишени подчиняется статистике Больцмана и существенно образом зависит от температуры.

Решающими для выяснения механизма наноабляции стали эксперименты по лазерному облучению монокристалла алмаза в отсутствие кислорода. Они проводились как в вакууме, так и в инертной атмосфере гелия. В обоих случаях число импульсов облучения достигало  $3 \times 10^5$ , а плотность энергии в пятне лишь на 15 % – 20 % была ниже порога абляции. При этом на поверхности монокристалла не обнаружено следов формирования кратера. Таким образом, очевидно, что атмосферный кислород играет ключевую роль в процессе удаления вещества с поверхности алмазной мишени. Хорошо известно, что основным процессом, протекающим в присутствии кислорода, является реакция окисления, и, учитывая аррениусовский характер зависимости скорости травления материала от температуры, можно предположить, что именно окисление имеет место в описываемых явлениях.

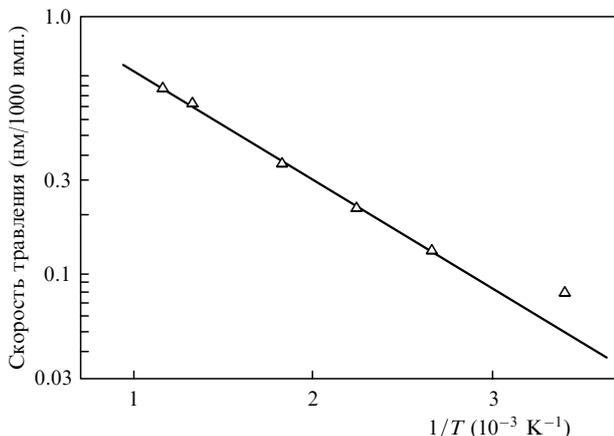


Рис.5. Скорость лазерной наноабляции в зависимости от температуры внешнего нагрева образца при плотности энергии 5.4 Дж/см².

При этом, однако, остается открытым вопрос о роли лазерного излучения в данном процессе. Ясно, что для того чтобы в пятне облучения, по сравнению с необлучаемой областью, возростала скорость окисления, лазерный импульс должен оказывать существенное дополнительное фото- или термовоздействие. Попытаемся сопоставить их возможные вклады в процесс наноабляции. Оценим дополнительное, усредненное по глубине, повышение температуры образца, вызванное собственно лазерным нагревом:

$$\Delta T_{\text{las}} = \frac{EA}{D\rho c} \leq 100 \text{ К}, \tag{1}$$

где  $E \leq 20 \text{ Дж/см}^2$  – плотность энергии облучения;  $A \leq 20\%$  – поглощение в пленке;  $D = 300 \text{ мкм}$  – толщина образца;  $\rho = 3.5 \text{ г/см}^3$  – плотность алмаза;  $c = 0.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  – удельная теплоемкость алмаза. Очевидно, что этот дополнительный нагрев не может оказать существенного влияния на протекающие процессы. При температуре 100 °С скорость окисления поверхности алмаза составляет около  $10^{-19} \text{ нм/с}$ . Эта величина получена интерполяцией экспериментальных значений скорости окисления алмазной поверхности с кристаллографической ориентацией {111} в воздухе при постоянном нагреве образца в диапазоне температур 600–700 °С [1]. Даже если считать, что лазерное облучение поддерживает постоянную во времени температуру ( $\sim 100 \text{ °С}$ ), мы получим, что за 1000 лазерных импульсов, т. е. за время 10 с, глубина кратера составила бы всего около  $10^{-18} \text{ нм}$ .

Таким образом, видно, что дополнительный нагрев мишени лазерным излучением не обеспечивает наблюдаемых в эксперименте скоростей локального окисления алмазной поверхности. В то же время фиксированный ( $\sim 100 \text{ °С}$ ) лазерно-индуцированный нагрев образца может быть причиной наблюдаемого при низких температурах расхождения между измеренной температурной зависимостью скорости наноабляции и аррениусовской зависимостью (рис.5).

Интересно, что энергия активации, вычисленная по экспериментальным данным (рис.5), составляет  $\sim 0.1 \text{ эВ/ат.}$ , что в 25 раз меньше энергии активации термического окисления, полученной в работе [1]. Следовательно, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в результате воздействия УФ излучения кардинально снижается высота энергетического барьера, который должен быть преодолен отдельным атомом углерода в процессе его химической реакции с кислородом и последующего удаления от поверхности образовавшегося окисла. Недавно для возможных механизмов графитизации алмазов в лазерном поле было предложено квантово-механическое описание [10, 11], которое основывается на том, что перестройка связей в кристалле алмаза может быть существенно неравновесным фотостимулированным процессом и осуществляться индивидуально, у отдельных атомов. Подобный подход можно использовать и при рассмотрении механизма наноабляции. Хорошо известно явление фотопроводимости, которое заключается в возрастании электропроводности диэлектрика, в том числе алмаза, при его облучении [12, 13]. Связан этот эффект с тем, что поглощение квантов света обеспечивает появление свободных носителей заряда в зоне проводимости. Для предмета исследования настоящей работы важно, что лазерно-индуцированное возбуждение

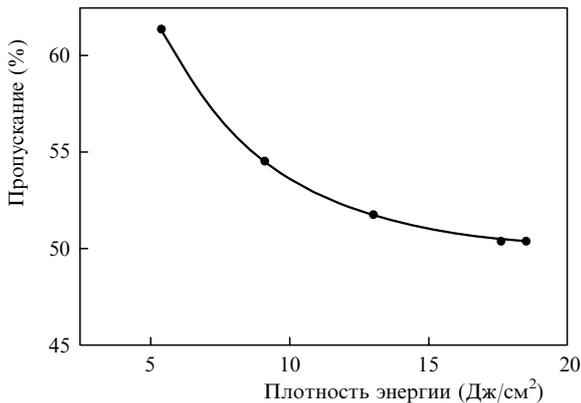


Рис. 6. Пропускание алмазной пластины на длине волны 248 нм при облучении ее импульсным УФ излучением.

электронной системы в алмазе, т. е. переход электронов из локализованных состояний в свободное, вызывает ослабление межатомных связей для части атомов кристаллической решетки. Можно предположить, что этот процесс настолько эффективен, что за время лазерного импульса, благодаря фотовозбуждению валентных электронов, в решетке образуется достаточное число частично разорванных связей, чтобы существенно увеличить скорость окисления поверхности и, таким образом, обеспечить наблюдаемое травление алмазной поверхности. Заметим также, что на атомарном уровне процесс наноабляции может быть еще более сложным и, в частности, включать в себя в качестве промежуточной стадии фотоиндуцированную поверхностную графитизацию [10, 11] нескольких монослоев или даже отдельных атомных нанокластеров на поверхности.

Об эффективности возбуждения в монокристаллическом алмазе свободных электронов лазерным УФ излучением наносекундной длительности можно судить по изменению оптических свойств материала в процессе облучения. Обнаружено, что при увеличении плотности энергии облучения (вплоть до порога абляции) пропускание образца уменьшается (рис. 6). После окончания лазерного воздействия пропускание восстанавливалось до исходной величины, т. е. необратимые изменения в алмазе не происходили. Максимальное зафиксированное уменьшение пропускания составило  $\sim 12\%$  при плотности энергии в пятне  $\sim 18$  Дж/см<sup>2</sup> (порог абляции равен  $\sim 20$  Дж/см<sup>2</sup>).

Наиболее вероятной причиной наблюдаемых временных изменений оптических свойств является, по-видимому, именно возбуждение электронной плазмы в алмазе. С нашей точки зрения, двухфотонное поглощение УФ излучения не может являться основным механизмом измеренного уменьшения пропускания образца. Интенсивность излучения в наших экспериментах составляла  $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, и как показывают численные оценки, вероятность процесса двухфотонного поглощения в этих условиях такова, что за время импульса возникает  $\sim 10^{15}$  электронов проводимости в 1 см<sup>3</sup>. Такая концентрация свободных носителей слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемую величину лазерно-индуцированного поглощения в алмазе. Более вероятен другой процесс, суть которого состоит в том, что благодаря поглощению на

дефектах концентрация свободных электронов в зоне проводимости заметно увеличивается задолго до конца импульса. Эти свободные электроны обеспечивают рост поглощения в середине и в конце импульса, т. е. зависимость пропускания образца от плотности энергии облучения возникает не из-за многофотонного поглощения, а из-за возбуждения электронной системы кристалла и, как следствие, изменения поглощения материала во времени.

#### 4. Заключение

При облучении поверхности монокристаллического алмаза (тип IIa) наносекундными импульсами эксимерного KrF-лазера при интенсивностях, меньших порога графитизации/абляции алмаза, обнаружен процесс наноабляции алмаза, т. е. медленного (менее 1 нм за 1000 импульсов) удаления материала с поверхности в зоне облучения. В отличие от традиционной лазерной абляции данный процесс протекает без промежуточной графитизации алмаза. Экспериментально измерены скорости наноабляции алмаза в зависимости от плотности энергии УФ облучения, температуры внешнего нагрева образца, а также состава окружающей газовой среды. Изучено влияние импульсного УФ облучения на оптическое поглощение алмаза. Проведенные исследования позволили предложить фотохимический механизм протекания процесса наноабляции, который подразумевает лазерно-индуцированное фотовозбуждение электронной системы алмаза в течение импульса и, как следствие, появление ослабленных межатомных связей в решетке, что является причиной резкого возрастания скорости окисления поверхности в зоне лазерного облучения.

Работа выполнена при поддержке гранта № НШ-1788-2003.2, гранта РФФИ № 04-02-16636 и гранта Швейцарского научного фонда IB7420-110873.

1. Evans T., in *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London: Acad. Press, 1979, Ch. 13).
2. Ralchenko V.G., Pimenov S.M. *Diam. Films Technol.*, **7**, 15 (1997).
3. Rothschild M., Arnone C., Ehrlich D.J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 310 (1986).
4. Ageev V.P., Bouilov L.L., Konov V.I., Kuzmichov A.V., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Ralchenko V.G., Spitsyn B.V., Chapliev N.I. *Sov. Phys. Doklady*, **33**, 840 (1988).
5. Кононенко В.В., Конов В.И., Пименов С.М., Прохоров А.М., Павельев В.С., Сойфер В.А. *Квантовая электроника*, **26** (1), 9 (1999).
6. Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Pavelyev V.S., Soifer V.A., Lüdge B., Duparré M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4426**, 128 (2002).
7. Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Пименов С.М., Синявский М.Н., Конов В.И., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **35** (3), 252 (2005).
8. Kononenko V.V., Kononenko T.V., Pimenov S.M., Konov V.I., Fischer P., Romano V., Weber H.P., Khomich A.V., Khmelniitskiy R.A., Strekalov V.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5121**, 259 (2003).
9. Collins A.T. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, 2641 (1980).
10. Strekalov V.N., Konov V.I., Kononenko V.V., Pimenov S.M. *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Process.*, **76**, 603 (2003).
11. Strekalov V.N. *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Process.*, **80** (5), 1061 (2005).
12. Rohre E., Nebel C.E., Stutzmann M., Floter A., Zachai R., Jiang X., Klages C.-P. *Diam. Relat. Mater.*, **7**, 879 (1998).
13. Souw E.-K., Meilunas R.J., Szeles C., Ravindra N.M., Tong F.M. *Diam. Relat. Mater.*, **6**, 1157 (1997).