

УДК 538.9

ЛАЗЕРНАЯ НАНОАБЛЯЦИЯ ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

В. Д. Фролов^{1,2}, П. А. Пивоваров¹, И. М. Тупицин²,
Е. В. Заведеев^{1,2}, В. Г. Переверзев^{1,2}, В. И. Конов^{1,2}

Представлены результаты сравнительных исследований лазерной абляции высокоориентированного пиролитического графита на воздухе и в инертной атмосфере под действием наносекундного импульсного лазерного облучения с энергетической плотностью в диапазоне $E = 0.4 - 3$ Дж/см². Обнаружено, что ниже порога испарительной абляции ($E < E_a \approx 1$ Дж/см²) в обоих случаях устанавливается режим наноабляции (средняя скорость абляции менее 10^{-3} нм/импульс), при этом скорость наноабляции в аргоне падает до 6 раз по сравнению с воздействиями на воздухе. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу окислительного механизма наноабляции графита.

Ключевые слова: лазерная наноабляция, газовая среда, графит.

Лазерная наноабляция – процесс, в ходе которого под действием низкоинтенсивного светового потока удаляются отдельные кластеры и даже атомы вещества, – представляет несомненный фундаментальный интерес, и с практической точки зрения имеет высокий потенциал для ультрапрецизионной обработки материалов, включая стравливание одиночных атомарных слоев. Впервые эффект наноабляции был обнаружен в алмазе и алмазоподобных пленках [1, 2] и объяснен графитизацией их поверхности с последующим окислением. Атмосферный кислород играет здесь ключевую роль, и реакция окисления непосредственно связана с процессом удаления вещества.

Недавно нами было экспериментально установлено, что режим наноабляции реализуется также в высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) при облу-

¹ Институт общей физики РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: frolov@ran.gpi.ru, p_pivovarov@hotmail.com.

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

чении мишени на воздухе лазерным пучком УФ и видимого диапазона с плотностью энергии за один импульс выше $E_0 \sim 0.4$ Дж/см² [3]. При превышении плотности лазерной энергии E порога $E_a \sim 1$ Дж/см² наступает испарительный режим лазерной абляции [3, 4].

Предположительно, характер наноабляции графита аналогичен проявляющемуся в алмазе, т.е. механизм наноабляции базируется на процессе окисления облучаемой поверхности образца. Для проверки данной гипотезы в настоящей работе нами были проведены сравнительные исследования процесса лазерно-индуцированного удаления графита на воздухе и в атмосфере инертного газа Ar.

Опыты проводились в сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Ntegra Spectra M при комнатной температуре. Образцы помещались в рабочую камеру, в которую либо напускался воздух, либо накачивался аргон под нормальным атмосферным давлением, при этом для повышения эффективности закачки сопло подачи аргона подводилось в область объектива, фокусирующего лазерное излучение (на расстояние ~ 1 см). Процесс напуска газов контролировался датчиком влажности. При напуске в камеру аргона относительная влажность RH падала и становилась близкой к $RH = 0\%$. После выдержки в течение ~ 10 минут в данных условиях начинались эксперименты по абляции. Соответственно, при напуске воздуха в камеру дожидались установления равновесной влажности в области образца ($\sim 35\text{--}40\%$). В эксперименте использовался твердотельный Nd:YAG лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм и длительностью импульса $\tau = 7$ нс. Лазерные импульсы следовали с частотой $f = 1$ кГц, время экспонирования графитового образца составляло 60 с (количество лазерных импульсов $N = 6 \cdot 10^4$). Лазерный пучок фокусировался в пятно диаметром ~ 0.5 мкм на поверхность образца. Анализ морфологии кратеров нанометровой глубины осуществлялся с помощью сканирования области воздействия зондом СЗМ в режиме “tapping mode” до и сразу после окончания лазерного облучения.

В начале исследований было определено минимальное значение плотности энергии за один импульс, при которой уверенно фиксируются изменения рельефа поверхности материала в области лазерного воздействия (в основном, обнаружительная способность таких измерений определяется исходной шероховатостью поверхности образца). Это значение оказалось лежащим в интервале $\sim 0.4\text{--}0.5$ Дж/см², в этом случае на поверхности проявлялись кратеры диаметром ~ 0.5 мкм и глубиной ~ 1 нм. Усредненная по большому числу импульсов скорость абляции составляла в среднем

$\sim 7 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$ нм/импульс на воздухе и $\sim 3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ нм/импульс в атмосфере Ar, что говорит о применимости в данном случае к процессу термина “наноабляция”.

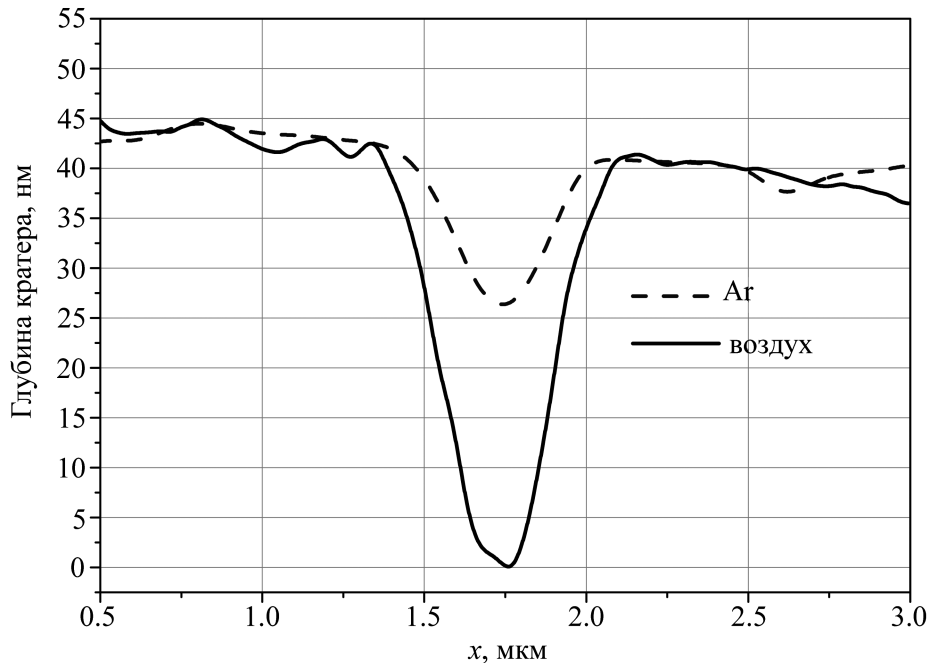


Рис. 1: Профили кратеров при $E \sim 0.5$ Дж/см² на воздухе и в атмосфере Ar.

На рис. 1 представлены профили кратеров при плотности энергии лазерного излучения в импульсе $E \sim 0.6$ Дж/см². Видно, что кратеры, полученные в аргоновой среде, более мелкие (примерно в 2.5 раза), и область влияния лазерного излучения на поверхность образца уже, чем в случае воздушной среды.

Серия воздействий при различных энергиях лазерного излучения позволила установить зависимость глубины получаемых кратеров D от плотности энергии в импульсе E вплоть до величины $E = 3$ Дж/см². Данная зависимость $D(E)$, построенная для наглядности в двойном логарифмическом масштабе, представлена на рис. 2. Следует отметить, что порог испарительной абляции, установленный по перегибу зависимости $D(E)$, а также прямыми наблюдениями плазменного факела в зоне лазерного воздействия, составляет $E_a = 0.7 - 0.8$ Дж/см², и это значение находится в хорошем согласии с величиной порога испарительной абляции ($E_a \sim 1$ Дж/см²), найденному в предыдущих работах [3, 4].

Поведение кривых $D(E)$, приведенных на рис. 2, наглядно демонстрирует, что в режиме наноабляции ($E < E_a$) в аргоне происходит значительное (до 6 раз) снижение скорости абляции по сравнению с воздействиями на воздухе.

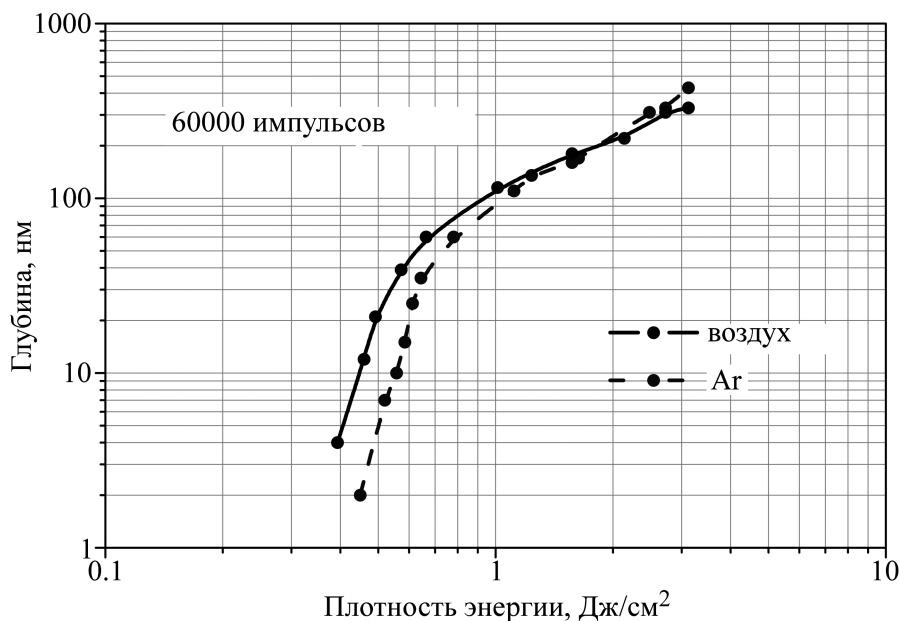


Рис. 2: Зависимость глубины кратеров в графите от плотности энергии в лазерном импульсе на воздухе и в атмосфере Ar.

Таким образом, полученные данные явно свидетельствуют в пользу реактивного механизма лазерной наноабляции графита на воздухе. По-видимому, скорость наноабляции в этом случае определяется, как и в алмазе, низкотемпературным окислением на поверхности графита как исходных (до лазерного облучения), так и индуцированных (в результате лазерного воздействия) дефектов.

При превышении E_a зависимости $D(E)$ практически сливаются, что говорит о переходе к испарительному механизму удаления материала в обоих случаях. Обращает на себя внимание наблюдаемая в интервале $E = 2 - 3$ Дж/см² тенденция к более быстрому росту скорости абляции в аргоне, чем на воздухе (см. ход соответствующих кривых на рис. 2). Вероятно, этот эффект обусловлен более эффективным процессом ионизации воздуха, чем аргона (потенциалы ионизации азота, кислорода и аргона 14.5, 12.1 и 15.7 эВ соответственно [5]). При уровнях $E \sim 2 - 3$ Дж/см² интенсивность излучения становится близкой к пороговой для оптического пробоя газа I_B , которая составляет около $10^8 - 10^9$ Вт/см² при инициировании плазмы вблизи испаряющейся мишени, в результате чего падающее лазерное излучение частично экранируется [6]. В аргоне плотность плазмы меньше, и большая доля лазерного импульса доходит до поверхности графита не рассеянной и не поглощенной, обеспечивая большую скорость абляции.

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом, проект № 14-22-00243.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. I. Konov, Laser Photon. Rev. **6**(6), 739 (2012).
- [2] M. S. Komlenok, V. V. Kononenko, V. G. Ralchenko, et al., Physics Procedia **12**, 37 (2011).
- [3] V. D. Frolov, P. A. Pivovarov, E. V. Zavedeev, et al., Applied Physics A **114**(1), 51 (2014).
- [4] R. Windholz, P. A. Molian, J. of Materials Science **3**(2), 4295 (1997).
- [5] G. Hanel, B. Gstir, T. Fiegele et al., J. Chem. Phys. **116**, 2456 (2002).
- [6] R. E. Russo, X. L. Mao, M. Caetano, M. A. Shannon, Applied Surface Science **96-98**, 144 (1996).

Поступила в редакцию 27 октября 2014 г.