

# Влияние поглощающего покрытия на абляцию алмаза лазерными ИК импульсами

Т.В.Кононенко, П.А.Пивоваров, А.А.Хомич, Р.А.Хмельницкий, В.И.Конов

*Исследована возможность повышения производительности и качества лазерной абляционной микрообработки алмаза путем предварительного создания на его поверхности поглощающего слоя. Поликристаллический алмаз, на поверхности которого был сформирован тонкий слой титана или графита, облучался на длине волны 1030 нм импульсами длительностью 1 пс и 10 нс. Анализировались динамика роста глубины кратера в зависимости от числа импульсов и изменение оптического пропускания аблируемой поверхности. Установлено, что при облучении пикосекундными импульсами предварительная графитизация поверхности позволяет избежать лазерно-индуцированного повреждения внутреннего объема алмаза до возникновения самоподдерживающегося графитизированного слоя. Значительно больший эффект поглощающее покрытие (как титановое, так и графитовое) оказывает на абляцию алмаза наносекундными импульсами, поскольку более чем на порядок снижает порог абляции и позволяет полностью исключить лазерно-индуцированное повреждение глубоких областей алмаза и неконтролируемую взрывную абляцию в приповерхностном слое.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, микроструктурирование, алмаз, поглощающее покрытие.

## 1. Введение

Многие потенциальные применения синтетических алмазов, включая создание на их основе алмазных элементов оптики и фотоники, микроэлектромеханических систем, биохимических реакторов, сенсоров, полевых эмиттеров и много другого, требуют совершенной технологии микроструктурирования поверхности. В течение последних двух десятилетий было предложено и успешно реализовано несколько эффективных решений данной проблемы, в том числе метод кремниевой реплики [1, 2], реактивное ионное травление [3–5], травление в индуктивно связанной плазме [6–8] и лазерная абляция [9–15]. К преимуществам последней из упомянутых методик можно отнести то, что она представляет собой одноступенчатый процесс, который обычно проводится на воздухе, обеспечивает формирование произвольных трехмерных профилей и легко перестраивается под новую задачу. К недо-

статкам же лазерной обработки можно отнести более низкое пространственное разрешение и более высокую шероховатость формируемого профиля поверхности по сравнению с результатами, получаемыми с помощью вышеперечисленных альтернативных методов.

Алмаз представляет собой широкозонный (5.45 эВ) диэлектрик, поэтому в первых экспериментах по лазерному микроструктурированию поверхности алмаза использовались эксимерные лазеры, излучающие в УФ диапазоне [16–19]. В ходе этих экспериментов было обнаружено, что лазерная абляция алмаза сопровождается возникновением на поверхности тонкого самоподдерживающегося графитизированного слоя, обеспечивающего эффективное поглощение лазерного излучения на любой длине волны [20]. Благодаря данному эффекту наносекундные импульсы ИК и видимого спектрального диапазона ( $\lambda = 532–1064$  нм), излучение которых слабо поглощается в алмазе, но способно при высоких уровнях плотности энергии инициировать оптический пробой (графитизацию), удастся применять для резки алмаза, в том числе на промышленном уровне. Однако попытки использовать такие импульсы для профилирования алмазной поверхности оказались неудачными (см., напр., [9]) в связи с образованием многочисленных трещин в объеме облучаемого материала, а также больших каверн на поверхности.

Намного лучшее качество обработки алмазной поверхности продемонстрировали ультракороткие (фемто- и пикосекундные) импульсы ИК и видимого диапазона [9–13], интерес к которым устойчиво растет в течение всего последнего десятилетия. Немаловажной причиной популярности ультракоротких импульсов (УКИ) является существенный прогресс последних лет в разработке соответствующих лазерных источников, который проявляется в расширении ассортимента, повышении надежности и увеличении на несколько порядков таких важнейших параметров, как средняя мощность и частота следования импульсов. Все это в целом позволяет резко повысить про-

**Т.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 шоссе, 31; e-mail: kononen@nsc.gpi.ru

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

**А.А.Хомич.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Филиал института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, Московская обл., 141190 Фрязино, пл. Акад. Введенского, 1

**Р.А.Хмельницкий.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Филиал института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, Московская обл., 141190 Фрязино, пл. Акад. Введенского, 1; Физический институт им. П.Н.Лебедева, РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; АО «ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Пушкиных, влад. 12

изводительность прецизионной лазерной обработки и открывает путь к практическому использованию специфических режимов обработки алмаза, например наноабляции [4, 15], для которой характерны сверхнизкие (менее  $10^{-3}$  нм за импульс) скорости выноса материала.

Следует подчеркнуть, что хотя использование УКИ резко повышает точность обработки поверхности алмаза и заметно уменьшает степень повреждения внутренних областей по сравнению с результатами воздействия наносекундных импульсов, оно не решает проблему принципиально. До возникновения поверхностного графитизированного слоя эффективное поглощение лазерного излучения в алмазе возможно лишь в результате сложного процесса нелинейной ионизации материала, который зависит как от локальной интенсивности излучения, так и от присутствия разнообразных структурных дефектов, что приводит, в частности, к значительному разбросу в результатах измерения порога оптического пробоя в алмазе [21]. Как следствие, зона поглощения излучения и последующего интенсивного выделения тепла может располагаться не только на поверхности, но и глубоко в объеме материала, что ведет к его оптическому пробоям (повреждению). Оптический пробой в объеме алмаза сопровождается появлением микроскопической графитизированной области, способной эффективно поглощать падающий свет и генерировать сильные растягивающие напряжения в окружающем материале, приводящие к появлению микротрещин [22]. Вполне очевидно, что появление подобных дефектов в объеме обрабатываемого материала весьма негативно сказывается на характеристиках создаваемой алмазной микроструктуры, особенно если через нее предполагается пропускать излучение.

Фокусировка лазерного пучка на поверхность образца обычно не обеспечивает локализацию поглощения лазерного излучения в тонком приповерхностном слое, поскольку заметное снижение лазерной интенсивности наблюдается лишь на глубине, превышающей рэлеевскую длину  $z_R = \pi n w^2 / \lambda$ , где  $w = 2\lambda f / (\pi D)$ ;  $n = 2.4$  – коэффициент преломления алмаза;  $\lambda$  – длина волны;  $f$  – фокусное расстояние;  $D$  – диаметр пучка на линзе. Например, в типичном случае микроструктурирования алмазной поверхности ИК импульсами ( $\lambda = 1.03$  мкм) с помощью стандартного гальвано-электрического сканатора ( $f = 160$  мм,  $D = 10$  мм), рэлеевская длина составляет около 800 мкм, что сравнимо с типичными толщинами коммерчески доступных пластин из поликристаллического алмаза. Следует учитывать, что количество импульсов, необходимое для возникновения самоподдерживающегося графитизированного слоя и начала поверхностной абляции, уменьшается с ростом плотности падающей энергии, что является проявлением «инкубационного эффекта» [22]. При использовании достаточно высокой плотности энергии графитизированный слой может быть создан уже в первом импульсе. Однако при этом возникает вопрос, обладает ли возникший графитизированный слой достаточно низким пропусканием, чтобы уменьшить интенсивность лазерного излучения, проникающего сквозь него, до уровня, который исключает оптический пробой при последующей абляции.

Возможным решением данной проблемы представляется предварительное нанесение на поверхность обрабатываемой алмазной пластины тонкого покрытия из сильно поглощающего материала. Подобное покрытие потенциально способно уже на начальном этапе облучения локализовать поглощение лазерного излучения на поверх-

ности образца, ускорить формирование самоподдерживающегося графитизированного слоя на поверхности алмаза или даже снизить минимальную плотность энергии, необходимую для его возникновения.

Цель настоящего экспериментального исследования состояла в проверке представленных выше соображений и выяснении того, как влияет нанесение сильно поглощающего покрытия на процесс абляции поликристаллического алмаза пикосекундными ( $\tau = 1$  пс) и наносекундными ( $\tau = 10$  нс) импульсами на длине волны 1030 нм. В ходе работ тестировались два варианта поглощающего покрытия толщиной несколько сотен нанометров: пленка из титана и слой графита. Титан известен хорошей адгезией к алмазу и обладает низким, по сравнению с другими металлами, коэффициентом отражения, а графитовый слой может быть получен путем фазовой трансформации поверхности самого алмаза. Комплексное исследование процесса формирования кратера на поверхности алмаза включало измерения профиля и локальной прозрачности облученной поверхности, а также изучение графитизированного слоя на дне кратера с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

## 2. Эксперимент

В экспериментах использовались две пластины размером  $10 \times 10$  мм и толщиной 0.5 мм, которые были вырезаны из одного поликристаллического алмаза оптического качества, выращенного методом осаждения из газовой фазы (CVD-алмаз). Обе пластины были механически отполированы с двух сторон и очищены в ультразвуковой ванне с использованием ацетона. На половину площади одной из пластин была нанесена пленка титана толщиной 300 нм, осажденная методом вакуумного испарения. В другую пластину были имплантированы ионы  $\text{Ag}^+$  с энергией 250 кэВ и дозой  $2 \times 10^{15}$  см $^{-2}$  при комнатной температуре. Созданный таким образом поверхностный поврежденный слой алмаза был отожжен в вакууме при температуре 1400 °С в течение 1 ч и трансформирован в слой нанокристаллического графита толщиной 280 нм. Исходя из соотношения интегральных интенсивностей пиков D ( $1367$  см $^{-1}$ ) и G ( $1595$  см $^{-1}$ ), выделенных из спектра комбинационного рассеяния (КР) света, средний размер графитовых кристаллитов в созданном поглощающем слое  $L_{\text{cr}} = 27$  нм [23].

Для облучения использовалась мультирежимная лазерная установка VaryDisk50 (Dausinger+Giesen GmbH, Германия), способная генерировать импульсы длительностью как 1 пс, так и 10 нс на длине волны 1030 нм с частотой следования 200 кГц при максимальной средней мощности 20 Вт. Внешняя ячейка Поккельса, синхронизованная с лазером, обеспечивала снижение частоты следования импульсов до 1 кГц и формирование цуга импульсов заданной длительности. С помощью линзы с  $f = 100$  мм лазерный пучок фокусировался в пятно диаметром 23 мкм (по уровню  $1/e$ ) на поверхность алмазной пластины, размещенной на хуз-микропозиционере.

Алмазные пластины с нанесенным металлическим и графитовым покрытием, а также участок без покрытия облучались различным числом импульсов пико- и наносекундной длительности в диапазоне плотностей энергии  $F = 0.3 - 8$  Дж/см $^2$ . Для каждого кратера был получен двумерный профиль поверхности с помощью интерферометра белого света ZYGO NewView5000 (ZYGO Corp., США). При облучении алмаза без покрытия сравнивалось ло-

кальное пропускание материала на длине волны лазера (1030 нм) до и после облучения, для чего энергия пробных импульсов снижалась до уровня, исключающего повреждение алмаза. Минимальная плотность энергии на поверхности алмаза, вызывающая падение пропускания после  $N = 10^4$  лазерных импульсов, была определена как порог оптического пробоя. Для записи спектров КР на дне кратера использовался микроанализатор LabRam HR-800 (HORIBA, Япония), оборудованный  $Ag^+$ -лазером ( $\lambda = 488$  нм).

### 3. Результаты

#### 3.1. Абляция алмаза без покрытия пикосекундными импульсами

Типичная зависимость глубины кратера от числа лазерных импульсов, представленная на рис.1 ( $F = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>), позволяет условно выделить три этапа в процессе формирования глубокого кратера в алмазе. На первом этапе ( $N < 10$ ) кратер не образуется, что соответствует нулевой глубине кратера на графике. На втором этапе ( $10 \leq N \leq 100$ ) высока вероятность возникновения кратера неправильной формы, профиль дна которого не соответствует гауссову распределению энергии в лазерном пучке и характеризуется большой модуляцией по глубине (или «большим разбросом глубин») (рис.2,б). Последняя особенность определяет anomalously большую величину вертикальной ошибки на соответствующих точках зависимости глубины кратера на рис.1. На периферии кратера иногда можно обнаружить явные микротрещины в алмазе (рис.2,а). И, наконец, третий этап ( $N > 100$ ) характеризуется наличием кратера колоколообразной формы (рис.2,в,з), причем увеличение числа импульсов ведет к линейному росту глубины кратера, по крайней мере до тех пор пока глубина остается много меньше диаметра кратера. Повышение плотности энергии в лазерном пятне сопровождается укорочением первых двух этапов. Так, при плотности энергии  $F = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup> (рис.1) 3-й этап начинается примерно после 100-го импульса, а при  $F = 8$  Дж/см<sup>2</sup> линейный рост глубины наблюдается уже после 10-го импульса.

Характерная морфология дна кратеров (см. рис.2,а), возникающих на 2-м этапе облучения, в сочетании с микротрещинами указывает на то, что причиной их появления является взрывное механическое разрушение приповерхностной области алмаза. Наиболее вероятная причи-

на подобного разрушения – растягивающие напряжения в алмазе, которые возникают вокруг одного или нескольких графитовых микровключений, образовавшихся в результате оптического пробоя в приповерхностной области. Согласно собранным экспериментальным данным, толщина приповерхностного слоя, оптический пробой вну-

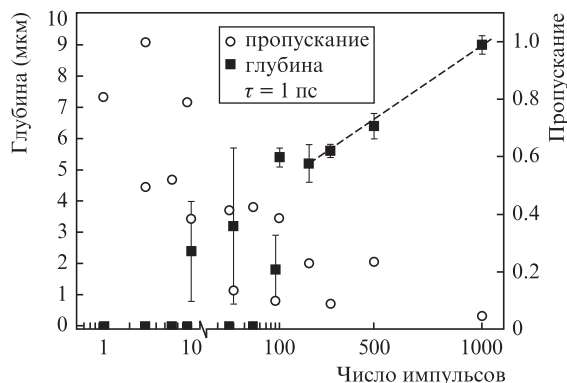


Рис.1. Зависимость глубины кратера и локального пропускания материала на длине волны 1030 нм (начальное пропускание равно 1) от числа импульсов при абляции алмаза без покрытия импульсами длительностью  $\tau = 1$  пс ( $F = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>).

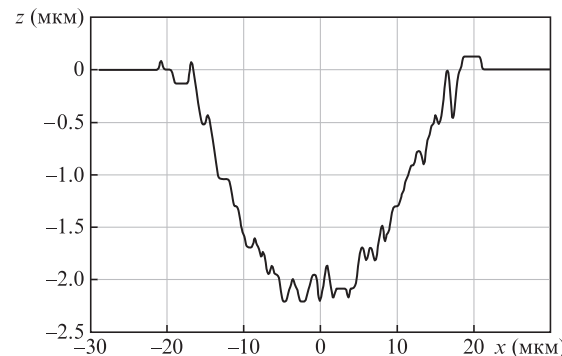
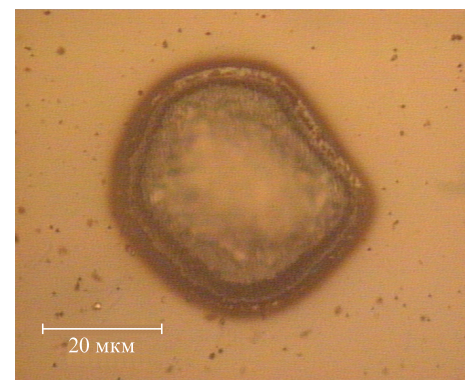
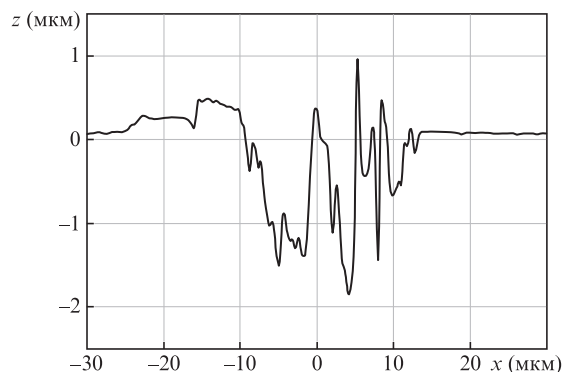


Рис.2. Изображения в оптическом микроскопе (а, в) и профили поверхности (б, з) типичных кратеров, созданных на поверхности алмаза без покрытия импульсами с  $\tau = 1$  пс ( $F = 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>): кратер неправильной формы (а, б) и колоколообразный кратер (в, з).

три которого может приводить к возникновению кратера, не превышает 5–6 мкм. На рис.1 помимо глубины кратера представлены также данные об изменении пропускания лазерных импульсов ( $\lambda = 1030$  нм) в пятне облучения, нормированные так, чтобы локальное пропускание до облучения равнялось единице. Важным результатом является то, что значительное снижение пропускания отмечается не только в случае возникновения кратера на поверхности, но и в большинстве тех случаев, когда кратер отсутствовал (1-й и 2-й этапы). Логично предположить, что данное падение пропускания обусловлено оптическим пробоем алмаза на относительно большой глубине, где растрескивание материала вокруг возникающих графитовых микровключений [22] не ведет к образованию кратера на поверхности.

Таким образом, в течение 1-го и 2-го этапов происходит, по-видимому, одиночный или множественный пробой внутри алмаза на различной глубине в пределах лазерной каустики. Суммарная продолжительность этих этапов определяется средней длительностью «инкубационного периода» [22] в алмазе для использованной плотности энергии. Однако повышенная локальная концентрация структурных дефектов в отдельных областях поликристаллического алмаза способна значительно ускорить создание условий для возникновения оптического пробоя. При этом статистически намного более вероятным является то, что подобная «дефектная» область окажется за пределами тонкого приповерхностного слоя. Именно этим, очевидно, объясняется то, что на первом этапе оптический пробой не сопровождается возникновением кратера на поверхности.

При образовании на поверхности алмаза любой разновидности кратера, его дно оказывается покрыто тонким графитизированным слоем, о чем свидетельствует изменение спектра КР (рис.3,а), а именно появление пиков D ( $\sim 1380$  см $^{-1}$ ) и G ( $\sim 1570$  см $^{-1}$ ), характерных для sp $^2$ -связанного углерода [23]. Как правило, оба пика имеют очень большую ширину, и их соотношение указывает на высокую степень аморфизации sp $^2$ -фазы. Уменьшение интенсивности алмазного пика ( $\sim 1333$  см $^{-1}$ ) в процессе облучения обусловлено увеличением толщины лазерно-индуцированного графитизированного слоя, который частично экранирует как прохождение возбуждающего лазерного излучения внутрь образца, так и выход рассеянного излучения наружу. Учитывая небольшую разницу в длине волны возбуждающего и рассеянного излучения, а также пренебрегая отражением на границах раздела сред, мы можем приблизительно оценить пропускание графитизированного слоя на длине волны 488 нм ( $T_{gr}$ ), сравнивая интенсивность алмазного пика на дне кратера ( $I_{gr}$ ) и в исходном алмазе ( $I_{in}$ ):  $I_{gr} = I_{in} T_{gr}^2$ , а следовательно,  $T_{gr} = (I_{gr}/I_{in})^{0.5}$ .

Типичная динамика изменения данного параметра с ростом числа импульсов представлена на рис.3,б, где он сравнивается с уже известной нам зависимостью глубины кратера. В течение 2-го этапа облучения, который легко определяется по возникновению кратеров с большим разбросом глубин, пропускание графитизированного слоя снижается до  $\sim 0.2$ , что однозначно указывает на рост его толщины. На линейном участке роста глубины (3-й этап формирования кратера) пропускание остается практически постоянным, а значит, и толщина графитизированного слоя почти не изменяется. Исходя из этого, можно предположить, что переход от случайных внутренних пробоев

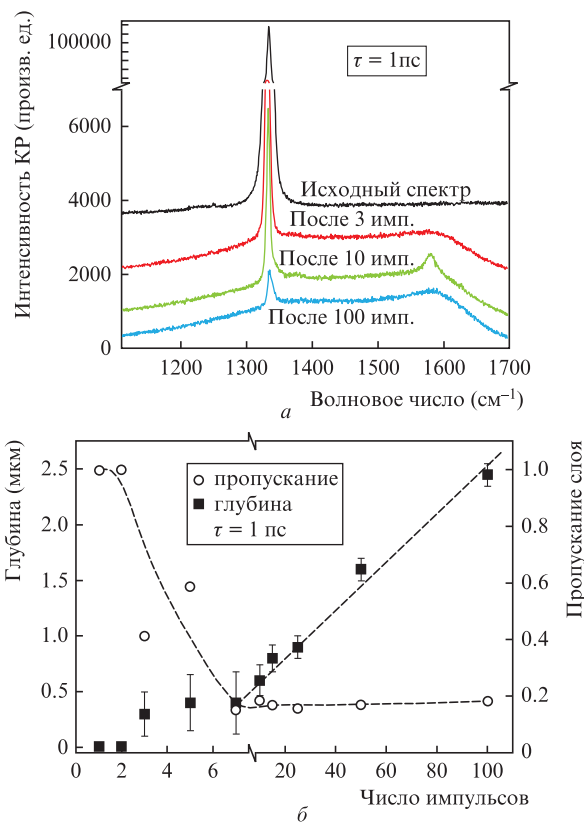


Рис.3. Трансформация спектра КР при увеличении числа импульсов (а), а также зависимости глубины кратера и пропускания графитизированного слоя ( $\lambda = 488$  нм) от числа импульсов (б) при абляции алмаза без покрытия импульсами с  $\tau = 1$  пс ( $F = 2.5$  Дж/см $^2$ ).

к устойчивой поверхностной графитизации и абляции определяется именно формированием достаточно толстого самоподдерживающегося графитизированного слоя, который обеспечивает достаточную для испарения материала эффективность поглощения лазерной энергии на поверхности.

Чтобы оценить толщину самоподдерживающегося слоя, мы воспользовались известными данными об оптических свойствах нанокристаллического графита (стеклоуглерода) [24, 25], поскольку результаты спектроскопии КР указывают на близость структуры данного материала к графитизированному слою. Исходя из величины мнимой части коэффициента преломления стеклоуглерода ( $k = 0.74$ ) для энергии кванта  $h\nu = 2$  эВ были вычислены коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda = 488$  нм:  $\alpha = 4\pi k/\lambda = 1.9 \times 10^5$  см $^{-1}$ , а затем и установившаяся толщина графитизированного слоя при  $T_{gr} = 0.2$ :  $d_{gr} = -\ln(T_{gr})/\alpha = 85$  нм. Полученное значение вполне согласуется с данными, представленными в [20], согласно которым толщина графитизированного слоя для фемто- и пикосекундных импульсов варьируется в диапазоне 10–80 нм. Аналогично можно оценить и предполагаемое пропускание графитизированного слоя для однопикосекундных импульсов (т. е. для  $\lambda = 1030$  нм): если  $k = 1.04$  для  $h\nu = 1$  эВ [24, 25], то  $\alpha = 1.27 \times 10^5$  см $^{-1}$  и, следовательно,  $T_{gr} = \exp(-\alpha d_{gr}) = 0.34$ . Таким образом, самоподдерживающийся графитизированный слой обеспечивает примерно трехкратное падение интенсивности проходящего сквозь него лазерного импульса. Заметим, что оценка пропускания графитизированного слоя заметно превышает представленные ранее резуль-

таты измерения пропускания алмаза для  $\lambda = 1030$  нм на этапе линейного роста глубины кратера ( $T_{\text{гр}} = 0.05-0.25$ , см. рис.1). Очевидно, в последнем случае измерялось интегральное пропускание, на которое оказывает влияние не только пропускание поверхностного графитизированного слоя, но и поглощение или рассеяние лазерного излучения на локальных графитовых микровключениях и трещинах, возникающих вследствие оптического пробоя в объеме алмаза.

### 3.2. Абляция алмаза с поглощающим покрытием пикосекундными импульсами

Напыление на поверхность алмаза титановой пленки не оказало заметного влияния на процесс формирования кратера под действием пикосекундных импульсов. Очевидное объяснение заключается в том, что слой титана толщиной 0.3 мкм, как правило, полностью удалялся уже первым лазерным импульсом, причем наблюдения с помощью оптической микроскопии и спектроскопии КР не позволили обнаружить какого-либо повреждения или модификации открывшейся поверхности алмаза. Тот факт, что при низких плотностях энергии ( $F < 1.3$  Дж/см<sup>2</sup>) для полного удаления титановой пленки требовалось 2–3 импульса, никак не влиял на конечный результат. Закономерности последующего облучения (см. рис.4,а) полностью соответствовали описанному ранее трехэтапному сценарию: 1) отсутствие кратера и графитизированного слоя на поверхности алмаза; 2) формирование мелкого кратера с сильной модуляцией профиля дна и одновременное снижение пропускания лазерно-индуцированного графитизированного слоя до  $T_{\text{гр}} \approx 0.2$ ; 3) линейный рост глубины кратера с увеличением числа импульсов при практически неизменном пропускании графитизированного слоя. Следует подчеркнуть, что суммарная продолжительность 1-го и 2-го этапов в данном случае оказалась практически та же, что и при облучении алмаза без покрытия (при фиксированной плотности падающей энергии). Это наблюдение подтверждает, что отсутствует какая-либо модификация поверхности алмаза, открывающейся после удаления титанового покрытия.

Начальное пропускание имплантационного графитового слоя на длине волны 488 нм равно нулю (рис.4,б). В процессе абляции пропускание постепенно растет и достигает в максимуме  $\sim 0.35$  после того, как глубина кратера становится больше толщины имплантированного слоя. Это означает, что сразу же после удаления имплантационного слоя поверхность алмаза оказывается покрытой лазерно-индуцированным графитизированным слоем, хотя его пропускание и несколько превышает уровень, типичный для глубоких кратеров (т.е.  $T_{\text{гр}} \approx 0.2$ ). Таким образом, использование имплантационного графитового покрытия полностью исключает 1-й этап формирования кратера, когда повреждение внутренних областей алмаза наиболее вероятно. Исходя из морфологии исследованных кратеров, все из которых имеют колоколообразную форму, мы заключили, что и 2-й этап фактически не реализуется в данном случае, поскольку возникший лазерно-индуцированный графитизированный слой препятствует оптическому пробоя в приповерхностном слое. И хотя графитизированному слою требуется несколько десятков импульсов для достижения стабильного низкого уровня  $T_{\text{гр}} \approx 0.2$ , зависимость глубины кратера от числа импульсов близка к линейной уже с первого импульса.

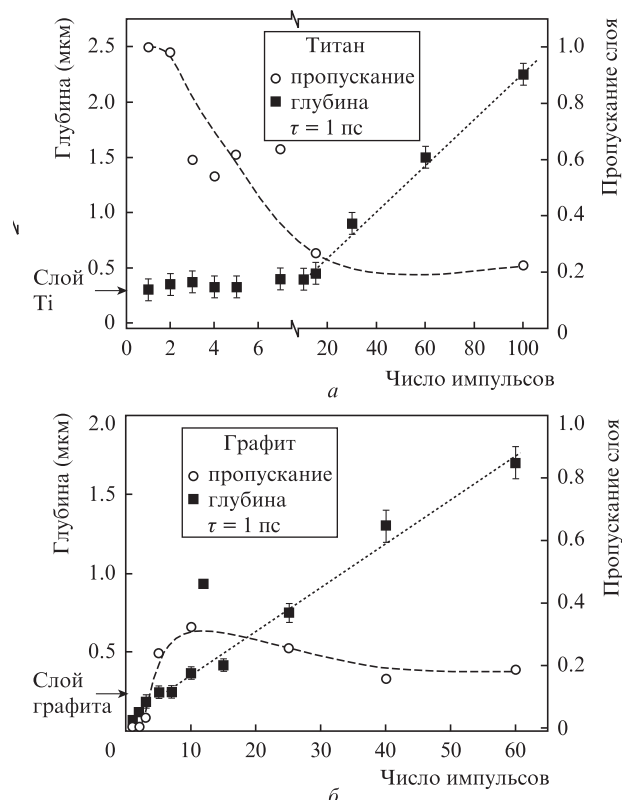


Рис.4. Зависимости глубины кратера и пропускания графитизированного слоя ( $\lambda = 488$  нм) от числа импульсов при абляции алмаза с титановым (а) и графитовым (б) покрытием импульсами с  $\tau = 1$  пс ( $F = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>).

### 3.3. Абляция алмаза с поглощающим покрытием наносекундными импульсами

Известно, что абляция алмаза (без покрытия) наносекундными импульсами ИК и видимой области спектра определяется, в принципе, теми же механизмами и имеет те же нежелательные последствия, что и облучение алмаза пикосекундными импульсами, включая растрескивание внутренних областей алмаза и возникновение аномально глубоких взрывных каверн на поверхности. Видимое усиление разрушительных последствий лазерного облучения алмаза при переходе от пикосекундных к наносекундным импульсам (см. [9]) объясняется главным образом повышением порога оптического пробоя и соответствующим увеличением минимальных используемых плотностей энергии. Учитывая это, а также вследствие высокого порога оптического пробоя ( $F_{\text{th}} > 40$  Дж/см<sup>2</sup>), который намного превышал максимальные значения плотности энергии, доступные с выбранной фокусирующей оптикой, подробное исследование абляции алмаза без покрытия импульсами с  $\tau = 10$  нс не проводилось.

Эксперименты по абляции алмаза с титановым покрытием обнаружили интересную особенность: первый наносекундный импульс полностью удаляет слой металла не в центре, а в кольцевой области на периферии облученной области (рис.5). При этом в центральной части лазерного пятна первый импульс вызывает лишь плавление и частичное испарение металлической пленки. Суммировав данные для нескольких энергий импульса, мы определили, что полное удаление металлической пленки первым импульсом реализуется в узком диапазоне плотностей энергии:  $0.7$  Дж/см<sup>2</sup>  $< F < 1.6$  Дж/см<sup>2</sup>. Впрочем, статистический анализ экспериментальных данных пока-

зал, что существует примерно 5%-ная вероятность того, что металл будет одновременно удален и на периферии, и в центре лазерного пятна, т. е. условие  $F < 1.6$  Дж/см<sup>2</sup> не работает. На данный момент мы можем лишь предположить, что механизм подобного «чистого» удаления металлической пленки (т. е. без повреждения нижележащего алмаза) единичным наносекундным импульсом в ограниченном диапазоне плотностей энергии связан с лазерно-индуцированными термоупругими напряжениями, возникающими в пленке.

Обнажившаяся после первого импульса поверхность алмаза выглядит неповрежденной не только непосредственно после этого события, но и остается таковой на протяжении всего последующего периода облучения, ограниченного в нашем случае 100 импульсами. Для полного же удаления металла в центральном пятне требуется несколько лазерных импульсов, причем освободившаяся от металла поверхность алмаза оказывается покрытой графитизированным слоем, о чем свидетельствуют спектры КР со дна кратера. Пропускание графитизированного слоя сразу после освобождения от металлического покрытия устанавливается на уровне 0.1–0.15 и в дальнейшем лишь слегка варьируется в данном диапазоне (рис.6,а). Интенсивное плавление металла в центральном пятне приводит к образованию на его поверхности «волн», сравнимых по высоте с остаточной толщиной пленки, которые «переносятся» в процессе абляции и на графитизированную поверхность алмаза. Дальнейшее углубление кратера не приводит к заметному росту шероховатости поверхности на дне кратера.

При абляции наносекундными импульсами алмаза с имплантационным графитовым слоем линейный рост глубины кратера наблюдается с первых импульсов (рис.6,б).

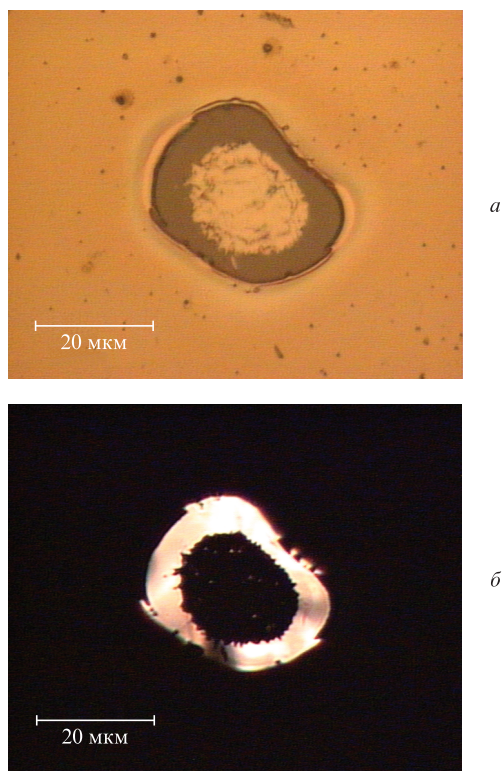


Рис.5. Изображения в оптическом микроскопе в отраженном (а) и проходящем (б) свете результатов облучения алмаза с титановым покрытием одиночным импульсом с  $\tau = 10$  нс ( $F = 4.2$  Дж/см<sup>2</sup>).

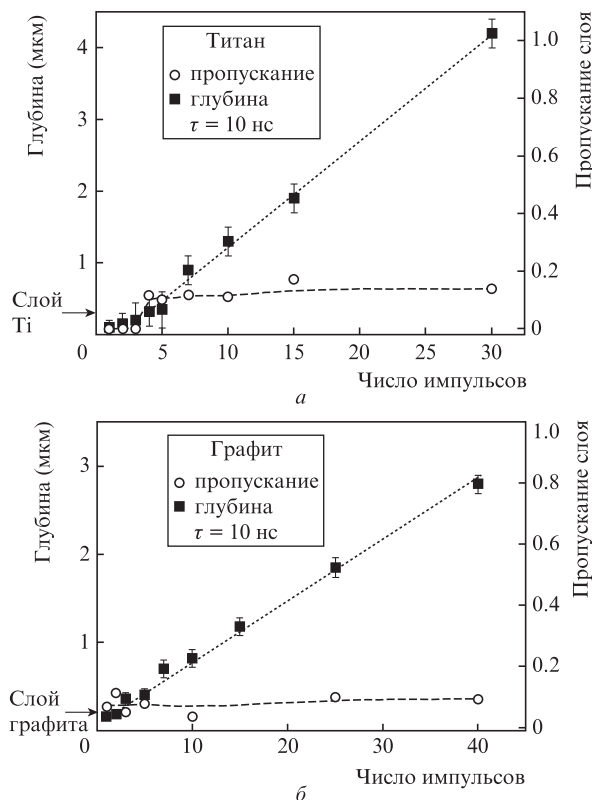


Рис.6. Зависимость глубины кратера и пропускания графитизированного слоя ( $\lambda = 488$  нм) от числа импульсов при абляции алмаза с титановым (а) и графитовым (б) покрытием импульсами с  $\tau = 10$  нс ( $F = 4.2$  Дж/см<sup>2</sup>).

Уже после первого импульса пропускание лазерно-индуцированного графитизированного слоя оказывается близко к стабильному уровню ( $T_{gr} \approx 0.1$ ), возле которого и осциллирует в течение последующего облучения. Более низкий уровень пропускания для наносекундных импульсов по сравнению с пикосекундными ( $T_{gr} \approx 0.2$ ), с высокой вероятностью обусловлен большей толщиной графитизированного слоя. Это предположение согласуется с данными работы [20], где средняя толщина графитизированного слоя для импульсов с  $\tau = 20$  нс составляла примерно 200 нм против  $\sim 40$  нм для пико- и фемтосекундных импульсов. Данный результат был объяснен тем, что для наносекундных импульсов дистанция распространения тепловой волны в материале намного превышает глубину поглощения излучения в графитизированном слое. Это определяет как лидирующую роль механизма теплопроводности в формировании графитизированного слоя, так и большую толщину этого слоя. Напротив, в случае УКИ переносом тепла от поверхности вглубь материала можно пренебречь, а формирование графитизированного слоя в процессе абляции ограничено глубиной поглощения излучения.

#### 3.4. Сравнение режимов

Сравнение исследованных режимов лазерной абляции алмаза, различающихся длительностью лазерных импульсов и природой начального поглощающего слоя, было бы не полным без собранных нами данных о скоростях абляции на линейном участке роста глубины кратера (рис.7). В сочетании с представленным выше подробным анализом динамики формирования кратера и лазерно-индуци-

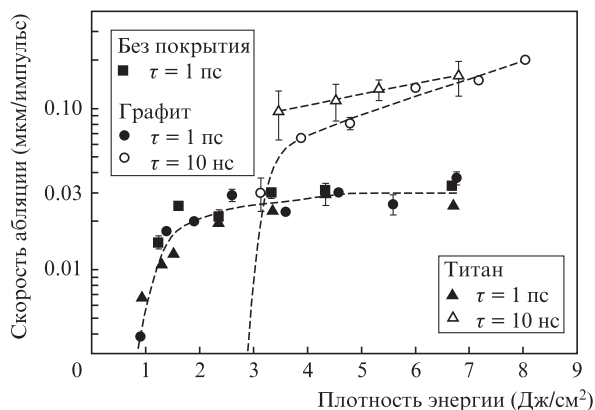


Рис. 7. Скорости абляции на линейном участке роста глубины кратера для различных длительностей импульса и типов начальных покрытий.

рованного графитизованного слоя эти сведения позволяют сделать следующие практические выводы:

1) Нанесение на поверхность алмаза поглощающего слоя практически не влияет на скорость его абляции пикосекундными импульсами, а также на минимальную необходимую для абляции плотность энергии ( $\sim 1$  Дж/см²). Напротив, при использовании наносекундных импульсов оба протестированные поглощающие покрытия снижают пороговую плотность энергии для начала абляции более чем на порядок величины – с  $F_{th} > 40$  Дж/см² до  $F_{th} \sim 3$  Дж/см².

2) При использовании поглощающего покрытия наносекундные импульсы обеспечивают примерно в 5 раз более высокую производительность (скорость абляции), чем пикосекундные импульсы при том же значении плотности падающей энергии.

3) При микроструктурировании алмаза пикосекундными импульсами только предварительная графитизация поверхности алмаза позволяет рассчитывать на то, что удастся избежать лазерно-индуцированного пробоя внутри образца благодаря ускоренному формированию самоподдерживающегося графитизованного слоя. Однако, учитывая сравнительно высокое пропускание этого слоя (по оценкам,  $\sim 34\%$  для  $\lambda = 1030$  нм), плотность энергии в этом случае не должна сильно превышать порог оптического пробоя в объеме алмаза (0.6–0.8 Дж/см²).

4) Отмеченное выше значительное снижение порога абляции для наносекундных импульсов при использовании как титанового, так и графитового покрытия позволяет проводить микроструктурирование поверхности алмаза при плотностях энергии намного ниже порога оптического пробоя алмаза, что гарантирует отсутствие внутренних лазерно-индуцированных повреждений. Заметим, что хотя технология металлизации алмазной поверхности проще и дешевле, чем формирование графитового поверхностного слоя, удаление первым импульсом металлического слоя в периферической области лазерного пятна может оказаться проблемой при сканировании пучка по поверхности алмаза, поэтому для выяснения оптимального состава начального поглощающего слоя требуются дополнительные исследования.

## 4. Заключение

Продemonстрировано, что предварительное нанесение поглощающих слоев на поверхность алмаза является эф-

фективным способом повышения качества и производительности импульсной лазерной абляционной обработки данного материала. Установлено, что имплантационная графитизация поверхности алмаза позволяет ускорить формирование самоподдерживающегося графитизованного слоя при облучении пикосекундными ИК импульсами. При использовании наносекундных ИК импульсов поглощающее покрытие (как металлическое, так и графитовое) оказывает еще более значительное влияние на процесс абляции алмаза, снижая порог начала абляции более чем на порядок величины. Это позволяет обрабатывать алмаз при плотностях энергии ниже порога оптического пробоя, что исключает лазерно-индуцированное повреждение глубоких областей алмаза и неконтролируемую взрывную абляцию в приповерхностном слое. Полученные результаты имеют большое практическое значение, открывая новые перспективы использования наносекундных лазеров для создания алмазных микроструктур.

Исследования поддержаны Российским научным фондом (№ 14-22-00243).

- Okano K., Hoshina K., Iida M., Koizumi S., Inuzuka T. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2742 (1994).
- Ralchenko V.G., Khomich A.V., Baranov A.V., Vlasov I.I., Konov V.I. *Phys. Status Sol. A*, **174**, 171 (1999).
- Ando Y., Nishibayashi Y., Kobashi K., Hirao T., Oura K. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 824 (2002).
- Ding G.F., Mao H.P., Cai Y.L., Zhang Y.H., Yao X., Zhao X.L. *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1543 (2005).
- Wang C.F., Hanson R., Awschalom D.D., Hu E.L., Feygelson T., Yang J., Butler J.E. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 201112 (2007).
- Karlsson M., Nikolajeff F. *Opt. Express*, **11**, 502 (2003).
- Gu E., Choi H.W., Liu C., Griffin C., Girkin J.M., Watson I.M., Dawson M.D., McConnell G., Gurney A.M. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2754 (2004).
- Lee C.L., Gu E., Dawson M.D. *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 944 (2007).
- Smedley J., Bohon J., Wu Q., Rao T. J. *Appl. Phys.*, **105**, 123107 (2009).
- Okuchi T., Ohfuji H., Odake S., Kagi H., Nagatomo S., Sugata M., Sumiya H. *Appl. Phys. A*, **96**, 833 (2009).
- Zalloom O.H.Y., Parrish M., Terekhov A., Hofmeister W. *Opt. Express*, **18**, 13122 (2010).
- Su S., Li J., Lee G.C.B., Sugden K., Webb D., Ye H. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 231913 (2013).
- Terentyev S., Blank V., Polyakov S., Zholudev S., Snigirev A., Polikarpov M., Kolodziej T., Qian J., Zhou H., Shvyd'ko Y. *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 111108 (2015).
- Гололобов В.М., Кононенко В.В., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **46**, 1154 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 1154 (2016)].
- Кононенко В.В., Гололобов В.М., Пащинин В.П., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **46**, 899 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 899 (2016)].
- Johnston C., Chalker P.R., Buckley-Golder I.M., Marsden P.J., Williams S.W. *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 829 (1993).
- Chan S.S.M., Raybould F., Arthur G., Goodall F., Jackman R.B. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 317 (1996).
- Кононенко В.В., Конов В.И., Пименов С.М., Прохоров А.М., Павельев В.С., Сойфер В.А. *Квантовая электроника*, **26**, 9 (1999) [*Quantum Electron.*, **29**, 9 (1999)].
- Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Конов В.И., Пименов С.М., Гарнов С.В., Тищенко А.В., Прохоров А.М., Хомич А.В. *Квантовая электроника*, **26**, 158 (1999) [*Quantum Electron.*, **29**, 158 (1999)].
- Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Пименов С.М., Синявский М.Н., Конов В.И., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **35**, 252 (2005) [*Quantum Electron.*, **35**, 252 (2005)].
- Konov V.I. *Laser Photonics Rev.*, **6**, 739 (2012).
- Kononenko T.V., Meier M., Komlenok M.S., Pimenov S.M., Romano V., Pashinin V.P., Konov V.I. *Appl. Phys. A*, **90**, 645 (2008).
- Ferrari A.C., Robertson J. *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000).
- Williams M.W., Arakawa E.T. *J. Appl. Phys.*, **43**, 3460 (1972).
- Pajasova L., Soukup L., Jastrabik L., Chvostova D. *Surf. Rev. Lett.*, **9**, 473 (2002).