

# Лазерное структурирование алмазной поверхности в режиме наноабляции

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

*Экспериментально исследована возможность применения процесса наноабляции (безграфитизационного фотоиндуцированного травления) для прецизионного микро- и наноструктурирования поверхности монокристалла алмаза. Обработка осуществлялась фемтосекундными импульсами третьей гармоники титан-сапфирового лазера ( $\lambda = 266$  нм). Обсуждаются особенности формирования нанорельефа поверхности: регулярность формируемых структур и уменьшение скорости наноабляции вблизи уже сформированных кратеров. Продемонстрирована возможность создания алмазной фазовой дифракционной решетки с глубиной рельефа  $\sim 130$  нм и проведено сравнение дифракционной картины ( $\lambda = 532$  нм) с теоретическими расчетами.*

**Ключевые слова:** наноабляция, микро- и наноструктурирование поверхности, монокристалл алмаза.

## 1. Введение

Развитие современной фотоники требует освоения и внедрения новых перспективных материалов. Алмаз, обладая уникальными физическими свойствами, идеально подходит на эту роль [1, 2]. Прозрачность в широкой области спектра и высокая теплопроводность алмаза уже обеспечили успех его использования в качестве оптического материала для мощных ИК лазеров [3]. Кроме того, алмаз, обладающий повышенной радиационной стойкостью, применяется для создания детекторов излучений [4]. Однако высокая твердость и химическая инертность алмаза ограничивают его использование в практических приложениях. Перспективным инструментом для решения задач микро- и нанопрофилирования поверхности алмаза является лазерное излучение.

Традиционный метод лазерной обработки алмаза основан на импульсном нагреве и испарении (абляции) поверхностного слоя образца, которое сопровождается графитизацией – трансформацией алмазной решетки в зоне облучения в аморфную углеродную фазу [5]. Толщина этого сильно поглощающего слоя зависит от длительности лазерного импульса и достигает единиц микрометров для микросекундного излучения [6]. В настоящее время для удаления графитизованного слоя используется избирательное окисление поверхности, протекающее в относительно узком диапазоне температур ( $580^\circ\text{C} - 620^\circ\text{C}$ ). Однако ни этот, ни другие методы (например, плазмохимическое травление) не обеспечивают полного

удаления с поверхности углеродной фазы, модифицированной излучением [7].

Сама по себе лазерная графитизация алмаза является интересным и важным феноменом. Для ряда приложений возможность тесного сосуществования проводящей и непроводящей фаз алмаза открывает интересные перспективы [8]. Однако для оптических приложений ее наличие чаще всего означает ненужные потери на поглощение, от которых необходимо избавиться. Особенно это существенно для элементов силовой оптики, например алмазных дифракционных элементов, в которых поглощающие включения определяют лучевую стойкость.

В настоящей работе для формирования нанорельефа алмазного оптического элемента исследуется возможность применения альтернативного лазерного метода – наноабляции [9]. В основе этого процесса лежит фотостимулированное окисление в присутствии атмосферного кислорода, которое является доминирующим механизмом травления поверхности при плотностях энергии облучения ниже порога графитизации. Основываясь на анализе данных по латентной аккумуляционной графитизации, в работе [10] было выдвинуто предположение, что наноабляция является двухстадийным процессом. На первом этапе, по-видимому, имеет место «нанографитизация», когда в результате сильного возмущения электронной подсистемы (плотность индуцированной плазмы превышает  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>) происходит перестройка связей в решетке. Затем модифицированные таким образом и расположенные на поверхности графитовые кластеры окисляются, не успевая достичь определенного критического размера и инициировать абляцию.

Действительно, на сегодняшний день в наноабляционных режимах облучения не удалось обнаружить появления графитоподобной фазы в зоне лазерного воздействия. Режим наноабляции является режимом «мягкой» обработки, не разрушающей структуру кристалла, однако за это приходится платить относительно низкими скоростями удаления вещества (меньше атомарного слоя за импульс [11, 12]).

**В.М.Гололобов.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: Viktor-gololobov@yandex.ru

**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@gmail.com, vik@nsc.gpi.ru

Поступила в редакцию 9 ноября 2016 г.

Скорости наноабляции алмаза измерены для широкого набора лазерных источников, различающихся длиной волны и длительностью импульса [11, 12]. Глубины кратеров, получаемых в этих экспериментах, не превышали, как правило, 10 – 20 нм. Целью описанных ниже экспериментов было получение и исследование оптических свойств регулярной структуры глубиной около 150 нм, при которой пространственная модуляция фазы в оптическом пучке, отраженном от такой структуры, достигает  $\sim \pi$  рад, что позволяет, в принципе, управлять этим пучком.

## 2. Эксперимент

В экспериментах использовалась лазерная система, состоящая из титан-сапфирового лазера Tsunami (Spectra Physics) и регенеративного усилителя Spitfire (Spectra Physics), излучающая импульсы длительностью 100 фс с частотой следования 1 кГц на длине волны 800 нм. Для генерации третьей гармоники ( $\lambda = 226$  нм) использовались два нелинейных кристалла b-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО). Образцом служил монокристалл алмаза, выращенный с помощью плазмохимического осаждения и механически отполированный до оптического качества.

Лазерное излучение фокусировалось посредством асферической кварцевой линзы с фокусным расстоянием 30 мм на поверхность алмаза с кристаллографической ориентацией [100]. Для нахождения распределения интенсивности в лазерном пятне при относительно высоких энергиях импульса в режиме испарительной абляции на поверхности образца создавалась серия мелких кратеров. По зависимости размеров этих кратеров от энергии восстанавливался профиль плотности энергии пучка, который был близок к гауссову с радиусом 2 мкм (по уровню 1/e). Многоимпульсный порог графитизации, измеренный при действии  $0.5 \times 10^6$  импульсов в условиях такой фокусировки, составлял  $\sim 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Чтобы гарантированно избежать графитизации при длительном облучении, средняя плотность энергии составляла  $\sim 0.4$  Дж/см<sup>2</sup>.

Для исследования профиля поверхности использовался интерференционный профилометр New View 5000 (Zygo Corp.), погрешность измерения которым составляла менее 1 нм, что позволяло фиксировать изменения топологии поверхности образца в пятне облучения, происходящие в результате наноабляции.

## 3. Результаты

### 3.1. Регулярность структурирования алмаза в режиме наноабляции

При создании оптических элементов первостепенное значение имеет степень воспроизводимости структуры их рельефа. Поскольку при лазерной обработке на поверхности осуществляется последовательное формирование отдельных структурных блоков (в данном случае кратеров), основную роль в обеспечении регулярности играет стабильность скорости травления. На нее, в свою очередь, влияют два фактора: колебания энергии излучения от импульса к импульсу и неоднородность структуры кристалла в различных точках поверхности.

Оценить влияние флуктуаций энергии отдельного импульса можно из соотношений, устанавливающих связь между скоростью травления и плотностью энергии в пят-

не для конкретного лазерного источника. Отметим, что эти соотношения, как правило, сильно нелинейные, поскольку алмаз – широкозонный диэлектрик и энергия излучения передается в решетку в результате многофотонного поглощения. Это обстоятельство увеличивает требования к стабильности импульсного излучения.

Что касается неоднородности структуры кристалла в разных точках, то этот вопрос более сложный. Поскольку детали механизма наноабляции, в частности роль лазерного нагрева кристалла и роль лазерно-индуцированной ионизации, не вполне ясны на данный момент, утверждать, какие именно неоднородности решетки могут приводить к флуктуациям скорости травления, преждевременно. Это могут быть как точечные дефекты в окисляемом слое вещества (толщиной  $\sim 1000$  атомных слоев), так и поглощающие включения в области диссипации лазерной энергии толщиной  $\sim 1$  мкм (коэффициент двухфотонного поглощения  $\beta = 0.9$  см/ГВт для  $\lambda = 266$  нм [13]). Целью проведенных экспериментов было измерение величины флуктуаций глубины кратера от одной точки поверхности к другой и оценка вклада в эти флуктуации неоднородностей, исходно присутствующих в кристалле.

На рис.1 показана динамика изменения энергии лазерных импульсов и соответствующие глубины кратеров, созданных при облучении поверхности ( $3 \times 10^6$  импульсов на кратер). В течение обработки энергия измерялась 10 раз в каждой точке поверхности (т.е. в кратере). Относительное среднее квадратичное отклонение энергии в процессе обработки составило  $s_E \approx 1.5\%$ . При использовании УФ фемтосекундного излучения с  $\lambda = 266$  нм скорость травления  $r$  зависит от плотности энергии  $F$  как  $r \sim F^4$  [12]. В этих условиях флуктуации глубины кратера  $s_r$  должны характеризоваться приблизительно в 4 раза большим значением – примерно 6%.

Однако относительный разброс по глубине оказался выше, а именно  $s_r \approx 15\%$ , что можно отнести к отмеченному выше влиянию неоднородности материала конкретного образца от точки к точке. Отметим, что на рис.1 можно наблюдать высокую корреляцию между энергией и глубиной первых 40 кратеров. Коэффициент корреляции Пирсона в этой области составляет 0.82. Вместе с тем, скорость наноабляции последующих кратеров уже слабо коррелирует с энергией лазерного излучения (коэф-

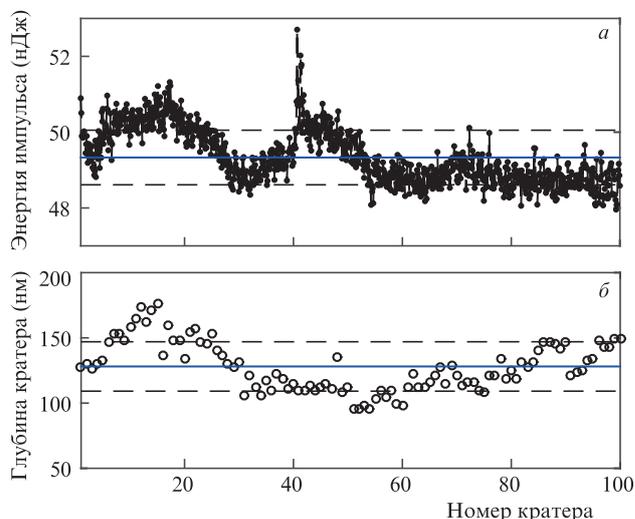


Рис.1. Динамика изменений энергии лазерного излучения (а) и соответствующие глубины кратеров (б) ( $3 \times 10^6$  импульсов на кратер).

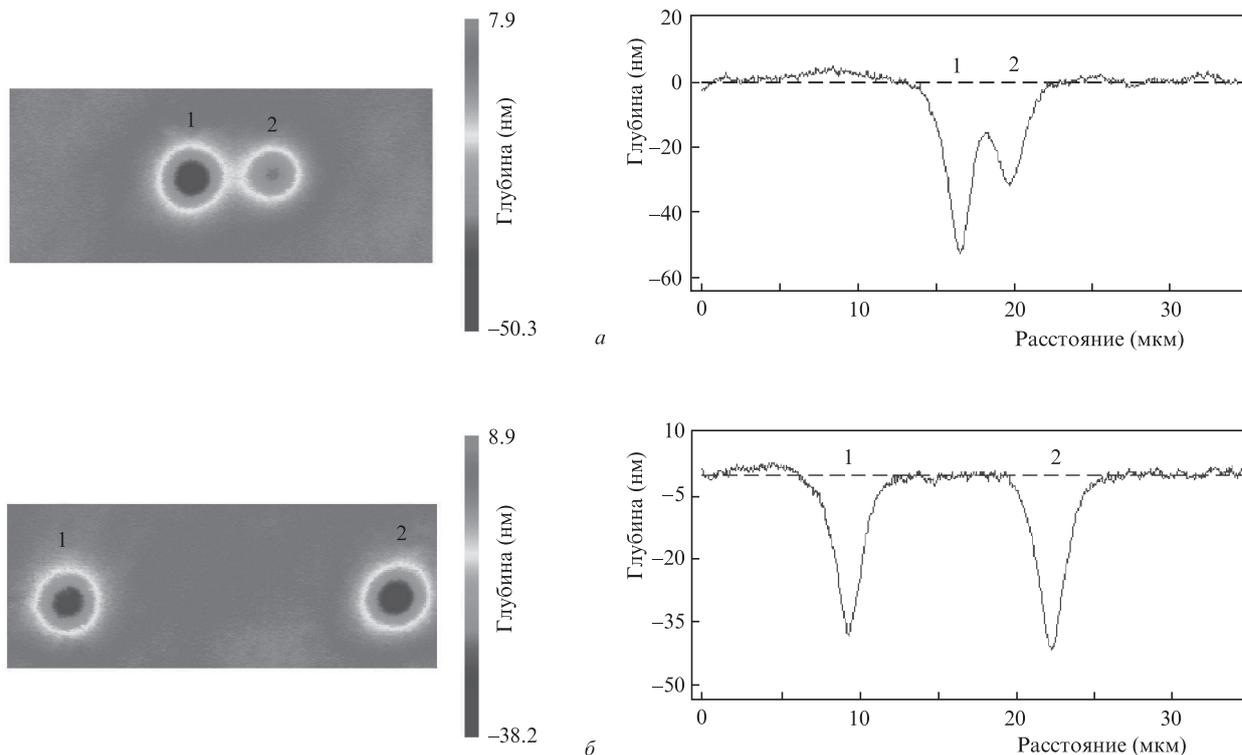


Рис.2. Профиль поверхности для лазерно-индуцированных кратеров, собранных на поверхности алмаза. Расстояние между кратерами 3 (а) и 12 мкм (б).

фицент корреляции равняется 0.4). Таким образом, на скорость наноабляции существенно влияют не только флуктуации лазерной энергии, но и исходное состояние решетки в облучаемой области.

**3.2. Влияние предшествующего лазерного воздействия**

Кроме неоднородности кристаллической решетки от точки к точке, на скорость наноабляции, как было установлено, существенно влияет предшествующее облучение. В частности, оказалось, что при создании двумерных структур с периодом 4 мкм среднеквадратичное отклонение глубины кратера достигает 40%. Этот рост, однако, не связан со стохастическим изменением скорости травления *r* для разных точек поверхности, а является следствием того, что глубина кратера систематически оказывается более низкой, если в соседней точке уже был сформирован кратер.

Для более детального исследования этого эффекта был проведен следующий эксперимент. С помощью лазерных импульсов в режиме наноабляции создавались однотипные структуры, состоящие из двух кратеров, расстояние между которыми варьировалось от 3 до 15 мкм. Для каждого расстояния было сформировано 5–6 структур. Типичный профиль поверхности показан на рис.2. Оказалось, что второй по очереди созданный кратер (при условии, что он находился на расстоянии, не превышающем 8 мкм от первого кратера) по глубине всегда был меньше первого.

На рис.3 представлена зависимость относительной разности глубин кратеров от расстояния между ними. Видно, что данные распадаются на две группы. Если расстояние между кратерами менее 8 мкм, то глубина второго кратера в среднем на 32% меньше, чем первого. Если же расстояние между кратерами превышает 8 мкм, то

данный эффект исчезает. Отметим также, что внутри каждой группы флуктуация глубины лежит в пределах тех же 15%.

Таким образом, установлено, что длительное облучение алмазной поверхности фемтосекундными импульсами не только приводит к фотохимической эрозии поверхности, но и создает в окружающем материале некое перманентное изменение, которое «закаливает» решетку, приводя к падению наноабляции при последующем облучении. Механизм этого эффекта на данном этапе не вполне ясен. На таком характерном расстоянии может сказываться диффузия тепла из зоны облучения, диффузия дефектов, могут действовать внутренние напряжения.

Среди этих причин, на первый взгляд, нет ни одной, хорошо объясняющей эксперимент. Например, лазерный нагрев может, в принципе, приводить к отжигу алмазной решетки и, таким образом, к уменьшению скорости травления. Однако тогда не ясно, почему этот процесс не влияет на динамику травления в одиночном пятне. Отжиг должен бы был приводить к насыщению скорости трав-

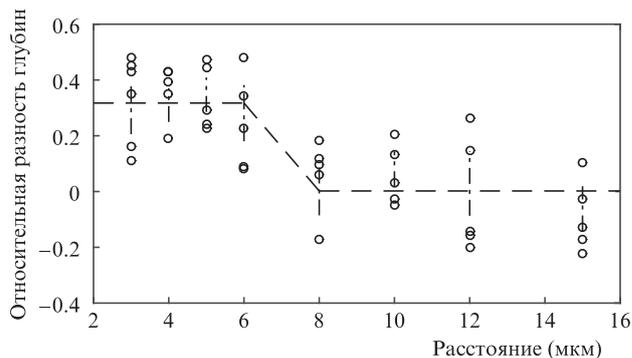


Рис.3. Зависимость относительной разности глубин кратеров от расстояния между ними.

ления с ростом глубины кратера, что противоречит эксперименту, где наблюдаются близкие к линейным зависимости.

Наиболее вероятным объяснением эффекта может быть деформация (растяжение) алмаза в области, окружающей кратер. Мы считаем, что промежуточной стадией наноабляции может быть перестройка структуры решетки на кластерном или даже атомарном уровне. В эксперименте [10] показано, что при более высоких интенсивностях такая перестройка со временем приводит к развитию обычной абляции. При наноабляционных режимах ее скорость ниже, чем скорость окисления, и изменения на поверхности не успевают накопиться. Возможно, при лазерном облучении протекает еще более медленная трансформация решетки в объеме, где окисление исключено. Накопление подобных изменений в области поглощения излучения формирует в каустике область с измененной плотностью и приводит к деформации в окружающей матрице.

### 3.3. 2D массив на поверхности алмаза и исследование его оптических свойств

Оптические свойства структуры на алмазной поверхности исследовались на примере двумерного ( $10 \times 10$  кратеров) массива со средней глубиной 130 нм (рис.4). Период решетки составлял 8 мкм (эффект «близости» был исключен), размер массива, следовательно, был равен  $80 \times 80$  мкм. Отметим, что в некоторых компактных областях регулярность структур по глубине была значительно выше средней по образцу. Так, на представленном на рис.4 профиле при средней глубине 145 нм максимальный разброс составлял  $\pm 5$  нм.

Исследование оптических свойств сформированной структуры велось с помощью второй гармоники непрерывного YAG-лазера (532 нм), излучение которого фокусировалось сферической линзой с  $f = 100$  мм (рис.5). В используемом кристалле наблюдалось существенное коли-

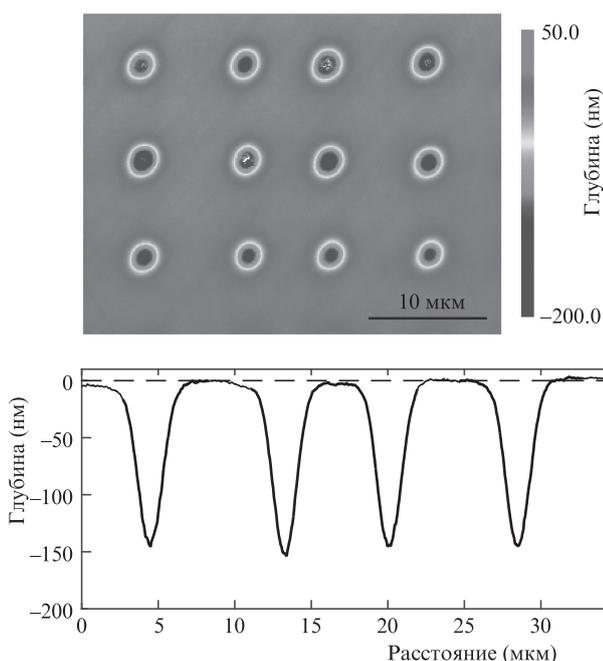


Рис.4. Участок двумерного массива кратеров на поверхности алмаза.

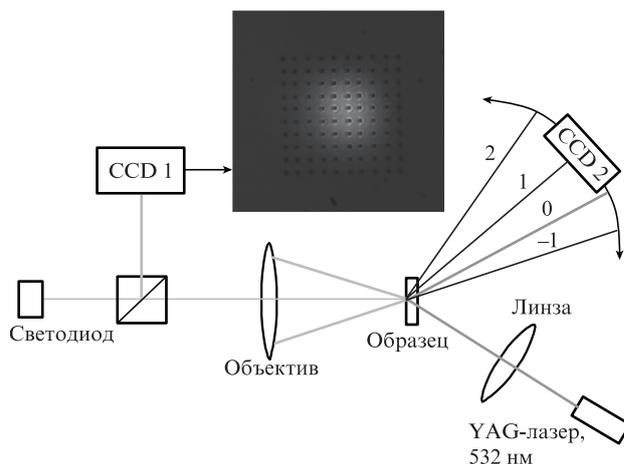


Рис.5. Установка для исследования оптических свойств наноструктур на поверхности алмаза.

чество внутренних включений, рассеивающих пробный пучок, и для минимизирования их влияния применялась следующая процедура.

Установка для исследования дифракции была совмещена с установкой для лазерной обработки. Образец алмаза с помощью 150-миллиметровой электромеханической подвижки перемещался между зоной лазерной обработки и зоной измерений. Сначала на поверхности образца с помощью микроскопа (CCD 1) выбирался участок, свободный от загрязнений, а также от искажений пучка YAG-лазера. Затем на этом участке формировался 2D массив кратеров. После этого образец вновь перемещался в зону тестирования, где подтверждалось отсутствие развития обычной (испарительной) абляции (см. вставку на рис.5), а затем с помощью перемещаемой камеры (CCD 2) измерялась интенсивность излучения в основных дифракционных максимумах и сравнивалась с расчетами.

Дифракционная картина наблюдалась в отраженном свете. При используемой геометрии эксперимента возможно наблюдение 14 главных порядков дифракции. Остальные не выйдут из кристалла из-за полного внутреннего отражения. Чувствительность используемой камеры позволила зарегистрировать 9 порядков дифракции (включая нулевой).

Моделирование дифракции на сформированной решетке было проведено в среде GNU Octave путем численного расчета интеграла Френеля–Кирхгофа в приближении Фраунгофера. Реальный профиль кратеров был заме-

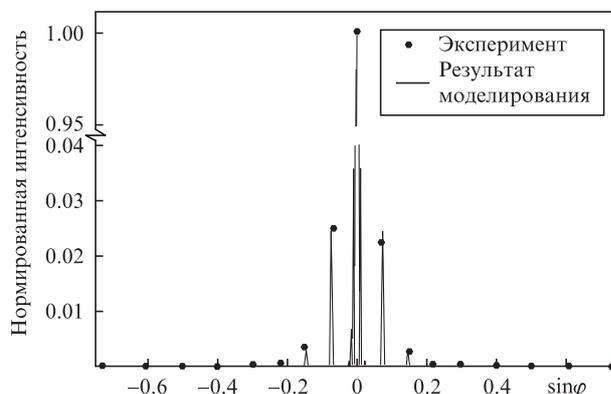


Рис.6. Угловое распределение интенсивности дифрагировавшего света; интенсивность нулевого максимума нормирована на единицу.

нен на прямоугольный шириной 1.8 мкм и глубиной, равной средней глубине кратеров (130 нм). Результаты расчета вместе с измеренными значениями интенсивности в центре дифракционных порядков приведены на рис.6. Они демонстрируют хорошее взаимное соответствие и показывают, что сформированный 2D массив действительно работает как фазовая решетка высокого качества.

#### 4. Заключение

Показана экспериментальная возможность применения безграфитизационного режима лазерного травления алмаза для высокорегулярного наноструктурирования его поверхности. Исследованы оптические свойства одной из таких структур – массива 10×10 кратеров с диаметром в основании 4 мкм и с глубиной 130 нм. Для формируемой этим массивом дифракционной картины продемонстрировано хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатами численного моделирования. Полученные экспериментальные оценки степени регулярности глубины формируемых структур показали, что они определяются как флуктуациями энергии лазерного источника, так и неоднородностью материала от точки к точке. Обнаружен новый эффект, который состоит в существенном (~30%) падении скорости нанооблочки, если облучается участок вблизи (менее 8 мкм) от ранее облученного. Это наблюдение говорит в пользу того, что в процессе нанооблочки кроме самого окислительного травления поверхности происходит медленная аккумуляционная трансформация алмаза в зоне диссипации лазерного излучения.

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

1. Aharonovich L., Greentree A.D., Prawer S. *Nat. Photon.*, **5**, 397 (2011).
2. Balmer R.S., Priel I., Woollard S.M., Wort C.J.H., Scarsbrook G.A., Coe S.E., El-Hajj H., Kaiser A., Denisenko A., Kohn E., Isberg J. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **366**, 251 (2008).
3. Кононенко В.В., Конов В.И., Пименов С.М., Прохоров А.М., Павельев В.С., Сойфер В.А. *Квантовая электроника*, **26**, 9 (1999).
4. Girolami M., Bellucci A., Calvani P., Cazzaniga C., Rebai M., Rigamonti D., Tardocchi M., Pillon M., Trucchi D.M. *Phys. Status Solidi A*, **212**, 2424 (2015).
5. Konov V. *Laser Photonics Rev.*, **6**, 739 (2012).
6. Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Пименов С.М., Синяевский М.Н., Конов В.И., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **35**, 252 (2005).
7. 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).
8. Kononenko T.V., Zavedeev E.V., Kononenko V.V., Ashikkalieva K.K., Konov V.I. *Appl. Phys. A*, **119**, 1 (2015).
9. Кононенко В.В., Комленок М.С., Пименов С.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **37**, 1043 (2007).
10. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Konov V. I. *Appl. Phys. A*, **122**, 1 (2016).
11. Комленок М.С., Кононенко В.В., Гололобов В.М., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **46**, 125 (2016).
12. Kononenko V.V., Gololobov V.M., Komlenok M.S., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 096101 (2015).
13. Кононенко В.В., Конов В.И., Гололобов В.М., Заведеев Е.В. *Квантовая электроника*, **44**, 1099 (2014).