

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

# Лазерная наноабляция поверхности алмаза при высоких частотах следования импульсов

В.В.Кононенко, В.М.Гололобов, В.П.Пашинин, В.И.Конов

*Экспериментально исследован процесс химического травления поверхности природного монокристалла алмаза при ее облучении в воздухе субмикросекундными лазерными импульсами с высокой частотой следования ( $f \leq 500$  кГц). Лазерное воздействие осуществлялось с помощью второй гармоники (515 нм) излучения дискового Yb:YAG-лазера. Получены зависимости скорости травления поверхности алмаза от плотности лазерной энергии и от частоты следования импульсов.*

**Ключевые слова:** алмаз, лазерная наноабляция, фотостимулированные процессы.

### 1. Введение

Прецизионная нанообработка поверхности алмаза является одной из ключевых технологий, определяющих в настоящее время перспективы его применения в оптике и электронике [1], что стимулирует исследования лазерно-индуцированных процессов в алмазе, которые оказываются достаточно разнообразными и эффективными с точки зрения контролируемой и производительной обработки поверхности этого чрезвычайно твердого и химически инертного кристалла.

Исторически основная масса работ была сосредоточена на режиме испарительной абляции алмаза с высокой скоростью удаления вещества ( $r > 10$  нм/имп.) [2–5]. Особенностью такого режима является формирование на поверхности сильно поглощающего графитоподобного слоя [2], толщина которого достаточно значительна (более 10 нм) [4]. В принципе, данный слой может быть удален разнообразными химическими методами, однако структура исходного кристалла оказывается нарушенной в той или иной мере, что не всегда приемлемо на практике [6]. С другой стороны, при уменьшении плотности энергии излучения в зоне лазерного воздействия процесс развития первоначальной графитизации поверхности становится сначала достаточно медленным, а затем останавливается.

Оказывается, что, если плотность энергии лазерного излучения меньше определенного порогового значения, то вместо графитизации наблюдается чрезвычайно медленное фотохимическое травление поверхности алмаза [7]. Оно протекает при облучении алмаза в воздушной атмосфере и, как принято считать, является следствием фото-

стимулированной поверхностной реакции окисления углерода. Установлено, что лазерно-стимулированное окисление поверхности является беспороговым процессом и, уменьшая энергию импульса, можно получать сколь угодно низкие скорости удаления материала. Как будет показано далее, в эксперименте фиксируются скорости  $r < 10^{-8}$  нм/имп., что, собственно, и позволяет говорить об этом режиме как о ключевом элементе технологии нанообработки поверхности алмаза и использовать применительно к нему термин «наноабляция».

При таких низких скоростях травления возникает проблема производительности. Как показывают многочисленные экспериментальные данные, в процессе фототравления за один импульс удаляется, как правило, не больше атомарного слоя материала [8]. Связано это ограничение с тем, что фотореакция протекает непосредственно между атомами поверхностного слоя и адсорбированными молекулами. Прежде чем станет возможным контакт между адсорбентом и нижними слоями материала, продукты реакции должны быть удалены из зоны реакции. Поскольку при импульсном облучении время активации реагентов ограничено длительностью импульса и релаксационными процессами, травление второго и последующих слоев в течение одного импульса маловероятно.

Для алмаза ожидаемая предельная скорость травления  $r_{\text{lim}} \leq a = 0.178$  нм/имп. ( $a$  – среднее расстояние между атомами в решетке). На практике максимальная скорость фотоокисления алмазной поверхности  $r_{\text{max}}$  меньше  $r_{\text{lim}}$ . Она определяется, в частности, тем, насколько плотная плазма может быть индуцирована в зоне облучения без развития графитизации, и сильно зависит от длины волны и длительности импульса. Например, для импульсов длительностью 100 фс с  $\lambda = 266$  нм  $r_{\text{max}} \approx 10^{-3}$  нм/имп. [9]. Для импульсов длительностью 20 нс с  $\lambda = 193$  нм  $r_{\text{max}}$  уже существенно больше и составляет  $\sim 10^{-2}$  нм/имп. [10]. Отметим также, что внешний нагрев мишени увеличивает до 10 раз скорость наноабляции [11]. Таким образом, в эксперименте удается реализовать скорости травления за импульс  $r_{\text{max}}$ , близкие к  $r_{\text{lim}}$ .

Комплиментарным средством для увеличения производительности наноабляционной обработки является, оче-

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

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

Поступила в редакцию 25 мая 2016 г.

видно, увеличение частоты следования лазерных импульсов. Сегодня, с появлением современных технологических лазеров с ультравысокой частотой следования (1–10 МГц) и средней мощностью не менее 100 Вт, в этой области открываются интересные перспективы.

Однако на данном пути, в случае индуцированных импульсным излучением поверхностных реакций, могут возникнуть ограничения, связанные со скоростью адсорбции реагентов на поверхности (в нашем случае – молекул кислорода). Например, эксперименты по травлению кремния в хлорсодержащей атмосфере [12] показывают, что если время между импульсами недостаточно для остывания облучаемой зоны, адсорбция хлора даже не начнется. Характерные времена составляют  $\sim 1$  мкс, т.е. при частоте 1 МГц скорость травления кремния может упасть до нуля. На сегодняшний день исследования подобной проблемы для случая фототравления алмаза отсутствуют и наши эксперименты являются попыткой заполнить этот пробел.

## 2. Эксперимент

Схема установки представлена на рис.1,а. В экспериментах использовался дисковый Yb:YAG-лазер (Varidisk, Dausinger and Giesen), имеющий встроенную систему удвоения частоты излучения ( $\lambda = 515$  нм) и генерирующий

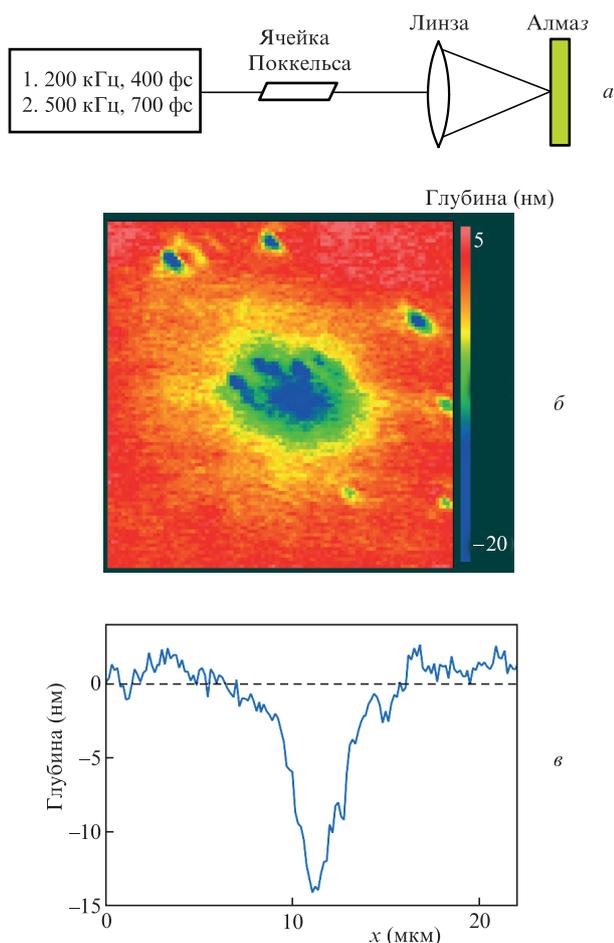


Рис.1. Экспериментальная установка (а), а также поверхность алмаза после лазерной обработки (б) и профиль кратера (в) (длительность импульса 400 фс, энергия импульса 400 нДж, частота следования 200 кГц).

импульсы субпикосекундной длительности. Для облучения использовалось два режима генерации: с частотой следования импульсов 200 и 500 кГц. В первом случае длительность лазерных импульсов составляла 400 фс, а во втором – 700 фс. Для получения более низких частот следования лазерных импульсов установка была оборудована оптическим селектором импульсов, который позволял понижать частоту их следования до 1–10 кГц. Данный селектор импульсов состоял из ячейки Погкельса с внешним охлаждением, высоковольтного генератора, блока управления и генерации задержек и позволял задавать определенную последовательность линейно поляризованных лазерных импульсов.

Исследуемый образец алмаза ( $1.17 \times 5.2 \times 1.9$  мм) был получен методом газофазного осаждения в плазменном СВЧ реакторе, затем после удаления подложки механически отполирован (среднеквадратичная шероховатость составляла  $\sim 1$  нм) и подвергнут лазерному облучению в воздухе при варьировании энергии импульсов и частоты их следования. Для фокусировки излучения на поверхность образца использовалась линза с фокусным расстоянием 50 мм, при этом радиус перетяжки пучка по уровню интенсивности  $1/e$  составлял 4 мкм. Для получения данных о скорости наноабляции использовался интерференционный профилометр New View 5000 (Zygo Corp.), посредством которого с нанометровой точностью измерялись глубины кратеров, созданные заданным числом лазерных импульсов. Пример рельефа поверхности после лазерного облучения показан на рис.1,б. В условиях трехфотонного поглощения характерная скорость наноабляции оказалась очень малой ( $\sim 10^{-7}$  нм/имп.), и для обеспечения приемлемой точности измерения время облучения подбиралось так, чтобы глубины кратеров составляли 10–20 нм (рис.1,в).

## 3. Результаты и обсуждение

На рис.2 приведены зависимости скорости наноабляции  $r$  от плотности лазерной энергии  $F$  для двух режимов работы лазера, соответствующие частотам следования импульсов 200 и 500 кГц. Для обоих режимов наблюдается ярко выраженная нелинейность третьего порядка:  $r \sim F^3$ , что хорошо согласуется с фотохимическим механизмом, предложенным ранее для описания наноабляции [11, 13].

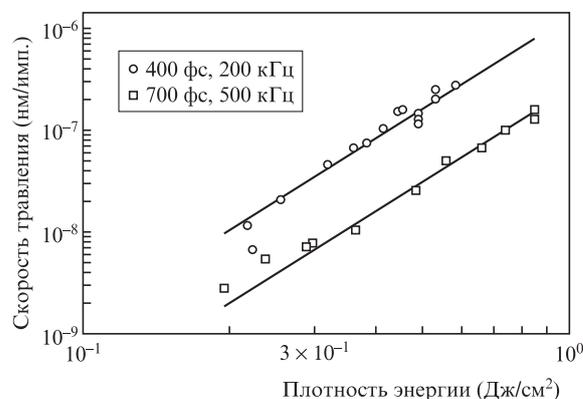


Рис.2. Степенные зависимости  $r = CF^3$  скорости лазерной наноабляции алмаза от плотности энергии в зоне облучения для двух режимов высокочастотного облучения: 400 фс, 200 кГц и 700 фс, 500 кГц.

В этой модели определяющую роль играет ионизация алмаза: лазерное воздействие обеспечивает переход части электронов (до  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$ ) из валентной зоны в зону проводимости, тем самым вызывая временное уменьшение энергии связи для соответствующего количества атомов алмазной решетки. С микроскопической точки зрения при этом изменяется состояние поверхности образца (либо непосредственно в результате действия поля, либо в результате диффузии дырок из объема кристалла) и на поверхности появляется множество атомов с возмущенными связями. Атмосферный кислород окисляет эти атомы, после чего продукты реакции (СО, СО $_2$ ), будучи летучими, покидают поверхность.

С точки зрения термодинамики воздействие лазерного излучения приводит к кардинальному снижению высоты энергетического барьера, который должен быть преодолен отдельным атомом углерода в процессе химической реакции с кислородом и удаления от поверхности образовавшегося окисла. Экспериментально показано, что энергия активации фотореакции существенно ниже, чем при термическом окислении алмаза: около 0.1 эВ/атом [11], что в 25 раз меньше энергии активации термического окисления [14].

В рамках описанной модели скорость нанообляции  $r$  прямо пропорциональна числу атомов поверхности с возбужденными связями, т. е. в первом приближении плотности плазмы в кристалле. И действительно, для целого ряда лазерных источников продемонстрировано, что  $r$  степенным образом зависит от плотности энергии в зоне облучения, причем порядок степени совпадает с порядком многофотонного поглощения света используемой длины волны в алмазе. Таким образом, наблюдаемая зависимость  $r \sim F^3$  является результатом трехфотонного поглощения: для излучения с  $\lambda = 515$  нм и с энергией фотонов  $\hbar\omega = 2.26$  эВ при непрямом переходе в алмазе ( $E_g = 5.4$  эВ) требуется три фотона.

На первый взгляд эти данные показывают, что скорость нанообляции в случае следования импульсов с частотой 500 кГц оказалась приблизительно в четыре раза меньше, чем для 200 кГц.

Указанное обстоятельство, а также то, что характерная скорость нанообляции при высокочастотном облучении ( $\sim 10^{-7}$  нм/имп.) много меньше, чем при низкочастотном ( $\sim 10^{-5} - 10^{-2}$  нм/имп. для различных источников [9, 10]), заставляет думать, что реакция окисления, а также процессы адсорбции и десорбции не успевают происходить при высоких частотах.

Однако проведенные с помощью электрооптического селектора измерения скорости травления алмаза для различных частот следования импульсов при фиксированных длительности (400 фс) и плотности энергии излучения свидетельствуют, что скорость нанообляции остается постоянной в диапазоне частот 1–200 кГц (рис.3). Даже если существует слабая тенденция к изменению, она скорее свидетельствует об увеличении скорости травления с ростом частоты. Это наблюдение не противоречит используемой модели и может быть объяснено увеличением средней температуры в зоне облучения.

Разница же в скоростях нанообляции, полученная для двух режимов генерации (рис.2), обусловлена не различной частотой следования импульсов, а их различной длительностью  $\tau$ . Действительно, если учитывать только многофотонное поглощение (что вполне разумно при исполь-

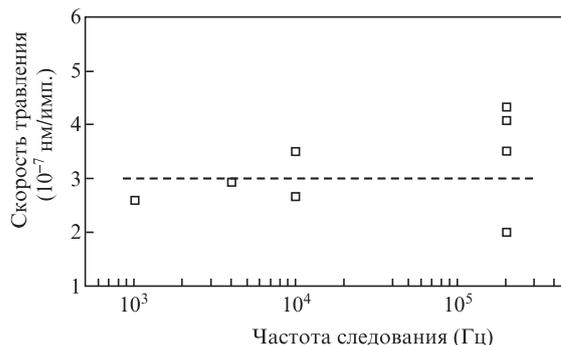


Рис.3. Скорость лазерной нанообляции при  $\tau = 400$  фс и  $F = 0.93$  Дж/см $^2$  в зависимости от частоты следования импульсов.

зуемых  $\tau$ ), можно оценить число возбуждаемых за импульс электрон-дырочных пар, отнесенное к единице объема:

$$n_e = \frac{\beta_k F^k}{k\hbar\omega t^{k-1}}, \quad (1)$$

где  $\beta_k$  – нелинейный коэффициент поглощения, а  $k = 3$ . Тогда скорость нанообляции, будучи пропорциональной плотности плазмы, оказывается обратно пропорциональна  $\tau^2$ , что позволяет объяснить отмеченное уменьшение скорости окисления для более длинных импульсов. Уменьшение  $r$  должно составлять  $\sim (700/400)^2 \approx 3$ , что близко к наблюдаемому падению ( $\sim 4$ ).

Таким образом, сколько-нибудь заметной тенденции к падению скорости нанообляции при увеличении частоты следования лазерных импульсов не обнаружено вплоть до 500 кГц. Это обстоятельство является безусловно положительным с точки зрения масштабирования нанообляционного травления поверхности алмаза.

С другой стороны, проведенные эксперименты показывают, что при использовании излучения с большей длиной волны, в частности при переходе от линейного поглощения к двухфотонному [10] и далее к трехфотонному (настоящая работа), резко (на пять порядков) падает скорость удаления материала. Данный факт невозможно объяснить только с точки зрения взаимодействия излучения с алмазом, поскольку степень ионизации кристалла в преобладанном режиме облучения слабо зависит от энергии кванта. По нашим экспериментальным данным [15] максимальная концентрация носителей, которая достигается без инициации поверхностной графитизации, составляет  $10^{20} - 10^{22}$  см $^{-3}$  для разных источников излучения ( $\lambda = 193 - 800$  нм) и зависит скорее от длительности импульса. Чтобы объяснить причину, по которой УФ излучение гораздо более эффективно окисляет алмазную поверхность, необходимо рассмотреть другие возможные аспекты нанообляции. Например, дополнительное возбуждение полем кислородсодержащих реагентов или, как промежуточный этап, кластерную графитизацию в присутствии кислородсодержащего катализатора.

Отметим также, что источник кислорода, участвующего в фотореакции, на данный момент не вполне ясен. До сих пор все эксперименты проводились в воздухе, где кроме молекулярного кислорода достаточно много воды. Между тем, на поверхности алмаза способен образовываться тонкий слой, содержащий в значительных количествах молекулы воды и гидроксильные группы [16].

Чтобы прояснить роль воды в процессе нанооблации, в настоящей работе был проведен эксперимент по облучению погруженной в воду поверхности алмаза. Он показал, что травление поверхности в этих условиях останавливается. Облучение алмаза в преабляционном режиме в течение трех часов при частоте следования импульсов 500 кГц не привело к появлению заметного (более 1 нм) кратера на поверхности. Таким образом, скорость травления не превышала  $10^{-10}$  нм/имп., что заставляет сделать вывод о доминирующей роли атмосферного кислорода в протекающей реакции.

Итак, при облучении монокристалла алмаза с высокой частотой следования импульсов получены зависимости скорости безграфитизационного травления поверхности от плотности лазерной энергии в зоне облучения, которые согласуются с фотохимическим механизмом, предложенным ранее для описания нанооблации. Установлено, что при увеличении частоты следования импульсов вплоть до 500 кГц скорость удаления материала при фиксированной плотности энергии не меняется, что открывает новые возможности разработки методов высокопроизводительной нанообработки алмаза.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 14-22-00243).

1. Aharonovich I., Greentree A.D., Praver S. *Nat. Photon.*, **5**, 397 (2011).
2. Rothschild M., Arnone C., Ehrlich D.J. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **4**, 310 (1986).
3. Preuss S., Stuke M. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 338 (1995).
4. Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Пименов С.М., Синявский М.И., Конов В.И., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **35**, 252 (2005).
5. Shinoda M., Gattass R.R., Mazur E. *J. Appl. Phys.*, **105**, 053102 (2009).
6. Khomich A.V., Kononenko V.V., Pimenov S.M., Konov V.I., Gloor S., Luethy W.A., Weber H.P. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3484**, 166 (1998).
7. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Konov V.I. *Appl. Phys. A*, **122**, 1 (2016).
8. Bauerle D.W. *Chemical Processing with Laser* (Berlin: Springer, 1986, pp 1–241).
9. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Komlenok M.S., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 096101 (2015).
10. Комленок М.С., Кононенко В.В., Гололобов В.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **46**, 125 (2016).
11. Кононенко В.В., Комленок М.С., Пименов С.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **37**, 1043 (2007).
12. Kuzmichov A.V. *Appl. Surf. Sci.*, **86**, 559 (1995).
13. Mildren R.P., Downes J.E., Brown J.D., Johnston B.F., Granados E., Spence D.J., Lehmann A., Weston L., Bramble A. *Opt. Mater. Express*, **1**, 576 (2011).
14. Davies G., Evans T. *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **328**, 413 (1972).
15. Кононенко В.В., Конов В.И., Гололобов В.М., Заведеев Е.В. *Квантовая электроника*, **44**, 1099 (2014).
16. Ristein J. *Appl. Phys. A*, **82**, 377 (2005).