

Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции

В.В.Кононенко, Т.В.Кононенко, С.М.Пименов, М.Н.Синявский, В.И.Конов, Ф.Даусингер

Экспериментально исследованы процессы графитизации поликристаллического алмаза под действием лазерного излучения при многоимпульсном облучении поверхности. Изучена зависимость толщины лазерно-модифицированного слоя от длительности лазерного импульса в диапазоне 100 фс – 1.5 мкс и влияние на нее длины волны излучения. Показано, что графитизация алмаза при многоимпульсной лазерной абляции является термостимулированным процессом. Представлены зависимости скорости абляции алмаза от плотности энергии излучения при воздействии импульсов различной длительности.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, лазерная абляция, графитизация, термостимулированные процессы.

1. Введение

Неослабевающий интерес к изучению алмаза объясняется как уникальной комбинацией его механических, теплофизических, оптических и электрических свойств, так и непрерывным развитием методов газозофазного осаждения синтетического алмаза. Совсем недавно реализованы режимы получения поликристаллического алмаза, обеспечивающие скорости роста пленок высокого (оптического) качества вплоть до 100 мкм/ч [1]. На сегодняшний день усилия также направлены на поиск и исследование контролируемых методов перестройки структуры алмаза и, как следствие, модификации его свойств. Так, например, оказались успешными попытки получить алмаз с проводимостью n-типа путем диффузии дейтерия в поверхностный слой алмаза, легированного бором, и последующего термического отжига [2]. Поскольку методика получения алмаза с проводимостью p-типа посредством легирования бором давно и хорошо изучена, последние достижения открывают путь к созданию алмазной электроники.

Еще одним подходом к решению задачи модификации структуры и поверхностных свойств алмаза является использование мощного лазерного излучения для графитизации алмаза, который, как известно, является метастабильной формой углерода. Особенность такого подхода заключается, по существу, в возможности локального импульсного воздействия на тонкий приповерхностный слой вещества или ограниченный объем, а также в высокой скорости протекания иницируемых процессов: нагрева и последующего охлаждения модифицированного материала вследствие высокой теплопроводности алмаза. При этом, в отличие от стационарного

«медленного» термического нагрева в воздухе, на поверхности алмаза остается, не успев окислиться, тонкий графитоподобный слой [3], что меняет не только оптические и электрические [4], но и химические свойства поверхности, делая возможной, например, ее металлизацию [5]. Добавим также, что лазерная абляция является эффективным инструментом для микропрофилирования поверхности алмаза и используется в приложениях, требующих высокой точности обработки, например при изготовлении алмазной ИК оптики [6–8]. Указанные возможности объясняют интерес к изучению механизмов лазерного травления и лазерно-индуцированных фазовых переходов в алмазе. Главной целью работы являлось экспериментальное изучение свойств лазерно-индуцированного слоя на поверхности алмаза и режимов абляции материала в зависимости от параметров импульсного лазерного излучения.

2. Эксперимент

Используемые в экспериментах поликристаллические алмазные пластины были получены методом газозофазного осаждения в плазменном СВЧ реакторе [9]. После отделения от кремниевой подложки и механической полировки шероховатость ростовой облучаемой стороны, измеренная с помощью интерференционного микроскопа (NewView 5000, Zygo, США), не превышала 1 нм при толщине алмазных пластин 0.5 мм.

В табл.1 приведены основные параметры используемых лазерных систем для воздействия на поверхность алмаза с длительностью импульса от фемто- до микросекунд. Более подробное описание лазерных установок можно найти в работах [10, 11]. Методика проведения экспериментов включала в себя многоимпульсное облучение образцов с последующим микроскопическим анализом модифицированной поверхности. Примененный в настоящей работе метод измерения толщины лазерно-графитизированного слоя основан на термическом процессе окисления графита, использование которого позволяет постепенно, шаг за шагом, с разрешением в единицы нанометров удалять неалмазную фазу с поверхности образца [12]. После лазерного облучения образцы подвер-

В.В.Кононенко, Т.В.Кононенко, С.М.Пименов, М.Н.Синявский, 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
F.Dausinger. Institut für Strahlwerkzeuge, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 43, 70569 Stuttgart, Deutschland

Поступила в редакцию 30 сентября 2004 г., после доработки – 7 декабря 2004 г.

Табл.1. Параметры используемых лазерных систем.

Лазер	Длительность импульса τ	Длина волны λ (нм)	Распределение энергии в пятне облучения	Характерный размер пятна облучения (мкм)
Ti:сапфир	100 фс 6 пс	800	гауссово	17 (диаметр по уровню 1/e)
Nd:YAP	300 пс	539	– " –	28 (диаметр по уровню 1/e)
	7 нс 10 нс	539 1078		
KrF	15 нс	248	равномерное	80 (сторона квадрата)
Nd:YAG	1.5 мкс	1064	– " –	~ 110 (диаметр)

гались отжигу в воздухе при температуре 600 °С. Отметим, что при этой температуре воздействие на структуру материала в необлученной области и в глубине образца под модифицированным слоем пренебрежимо мало. Данное обстоятельство позволяет определить толщину удаленного слоя графитоподобной фазы путем сравнения профилей облученной поверхности до и после окисления. Для измерения топологии рельефа применялся интерференционный микроскоп, обеспечивающий вертикальное разрешение 0.1 нм и горизонтальное – до 0.5 мкм.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Лазерно-индуцированная графитизация алмаза

Размер отдельных кристаллитов на поверхности используемых алмазных пластин составлял около 50 мкм, что сравнимо с размером пятна облучения для всех при-

меняемых лазерных систем (табл.1). Это позволило установить, что толщина модифицированного слоя при одних и тех же условиях облучения одинакова в пределах одного алмазного кристаллита и, как правило, значительно меняется при переходе от одного кристаллита к другому, т. е. связана с исходной кристаллографической ориентацией алмазных зерен. Этот факт проиллюстрирован на рис.1, где приведены оптические изображения нескольких лазерных пятен квадратной формы на поверхности алмазной пластины (рис.1,*а*) и профили распределения толщины графитизированного слоя (рис.1,*б, в*), полученные с помощью интерференционного микроскопа NewView 5000. Двумерные карты толщины лазерно-графитизированного слоя (рис.1,*б*), как и одномерные профили (рис.1,*в*), получены вычитанием изображений (профилей) соответствующих участков облученной поверхности после и до окислительного отжига.

На наш взгляд, имеются две наиболее вероятные при-

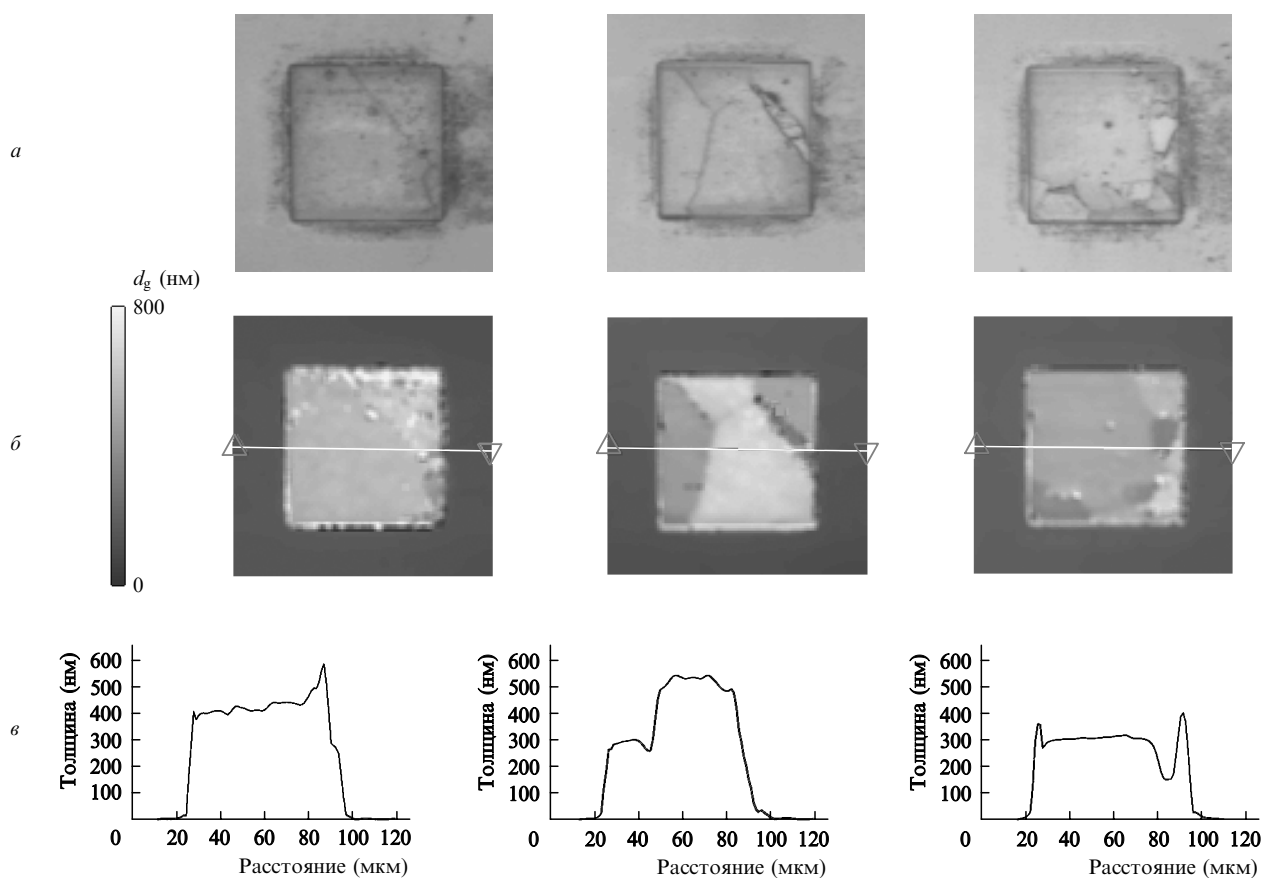


Рис.1. Лазерно-индуцированная модификация различных участков поверхности поликристаллической алмазной пленки: изображения поверхности, полученные с помощью оптического микроскопа (*а*), двумерные (*б*) и одномерные (*в*) профили толщины графитизированного слоя d_g в пятне облучения (эксимерный KrF-лазер, плотность энергии $E = 16$ Дж/см², один импульс).

чины таких скачкообразных изменений. Во-первых, наблюдаемый эффект может быть объяснен вариациями оптических и теплофизических свойств модифицированного материала (поглощения, плотности, температуропроводности), которые определяют температурное распределение в приповерхностном слое при лазерном нагреве. Во-вторых, с точки зрения термодинамики, для того чтобы разрушилась отдельная межатомная связь, энергия данного атома вследствие тепловой флуктуации должна превысить некоторый энергетический барьер, созданный его соседями [13].

В работах по «медленной» термической графитизации поверхности алмаза установлено, что высота этого барьера или энергия активации процесса существенно зависит от ориентации поверхности образца по отношению к плоскостям кристалла [14]. Это означает, что даже при одной и той же температуре вероятность отдельного акта графитизации для различных зерен поликристаллического образца разная, а следовательно, будет варьироваться от кристаллита к кристаллиту и толщина графитизированного слоя. Поскольку экспериментальное определение и выделение зерен с одинаковой кристаллографической ориентацией представляет собой довольно сложную задачу, в экспериментах набиралась значительная статистика по поверхности образца для выяснения тенденций поведения исследуемых свойств графитоподобного слоя.

Первоначальная поверхностная графитизация алмаза инициируется, как принято считать, поглощением лазерного излучения на присутствующих структурных дефектах и неалмазных включениях и приводит в процессе облучения к образованию на поверхности относительно однородного слоя нанокристаллического графита [15]. Экспериментальные результаты настоящей работы показывают (рис.2), что графитоподобный слой формируется в течение одного лазерного импульса и его толщина не меняется при дальнейшем облучении (в принципе, инициирующий графитизацию импульс может быть не первым, но обсуждение возможных причин такого поведения, например процессов накопления и др., не является предметом настоящей статьи). Это означает, что первоначальная графитизация в результате нагрева дефектов решетки происходит очень быстро и имеет во времени

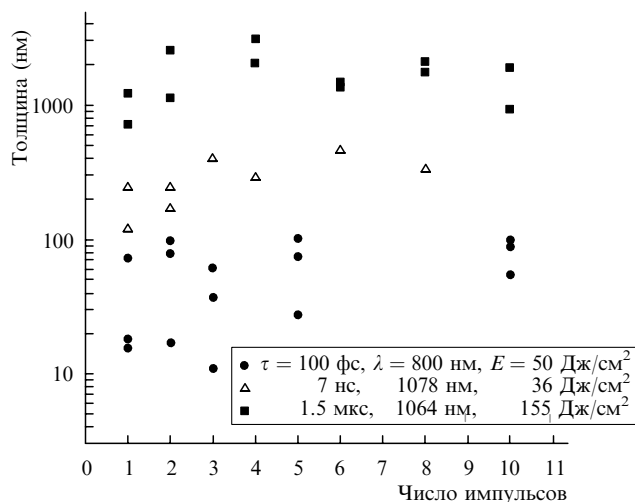


Рис.2. Зависимости толщины графитизированного слоя от числа импульсов облучения для фемто-, нано- и микросекундных лазерных систем.

скачкообразный характер. На начальной стадии, особенно в случае ультракоротких импульсов, существенное влияние на характер лазерной графитизации также могут оказывать неравновесные фотостимулированные процессы, связанные с генерацией/рекомбинацией неравновесных носителей, чему в последнее время посвящено несколько теоретических работ [16–18].

После формирования поглощающего графитизированного слоя происходит продвижение его в глубь образца при воздействии каждого последующего лазерного импульса в результате сублимации вещества на поверхности при температуре около 4000 К и одновременной перестройки кристаллической структуры углерода на границе графитоподобной и алмазной фаз [19]. В этом случае, если процесс графитизации имеет термостимулированный характер, то толщина модифицированного слоя определяется динамикой распределения поглощенной лазерной энергии и, как следствие, распределением температуры в материале. В случае лазерного нагрева распределение температуры по глубине зависит от коэффициента поглощения графитоподобной фазы α_g и перераспределения тепла из-за теплопроводности. Для коротких импульсов облучения, когда теплопереносом за время импульса можно пренебречь, определяющую роль играет поглощение. Зависимость температуры от глубины близка к экспоненциальной (закон Бугера) и толщина графитизированного слоя d_g удовлетворяет соотношению

$$d_g \approx \frac{\ln(T_s/T_g)}{\alpha_g} \approx \frac{0.7}{\alpha_g}, \quad (1)$$

где $T_s \approx 4000$ К и $T_g \approx 2000$ К – температуры испарения графита и графитизации алмаза. Для длинных импульсов глубину проникновения тепла в объем материала определяет длительность импульса τ :

$$d_g \approx \ln(T_s/T_g)(\chi_g \tau)^{1/2} \approx 0.7(\chi_g \tau)^{1/2}, \quad (2)$$

где χ_g – температуропроводность модифицированного слоя.

На рис.3,4 представлены полученные экспериментально и оцененные по формулам (1), (2) толщины графитизированного слоя в зависимости от длительности импульса и длины волны излучения. Для коэффициента поглощения поверхностного модифицированного слоя и его теплопроводности в расчетах использовались соответствующие величины для поликристаллического графита при температуре 2000 К: $\alpha_g \approx 2 \times 10^5$ см⁻¹ и $\chi_g \approx 0.08$ см²/с [20]. Корреляция полученных данных и проведенных оценок свидетельствует о том, что процесс графитизации алмаза мощным лазерным излучением в многоимпульсном режиме действительно имеет термостимулированный характер. Толщина модифицированного слоя при этом определяется глубиной зоны теплового воздействия: при больших длительностях – теплопроводностью графитоподобной фазы, при малых (вплоть до фемтосекундных) – глубиной поглощения излучения в ней. Из рис.4 видно, что влияние длины волны излучения на толщину слоя незначительно: ее вариации вызваны скорее различиями длительностей импульсов лазерных систем. В рамках используемой модели это объясняется практически одинаковым поглощением графита в диапазоне длин волн 250–1100 нм: $\alpha_g(\lambda) \approx (2 - 6) \times 10^5$ см⁻¹

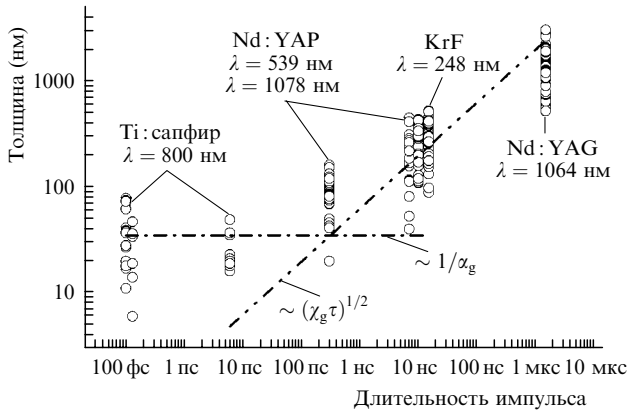


Рис.3. Экспериментальные данные (точки) и теоретические оценки (прямые) толщины графитизированного слоя в зависимости от длительности лазерного импульса при плотности энергии облучения $E = 15 - 150 \text{ Дж/см}^2$, $\chi_g \sim 0.08 \text{ см}^2/\text{с}$, $\alpha_g \sim 2 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$.

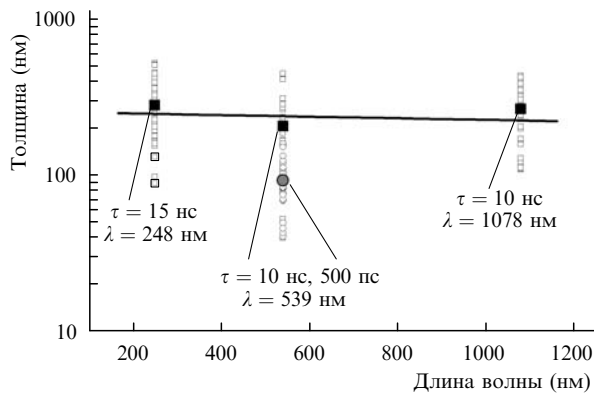


Рис.4. Экспериментальные данные (светлые точки) и соответствующие усредненные значения толщины графитизированного слоя (темные точки) в зависимости от длины волны излучения для пико- и наносекундных импульсов при плотности энергии облучения $E = 15 - 150 \text{ Дж/см}^2$.

для высоко ориентированного пиролиитического графита (НОРГ) [21, 22]. Исходя из выражения (1) можно оценить влияние спектральной зависимости поглощения графита на толщину модифицированного слоя, которая не будет превышать 50 нм, что подтверждает эксперимент (рис.4).

3.2. Лазерно-индуцированная абляция алмаза

С помощью описанных в предыдущем разделе лазерных систем были также получены зависимости скоростей абляции алмаза от плотности энергии в процессе многоимпульсного облучения поверхности (рис.5). Скорость абляции, т. е. толщина испаренного за импульс материала для фиксированной энергии, измерялась по наклону линейной зависимости глубины образующегося при лазерном воздействии кратера от числа импульсов облучения. Начальные точки на каждой кривой, в которых скорость абляции равна нулю, соответствуют режиму облучения, когда в течение нескольких десятков импульсов не наблюдалось никаких изменений на облучаемом участке поверхности образца. Видно, что порог абляции растет с увеличением длительности импульса, что объясняется увеличением потерь энергии на теплопроводность. Одновременно растет и эффективность удаления материала γ , т. е. отношение энергии, необходимой для нагрева вещества и последующего испарения, ко всей вложенной энергии. Интересно, что для излучения микросекундной дли-

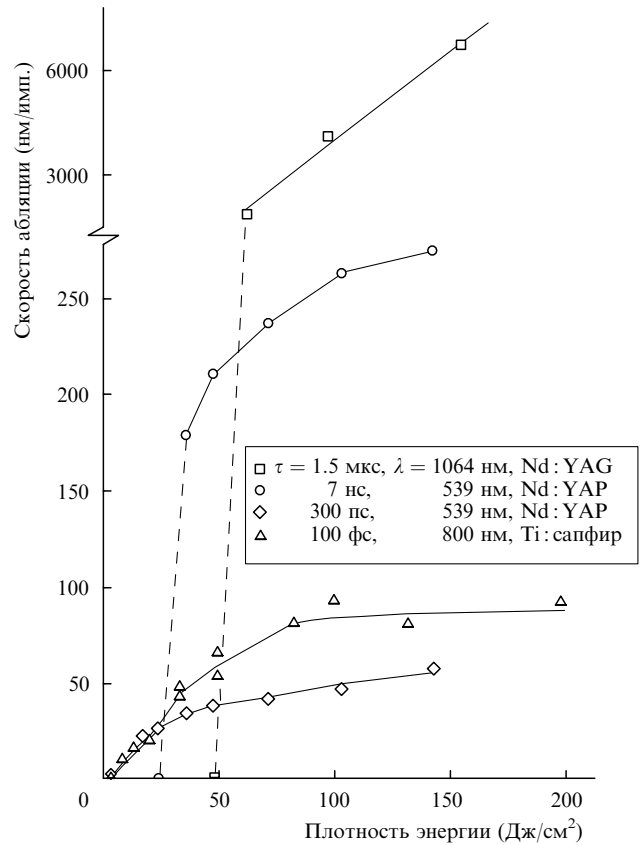


Рис.5. Зависимости скорости абляции от плотности энергии в импульсе для различных лазерных систем.

тельности эта эффективность достигает очень высоких значений. При толщине графитоподобного слоя порядка 1 мкм (см. рис.3) вся лазерная энергия, за исключением потерь на отражение, поглощается. Тогда

$$\gamma = \frac{[q_s + c_g(T_s - T_g) + c_d T_g] \rho_d D}{E(1 - R)}. \quad (3)$$

Полагая, что удельная теплота испарения графита $q_s = 6 \times 10^4 \text{ Дж/г}$, плотность алмаза $\rho_d = 3.5 \text{ г/см}^3$, удельные теплоемкости алмаза и графита $c_d = 0.5 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $c_g = 0.7 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, коэффициент отражения графита $R = 0.02$ [22], толщина удаленного материала за один лазерный импульс $D = 6700 \text{ нм}$ при плотности энергии $E = 165 \text{ Дж/см}^2$ (рис.5), получим значение γ , близкое к 100 %. Конечно, приведенная оценка является достаточно грубой. Здесь, в частности, не учтены зависимость теплоемкости от температуры и незначительная тепловая энергия, выделяемая при графитизации. Однако эта оценка показывает, что для длинных лазерных импульсов при интенсивностях излучения, не превышающих 10^8 Вт/см^2 , сублимация углерода происходит практически без перегрева вещества.

Оценка γ для излучения наносекундной длительности составляет $\sim 5\% - 13\%$ в зависимости от плотности энергии. Приведенные данные (рис.5) и значения эффективности указывают на насыщение скорости абляции с ростом энергии при использовании пикосекундных и наносекундных импульсов, хотя для последних этот эффект выражен заметно слабее. Такое поведение обычно связывают с экранировкой излучения низкотемпературной плазмой [22], образующейся в процессе испарения ве-

щества. Таким образом, короткие импульсы характеризуются относительно малой эффективностью удаления материала, во-первых, благодаря перегреву материала, а во-вторых, насыщению скорости абляции. При использовании фемтосекундных импульсов скорости травления выше, чем при использовании пикосекундных. Очевидно это связано с тем, что для сверхкоротких длительностей экранировка факелом паров невозможна, поскольку импульс заканчивается раньше, чем происходит разогрев вещества и его испарение. В то же время при плотностях энергии выше 100 Дж/см^2 скорость абляции при облучении импульсами длительностью 100 фс выходит на постоянный уровень ($\sim 80 \text{ нм/имп.}$) вследствие оптического пробоя воздуха.

4. Заключение

Проведенные исследования позволили установить основные закономерности лазерно-индуцированной графитизации поверхности поликристаллического алмаза в процессе абляции и определить толщину графитизированного слоя в зависимости от условий облучения. Продемонстрировано, что существенное влияние на толщину модифицированного слоя оказывает кристаллографическая ориентация отдельных алмазных кристаллитов. Показано, что толщина графитизированного слоя составляет 10–3000 нм в зависимости от длительности лазерного импульса (от 100 фс до 1.5 мкс) и определяется глубиной зоны теплового воздействия: при больших длительностях – теплопроводностью графитоподобной фазы, при малых – глубиной поглощения излучения в ней. Изученные зависимости скоростей абляции от плотности энергии позволили сделать вывод об эффективности лазерной обработки алмаза при различных длительностях импульса. Таким образом, проведенные исследования показали, что импульсное лазерное излучение является эффективным инструментом для контролируемой локальной перестройки структуры алмаза на поверхности и, следовательно, модификации ее свойств.

Работа выполнена при поддержке грантов НШ-1788-2003.2 и РФФИ № 04-02-16636-а.

1. Yan C., Vohra Y.K., Mao H., Hemley R.J. *Proc. National Acad. Sci.*, **99** (20), 12523 (2002).
2. Teukam Z., Chevallier J., Saguy C., Kalish R., et al. *Nature Mater.*, **2**, 482 (2003).
3. Rothschild M., Arnone C., Ehrlich D.J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 310 (1986).
4. Pimenov S.M., Smolin A.A., Ralchenko V.G., Konov V.I., Likhanski S.V., Veselovski I.A., Sokolina G.A., Bantsekov S.V., Spitsyn B.V. *Diamond and Related Materials*, **2**, 291 (1993).
5. Pimenov S.M., Shafeev G.A., Konov V.I., Loubnin E.N. *Diamond and Related Materials*, **5**, 1042 (1996).
6. Кононенко В.В., Конов В.И., Пименов С.М., Прохоров А.М., Павельев В.С., Соيفер В.А. *Квантовая электроника*, **26** (1), 9 (1999).
7. Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Prokhorov A.M., Pavelyev V.S., Soifer V.A. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **10**, 97 (2000).
8. Kononenko T.V., Kononenko V.V., Konov V.I., Pimenov S.M., Garnov S.V., Tishchenko A.V., Prokhorov A.M., Khomich A.V. *Appl. Phys. A*, **68**, 99 (1999).
9. Ralchenko V.G., Smolin A.A., Konov V.I., Sergeichev K.F., Sychov I.A., Vlasov I.I., Migulin V.V., Voronina S.V., Khomich A.V. *Diamond and Related Materials*, **6**, 417 (1997).
10. Kononenko T.V., Pimenov S.M., Kononenko V.V., Zavedeev E.V., Konov V.I., Dumitru G., Romano V. *Appl. Phys. A*, **79** (3), 543 (2004).
11. Пашинин В.П., Гарнов С.В., Конов В.И., Сенаторов А.К., Си-нявский М.Н. *Квантовая электроника*, **32** (2), 121 (2002).
12. 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 (2001).
13. Strekalov V.N., Konov V.I., Kononenko V.V., Pimenov S.M. *Appl. Phys. A*, **76**, 603 (2003).
14. Evans T. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London: Acad. Press, 1979, ch. 13).
15. Агеев В.П., Буйлов Л.Л., Конов В.И., Кузмичев А.В., Пименов С.М., Прохоров А.М., Ральченко В.Г., Спицын Б.В., Чаплиев Н.И. *ДАН СССР*, **303** (3), 98 (1988).
16. Jeschke H.O., Garcia M.E., Bennemann K.H. *Appl. Phys. A*, **69**, S49 (1999).
17. Wang C.Z., Ho K.M., Shirk M.D., Molian P.A. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4092 (2000).
18. Strekalov V.N. *Appl. Phys. A*, **76** (4), 603 (2003).
19. Буйлов Л.Л., Конов В.И., Пименов С.М., Спицын Б.В., Чаплиев Н.И. *Поверхность: Физика. Химия. Механика*, **6**, 128 (1990).
20. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V. *Appl. Phys. A*, **73**, 199 (2001).
21. Khomich A.V., Kononenko V.V., Pimenov S.M., Konov V.I., Gloor S., Luthy W., Weber H.P. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3484**, 166 (1998).
22. Булгаков А.В., Булгакова Н.М. *Квантовая электроника*, **27** (2), 154 (1999).