

О роли многофотонного поглощения света при импульсной лазерной наноабляции алмаза

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

Измерены скорости многоимпульсной наноабляции поверхности алмаза в воздухе пико- и наносекундными лазерными импульсами, вызывающими одно-, двух-, трех- и четырехфотонное поглощение в алмазе. В экспериментах использовалось излучение ArF-, KrF- и Ti:Al₂O₃-лазеров, а также второй гармоники Yb:YAG-лазера. Установлено, что зависимость скорости травления материала от плотности энергии лазерных импульсов имеет степенной характер. Показатель степени этой зависимости оказался в два раза меньше полученного ранее для фемтосекундных импульсов. Обсуждаются причины различия закономерностей наноабляции алмаза для «коротких» и «длинных» лазерных импульсов.

Ключевые слова: алмаз, лазерная наноабляция, многофотонное поглощение.

1. Введение

Наноструктурирование поверхности – одна из актуальных задач технологии лазерной обработки материалов. Интересным и важным объектом прецизионной лазерной технологии являются алмазные микро- и наноструктуры. В силу уникальности их оптических, теплопроводностных и иных свойств, такие структуры могут быть использованы для создания новых элементов и устройств оптоэлектроники, например нанорезонаторов.

Традиционный метод лазерной обработки основан на импульсном нагреве и испарении (абляции) поверхностного слоя алмазного образца при трансформации этого слоя в графитоподобный и, в отличие от подложки, сильно поглощающий материал. При этом варьирование длительности лазерных импульсов от фемто- до микросекунд позволяет получать скорости абляции V от нескольких нанометров до единиц микрометров за импульс соответственно (см., напр., обзор [1]).

Процесс абляции имеет пороговый характер по плотности энергии лазерного импульса ($F = F_{th}$) [2]. При низкоинтенсивном лазерном облучении ($F < F_{th}$) алмаза в воздухе (окислительной среде) было обнаружено, что удаление материала также происходит, но со значительно меньшими ($V \ll 1$ нм/имп.) скоростями. Поэтому такой абляционный режим был назван наноабляцией [3]. Столь малые скорости, при которых в среднем за импульс удаляются отдельные атомы или кластеры атомов, являются необходимым условием для сверхпрецизионной обработки поверхности алмаза. При этом перспективы повышения производительности данного процесса связаны с появлением современных технологических ла-

зеров с ультравысокой частотой следования (1–10 МГц) интенсивных импульсов излучения, каждый из которых может обеспечить испарение материала с поверхности и тем более инициировать заметную наноабляцию.

Вопрос о механизмах лазерной наноабляции алмаза, несмотря на целый ряд посвященных этой проблеме работ [3–8], остается открытым. С одной стороны, достаточно ясно, что главенствующую роль играют два процесса: ионизация алмаза, изменяющая состояние поверхности образца, и последующее окисление отдельных атомов углерода, чьи связи оказались возмущенными оптическим полем. Что касается объемной ионизации, то измерения [8] продемонстрировали, что механизм ионизации алмаза – многофотонное поглощение света. Во всяком случае, это относится к плотностям энергии $F < 10$ Дж/см² для коротких импульсов ($\tau = 100$ фс). Было установлено, что концентрация носителей заряда n пропорциональна F^k , где k – число квантов, сумма энергий которых дает энергию, превышающую ширину запрещенной зоны алмаза $E = 5.4$ эВ. Менее ясной оказалась связь многофотонного поглощения со скоростью наноабляции. Так, согласно [8] для $\tau = 100$ фс скорость наноабляции $V \propto F^{2k}$, тогда как в случае наносекундных импульсов ($\lambda = 248$ нм, $k = 2$) измерения [6] дали зависимость $V \propto F^k$.

Основная цель настоящей работы заключалась в том, чтобы выяснить, действительно ли при переходе от фемтосекундных к более длинным импульсам меняется механизм лазерной наноабляции, что должно проявляться в виде зависимости $V(F)$.

2. Эксперимент

В качестве образца использовался оптически прозрачный монокристалл алмаза толщиной ~ 1.9 мм, полученный методом CVD на СВЧ плазменной ростовой установке Iplas. Перед облучением поверхность кристалла механически полировалась.

Облучение проводилось с помощью трех лазерных источников, обеспечивающих разный порядок многофотонного поглощения в алмазе ($k = 1-4$). Эксиммерный лазер (CL7100, Optosystems) позволял получать импульсы

М.С.Комленок, 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: komlenok@nsc.gpi.ru

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

Поступила в редакцию 20 октября 2015 г.

длительностью $\tau = 20$ нс на смеси Ag-F (длина волны излучения $\lambda = 193$ нм) или Kr-F ($\lambda = 248$ нм) с частотой следования $f = 50$ Гц. Дискковый Yb:YAG-лазер (Varidisk, Dausinger and Giesen) после удвоения частоты излучения генерировал импульсы длительностью $\tau = 1$ пс ($f = 200$ кГц) на длине волны $\lambda = 515$ нм. И наконец, использовался Ti:Al₂O₃-лазер ($\tau = 3$ пс, $f = 1$ кГц, $\lambda = 800$ нм).

В опытах с пикосекундными импульсами распределение энергии в поперечном сечении пучка было гауссовым. Излучение фокусировалось на поверхности образцов в пятна диаметром 2–5 мкм.

При воздействии излучением эксимерных лазеров применялась проекционная схема облучения. При этом изображение квадратной маски размером 1 × 1 мм проецировалось на поверхность образца в пятно размером 50 × 50 мкм с однородным распределением плотности энергии. С помощью двух пироприемников (один располагался позади образца, второй – перед ним) проводились измерения пропускания образца при нелинейном поглощении излучения с $\lambda = 248$ нм.

Эксперименты проводились в атмосферном воздухе. Глубина кратеров, создаваемых при многократном импульсном облучении, измерялась с помощью интерференционного микроскопа (Zygo, New View). Скорость абляции определялась делением глубины кратера на число лазерных импульсов.

3. Результаты и их обсуждение

На примере облучения импульсами AgF-лазера на рис.1 представлен общий вид зависимости $V(F)$. Четко можно выделить две области с существенно различными скоростями лазерной абляции алмаза. При $F < F_{th} \approx 1.5$ Дж/см² скорость абляции $V \approx 10^{-4} - 10^{-2}$ нм/имп. Это режим наноабляции. Если плотность энергии лазерного импульса превышает пороговую плотность F_{th} , скорость V скачком (в данном случае на два порядка величины) возрастает – происходит переход к чисто тепловому режиму нагрева и испарения алмаза. Специфика в случае облучения с $\lambda = 193$ нм заключается в том, что энергия фотонов превышает ширину запрещенной зоны, и энергия лазерного импульса эффективно поглощается в относительно тонком поверхностном слое (согласно [9] глубина поглощения в наиболее прозрачных монокристаллах алмаза типа Па составляет ~ 1 мкм). Более интенсивное воз-

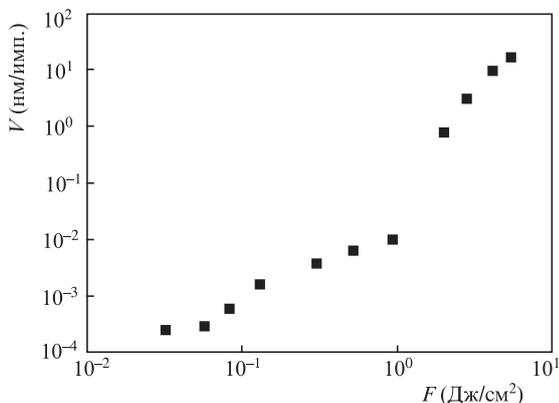


Рис.1. Зависимость скорости абляции V алмаза от плотности энергии F при его облучении излучением эксимерного AgF-лазера ($\lambda = 193$ нм, $\tau = 20$ нс).

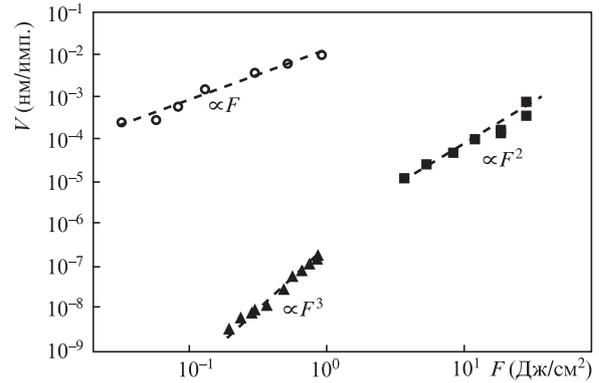


Рис.2. Зависимости скорости лазерной наноабляции V алмаза от плотности импульсной энергии F для длин волн излучения $\lambda = 193$ (○), 248 (■) и 515 нм (▲).

действие AgF-лазера при $F > F_{th}$ вызывает графитизацию и испарение графитизованного слоя, толщина которого составляет 40–200 нм [10, 11]. При этом может удаляться лишь малая его часть, что и объясняет исключительно малые наблюдаемые нами скорости испарительной абляции: $V \approx 1 - 10$ нм/имп. Отметим, что такие же скорости испарительной абляции и ее порог F_{th} были зарегистрированы в работе [12].

Остановимся на режиме наноабляции более подробно. На рис.2 представлены экспериментальные зависимости $V(F)$, полученные в этом режиме для трех длин волн излучения. Кривые имеют разные наклоны, определяемые степенными зависимостями $V \propto F^k$, где $k = 1$ ($\lambda = 193$ нм), 2 ($\lambda = 248$ нм) и 3 ($\lambda = 515$ нм). Отсюда следует логичный, на первый взгляд, вывод, что наноабляция в этих экспериментах обусловлена одно-, двух- и трехфотонным поглощением света соответственно.

Отметим, что доминирование двухфотонного механизма поглощения излучения KrF-лазера в алмазе не очевидно. Для импульсов наносекундной длительности вполне вероятно, что сравнимую роль будут играть обратное тормозное поглощение и ударная ионизация. Чтобы исключить эти сомнения, были проведены измерения пропускания образца при различных плотностях энергии (рис.3). Аппроксимация полученных данных результатами численного моделирования, учитывающего разные размеры пятен облучения (50 × 50 мкм на переднем и 140 × 170 мкм на заднем торцах образца), дает коэффици-

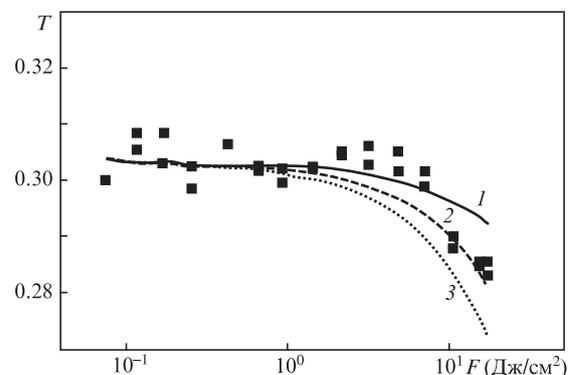


Рис.3. Нелинейное пропускание T алмазного образца при его облучении излучением эксимерного KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс). Кривые – результаты численного моделирования при $\beta = 1 \times 10^{-9}$ (1), 2×10^{-9} (2) и 3×10^{-9} см/Вт (3), точки – эксперимент.

коэффициент двухфотонного поглощения $\beta \approx (1-2) \times 10^{-9}$ см/Вт. Это значение согласуется с известными литературными данными [8,13].

Полученные нами зависимости $V \propto F^2$ для $\lambda = 248$ нм хорошо коррелируют с данными работы [6], где облечение алмаза проводилось излучением с $\lambda = 266$ нм ($\tau = 11$ нс), также обеспечивающим двухфотонное поглощение. Однако остается серьезное противоречие с результатами измерений, проведенных в [8], где для более коротких фемтосекундных лазерных импульсов регистрировалась более сильная зависимость скорости нанооблации от плотности лазерной энергии, $V \propto F^{2k}$.

Это различие в нанооблации под действием коротких ($\tau \approx 100$ фс) и длинных ($\tau \geq 1$ пс) лазерных импульсов обусловлено, по-видимому, разным характером второй стадии процесса удаления вещества – окисления слабо связанных с решеткой поверхностных атомов углерода. Можно предположить, что при $\tau = 100$ фс окисление имеет фотолитическую природу и нелинейный характер зависимости $V(F)$ определяется суммарным вкладом объемной многофотонной фотоионизации алмаза и поверхностного фотоокисления, причем оба эти механизма работают только во время действия лазерных импульсов. Вместе с тем при $\tau \geq 1$ пс можно ожидать существенного вклада термического механизма окисления.

В опытах с излучением на $\lambda = 800$ нм режим нанооблации не был зафиксирован даже после воздействия 10^8 импульсов, т. е. скорость травления не превышала 10^{-8} нм/имп. При этом выше определенного порога ($F_{th} \approx 1$ Дж/см²) постепенно, в режиме накопления [14], происходила графитизация поверхности алмаза. По нашему мнению, эта особенность обусловлена относительно низкой степенью ионизации алмаза, что определяется четырехфотонным характером поглощения на этой длине волны. Поэтому, прежде чем степень ионизации достигнет значений, при которых нанооблация становится заметной, в образце поглощается энергия, достаточная для нагрева и графитизации его поверхности. Этому также способствует значительно более сильное тормозное поглощение ИК излучения электронами (поскольку коэффициент тормозного поглощения света $\alpha \propto \lambda^2$).

4. Заключение

Экспериментально показано, что существуют два режима лазерной нанооблации, определяемые длительностью импульсов излучения видимого и УФ спектральных диапазонов. При $\tau \geq 1$ пс зависимость скорости абляции от плотности импульсной энергии описывается выражением $V \propto F^k$, тогда как для фемтосекундных импульсов ($\tau = 100$ фс) эта зависимость значительно более сильная. Данный эффект связывается с различным характером окисления облучаемой поверхности, модифицированной в результате многофотонного поглощения света и ионизации алмаза. В случае ультракоротких импульсов окисление поверхности имеет фотолитический характер, а для импульсов длительностью в несколько пикосекунд и более возможен значительный вклад термического окисления.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 14-22-00243).

1. Konov V.I. *Laser Photonics Rev.*, **6**, 739 (2012).
2. Komlenok M.S., Kononenko V.V., Ralchenko V.G., Pimenov S.M., Konov V.I. *Physics Procedia*, **12**, 37 (2011).
3. Кононенко В.В., Комленок М.С., Пименов С.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **37**, 1043 (2007).
4. Kononenko V.V., Komlenok M.S., Konov V.I., Pimenov S.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6606**, 66060F (2007).
5. Granados E., Spence D.J., Mildren R.P. *Opt Express.*, **19**, 10857 (2011).
6. Mildren R.P., Downes J.E., Brown J.D., Johnston B.F., Granados E., Spence D.J., et al. *Opt. Mater. Express.*, **1**, 576 (2011).
7. Baldwin C.G., Downes J.E., McMahon C.J., Bradac C., Mildren R.P. *Phys. Rev. B.*, **89**, 195422 (2014).
8. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Komlenok M.S., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 096101 (2015).
9. Phillip H.R., Taft E.A. *Phys. Rev. A*, **136**, 1445 (1964).
10. Rothschild M., Arnone C., Ehrlich D.J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 310 (1986).
11. Geis M.W., Rothschild M., Kunz R.R., Aggarwal R.L., Wall K.F., Parker C.D., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2295 (1989).
12. Preuss S., Stuke M. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 338 (1995).
13. Sheik-Bahae M., DeSalvo R.J., Said A.A., Hagan D.J., Soileau M.J., Van Stryland E.W. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2428**, 605 (1995).
14. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Kononenko T.V., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 016101 (2015).