

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ СОЗДАВАЕМЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

М. С. Комленок<sup>1,2</sup>, М. А. Дежкина<sup>2</sup>, В. В. Кононенко<sup>1,2</sup>,  
А. А. Хомич<sup>1,3</sup>, А. Ф. Попович<sup>1,3</sup>, В. И. Конов<sup>1,2</sup>

*С помощью эксимерного  $KrF$ -( $\lambda = 248$  нм,  $\tau = 20$  нс) и  $Ti:Al_2O_3$ -( $\lambda = 400$  нм,  $\tau = 120$  фс) лазеров на поверхности поликристаллического алмаза созданы графитизированные структуры. Продемонстрировано, что в случае облучения эксимерным лазером проводимость образованных структур не зависит от плотности энергии и числа импульсов на точку поверхности, в то время как для фемтосекундного  $Ti:Al_2O_3$ -лазера установлена такая зависимость. Обсуждаются причины зависимости проводимости поверхностных структур от параметров лазерного облучения.*

**Ключевые слова:** лазерная графитизация, алмаз, проводимость, микроструктурирование поверхности.

*Введение.* Лазерное микроструктурирование поверхности и объема алмаза является одной из актуальных задач технологии обработки прозрачных материалов с целью создания новых элементов фотоники и электроники [1, 2]. Интерес к этой задаче обусловлен в первую очередь полярными электрическими и оптическими свойствами алмаза и графитизированного материала, возникающего в результате лазерного воздействия на исследуемый образец. Например, объемная графитизация алмаза может использоваться для создания фотонных кристаллов [3, 4], а поверхностная – для детекторов ионизирующего излучения [5, 6]. Для создания графитовых каналов в объеме предпочтитель-

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31; e-mail: m.a.dezhkina@gmail.com.

<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 141190 Россия, Фрязино, Московская обл., пл. ак. Б. А. Введенского, 1.

но использовать короткие (фемтосекундные) длительности импульсов, т.к. увеличение длительности приводит к растрескиванию алмаза и уширению графитовых нитей [7, 8]. В то же время проводимость создаваемых структур в объеме на 3 порядка ниже, чем на поверхности [9]. В связи с этим проводятся исследования для увеличения проводимости графитовых каналов в объеме. Так, Сан и др. добились снижения удельного сопротивления получаемых нитей на 2 порядка до 0.022 Ом·см за счет увеличения числа проходов лазерного луча [10], однако достигнутые значения все еще остаются выше сопротивления поверхностных структур. В случае формирования проводящих дорожек на поверхности, напротив, используют лазерные источники с наносекундной длительностью импульса, поскольку считается, что фемтосекундное излучение вызывает лишь абляцию алмаза, оставляя слишком тонкий слой графита на поверхности [11]. В нашей работе продемонстрированы условия использования фемтосекундного излучения для создания поверхностных структур, а также проведено сравнение проводимости графитизированного слоя, возникшего на поверхности алмаза после лазерного воздействия импульсами фемтосекундной и наносекундной длительности.

*Эксперимент.* В качестве подложки для проводящих графитизированных полосок была использована CVD поликристаллическая алмазная пластина толщиной 580 мкм. В одной серии опытов проводящие линии создавались на поверхности с помощью эксимерного KrF-лазера (Optosystems Ltd., CL 7100,  $\tau = 20$  нс,  $\lambda = 248$  нм), плотность энергии излучения которого варьировалась от 10 до 40 Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов – от 1 до 30. При этом облучение осуществлялось с использованием проекционной схемы через квадратную маску размером 225×225 мкм<sup>2</sup> с уменьшением в 15 раз. Таким образом, на поверхности размер лазерного пятна составлял 15×15 мкм<sup>2</sup>. В случае облучения Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лазером ( $\lambda = 400$  нм, вторая гармоника,  $\tau = 120$  фс) для фокусировки использовалась линза 35 мм, и гауссов диаметр пятна на поверхности составлял 9.5 мкм по уровню  $1/e^2$ . Плотность энергии в этом случае менялась от 1.4 до 80 Дж/см<sup>2</sup>, а число импульсов от 1 до 200. В обеих схемах облучения образец устанавливался на трансляционный стол и двигался с постоянной скоростью относительно лазерного пятна так, чтобы на точку приходилось заданное число импульсов. Сопротивление графитизированных структур было измерено на установке ASEC-03, позволяющей снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых материалов. К созданным контактам прикладывалось напряжение в диапазоне от –10 до 10 В. По наклону ВАХ вычислялось значение удельного сопротивления с учётом геометрических параметров исследуемой графитизированной линии. Глубина и ширина создаваемых структур измерялась с по-

мощью интерференционного микроскопа (New View 5000, Zygo Corp.) до и после отжига графитизированного слоя в печи при температуре 600 °С в течение 1 часа. Результат лазерного воздействия анализировался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на приборе LabRAM HR800 Horiba (длина волны возбуждающего лазера 473 нм).

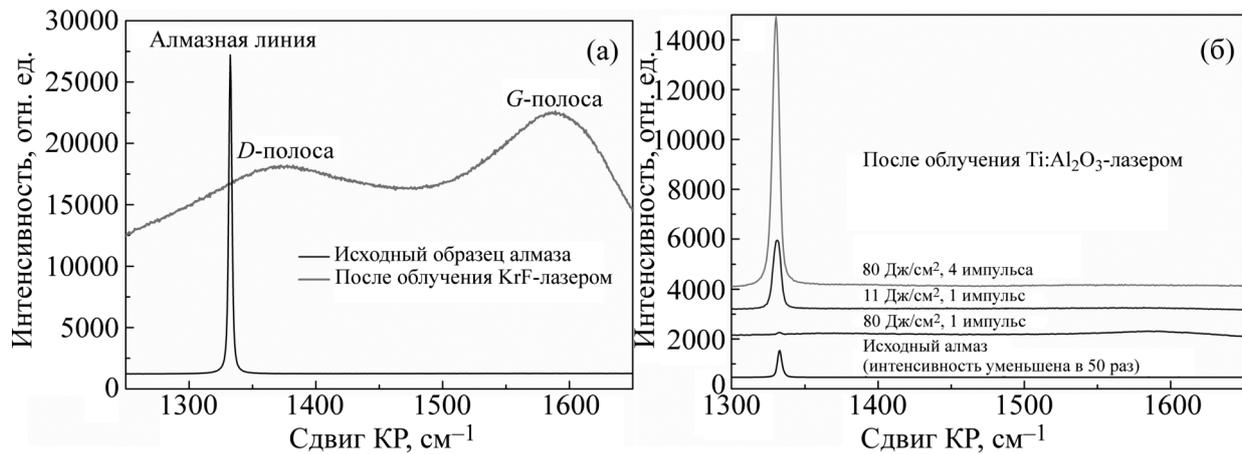


Рис. 1: Спектры КР ( $\lambda_{\text{возб.}} = 473 \text{ нм}$ ) исходного алмаза и после лазерного воздействия: (а)  $\lambda = 248 \text{ нм}$ ,  $\tau = 20 \text{ нс}$  с плотностью энергии  $35 \text{ Дж/см}^2$  и 4 импульсами; (б)  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $\tau = 120 \text{ фс}$ .

*Результаты и обсуждение.* При облучении эксимерным лазером порог одноимпульсной графитизации составлял  $12 \text{ Дж/см}^2$ . Измерения толщины графитизированного слоя показали значения от 200 до 250 нм, что хорошо согласуется с данными, приведенными в статье Кононенко и др. [12], в которой отмечалось, что толщина графитового слоя порядка величины  $(\chi\tau)^{1/2} = 400 \text{ нм}$  ( $\chi = 0.08 \text{ см}^2/\text{с}$  – температуропроводность модифицированного слоя,  $\tau = 20 \text{ нс}$  – длительность импульса) для наносекундного излучения. В результате проведенных электрических измерений были получены значения удельного сопротивления  $\rho$  в диапазоне от 1.4 до 2.1 мОм·см. Однако какой-либо корреляции полученных значений толщин графитизированного слоя и сопротивлений с параметрами облучения установлено не было. Спектроскопия КР тоже не выявила отличий в степени графитизации структур: после лазерного воздействия наблюдаются две широкие полосы с центрами на  $1360 \text{ см}^{-1}$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  ( $D$ - и  $G$ -полоса соответственно), отвечающие нанокристаллическому графиту (рис. 1(а)), а алмазный пик на  $1332.5 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый в исходном образце, отсутствует.

При использовании фемтосекундного излучения необходимо разделять одноимпульсный и многоимпульсный режимы облучения. В первом случае алмаз прозрачен на длине волны 400 нм, и поглощение излучения носит нелинейный характер [13]. При многоимпульсном облучении поглощение происходит линейно в графитизированном слое, образовавшемся в первом импульсе. Проведенные эксперименты показали, что порог одноимпульсной графитизации алмазного образца составил 5 Дж/см<sup>2</sup>. При увеличении плотности энергии от 11 до 80 Дж/см<sup>2</sup> толщина модифицированного слоя росла в диапазоне от 50 до 90 нм, а удельное сопротивление  $\rho$  уменьшалось с 6.7 до 3.4 мОм·см. Измеренные значения толщины соответствуют оценочной величине 30 нм, полученной в статье [14]. Рост проводимости может быть объяснен изменениями свойств образующегося графитизированного слоя. Спектры КР, представленные на рис. 1(б), демонстрируют значительное различие для случаев облучения с максимальной и минимальной плотностями энергии. При минимальной энергии интенсивность алмазной линии падает в 15 раз по сравнению с исходным значением, однако *G*-полоса, свидетельствующая о наличии *sp*<sup>2</sup> фазы, едва различима. В то же время для максимальной плотности энергии интенсивность *G*-полосы превышает интенсивность алмазной линии. При этом толщина образованного графитизированного слоя достигает своего максимального значения – 90 нм. Необходимо отметить, что толщина модифицированного слоя определяется распределением температуры в образце после поглощения лазерного импульса: зона нагрева алмаза свыше 800 К графитизуется, свыше 4000 К испаряется. Следовательно, температура на поверхности образца тоже достигает своего максимального значения, соответствующего порогу испарения, при максимальной плотности энергии.

В многоимпульсном режиме облучения при увеличении числа импульсов на точку толщина графитизированного слоя уменьшается, что вызвано, по всей видимости, развивающейся абляцией и резким уменьшением глубины поглощения лазерного излучения. В отличие от одноимпульсного облучения каждый последующий лазерный импульс взаимодействует с графитизированным слоем, коэффициент оптического поглощения которого  $\alpha \approx 2 \cdot 10^5$  на длине волны 400 нм [15] и на 5 порядков превышает значение для алмаза, что вызывает резкое увеличение температуры на поверхности и, как следствие, испарение почти всего образовавшегося слоя. Возможно, поэтому Lagomarsino и др. [11] утверждали, что фемтосекундное излучение не подходит для создания проводящих структур на поверхности. Что касается удельного сопротивления, то оно значительно растет с увеличением числа импульсов на точку. При плотности энергии 80 Дж/см<sup>2</sup> и увеличении числа импульсов с 1 до 4 оно возрастает на 2 порядка с 3.4 до 500 мОм·см.

Толщина графитизированного слоя при этом уменьшается с 90 до 25 нм. Спектроскопия КР (рис. 1(б)) при этом демонстрирует значительные отличия: интенсивность алмазной линии максимальная после 4 импульсов среди образцов, облученных  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  – лазером, что также подтверждает минимальную толщину графитизированного слоя. Такие изменения в проводимости могут свидетельствовать о неравномерности свойств образованного слоя по глубине, обусловленной разной температурой. Можно предположить, что увеличение температуры улучшает степень кристаллизации слоя, что в свою очередь приводит к увеличению его удельной проводимости. Так, вблизи границы фаз алмаз-графит, где температура лазерного нагрева была минимальна и близка к порогу графитизации (800 К), проводимость модифицированного слоя минимальна. При увеличении толщины графитизированной области, что соответствует росту температуры, проводимость структуры растет. Также следует отметить, что при облучении с плотностью энергии  $1.4 \text{ Дж/см}^2$  (ниже порога одноимпульсной графитизации) и 200 импульсами на точку, на поверхности образца происходит возникновение трещин. При этом проводимость таких структур исчезает.

*Заключение.* Полученные результаты показали, что проводимость и толщина создаваемых графитоподобных структур на поверхности поликристаллического алмаза коррелируют друг с другом и зависят от плотности энергии и числа импульсов на точку в случае облучения лазерными импульсами фемтосекундной длительности и не зависят от параметров облучения в случае наносекундной длительности. Установлено, что максимальная проводимость и толщина достигается при максимальной плотности энергии ( $80 \text{ Дж/см}^2$ ), используемой в данных экспериментах, в одноимпульсном режиме облучения. Увеличение числа импульсов на точку приводит к падению удельной проводимости. Наблюдаемая зависимость проводимости от параметров лазерного облучения объясняется неравномерностью свойств образованного слоя по глубине. Сравнение удельного сопротивления графитизированного поверхностного слоя, возникшего после лазерного воздействия импульсами фемтосекундной и наносекундной длительности, показало близкие значения: 3.4 и 1.4 мОм·см, соответственно. Таким образом, продемонстрировано, что фемтосекундное лазерное излучение может быть использовано наряду с наносекундным для создания проводящих структур на поверхности алмаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 16-32-60179 мол\_а\_дк, 17-52-04085 Бел\_мол\_а и Программы Повышения Конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. I. Konov, *Laser & Photonics Reviews* **6**(6), 739 (2012).
- [2] В. И. Конов, *Квантовая электроника* **45**(11), 1043 (2015).
- [3] T. V. Kononenko, P. N. Dyachenko, V. I. Konov, *Optics Letters* **39**(24), 6962 (2014).
- [4] M. Shimizu, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, et al., *Optics Express* **17**(1), 46 (2009).
- [5] M. Pacilli, P. Allegrini, M. Girolami, et al., *Journal of Instrumentation* **8**(02), C02043 (2013).
- [6] M. Pacilli, P. Allegrini, G. Conte, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **738**, 119 (2014).
- [7] T. V. Kononenko, M. Meier, M. S. Komlenok, et al., *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **90**(4), 645 (2008).
- [8] T. V. Kononenko, M. S. Komlenok, V. P. Pashinin, et al., *Diamond and Related Materials* **18**(2-3), 196 (2009).
- [9] T. V. Kononenko, V. I. Konov, S. M. Pimenov, et al., *Diamond and Related Materials* **20**(2), 264 (2011).
- [10] B. Sun, P. S. Salter, M. J. Booth, *Applied Physics Letters* **105**(23), 231105 (2014).
- [11] S. Lagomarsino, M. Bellini, C. Corsi, et al., *Diamond and Related Materials* **43**, 23 (2014).
- [12] В. В. Кононенко, Т. В. Кононенко, С. М. Пименов и др., *Квантовая электроника* **35**(3), 252 (2005).
- [13] V. V. Kononenko, V. M. Gololobov, M. S. Komlenok, V. I. Konov, *Laser Physics Letters* **12**(9), 096101 (2015).
- [14] V. V. Kononenko, V. M. Gololobov, V. I. Konov, *Applied Physics A* **122**(3), 1 (2016).
- [15] H. J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, *Journal of the Optical Society of America* **65**(6), 742 (1975).

*По материалам VI Международной молодежной научной школы-конференции “Современные проблемы физики и технологий”.*

Поступила в редакцию 21 июля 2017 г.