

УДК 544.536

ЛАЗЕРНАЯ НАНОАБЛЯЦИЯ АЛМАЗА И ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР АТОМНОГО МАСШТАБА

© 2025 г. Т. В. Кононенко^{1, *}, В. В. Кононенко¹, Е. В. Заведеев¹, В. П. Пашинин¹, М. С. Комленок¹, П. А. Пивоваров¹, К. Х. Ашиккалиева¹, М. А. Дежкина¹, Н. Д. Курочицкий¹, А. А. Куприянов¹, академик РАН В. И. Конов¹

Поступило 31.10.2024 г.

После доработки 31.10.2024 г.

Принято к публикации 06.11.2024 г.

Проведено экспериментальное исследование режима многоимпульсной (10^8 – 10^9 импульсов) лазерной наноабляции монокристаллического алмаза, который реализуется при интенсивности облучения ниже порога лазерной графитизации и позволяет контролировать глубину лазерной обработки данного материала с точностью до атомного слоя. Полученные зависимости скорости наноабляции от плотности лазерной энергии для различных комбинаций длительности лазерного импульса и длины волны излучения свидетельствуют о том, что скорость фотостимулированного окисления в атмосфере воздуха определяется плотностью лазерной плазмы, созданной внутри материала. Обнаружено последовательное снижение скорости наноабляции при повышении концентрации азотной примеси в алмазе. Установлено, что продолжительность лазерного травления в режиме наноабляции и, соответственно, максимальная глубина создаваемых наноструктур ограничиваются эффектом кумулятивной графитизации.

Ключевые слова: алмаз, лазер, наноабляция, фотоионизация, окисление, графитизация

DOI: 10.31857/S2686740025010041, **EDN:** GUFOYQ

Прогресс электроники, фотоники и других передовых областей науки и техники в значительной мере определяется использованием новых материалов, обладающих уникальными свойствами, а также разработкой новых технологий их обработки. Возможность лазерного микро и наноструктурирования алмаза, обладающего целым рядом уникальных оптических, электрических и тепловых свойств, была продемонстрирована в работах [1, 2] и подтверждена в исследованиях [3–8]. Лазерная обработка алмаза долгое время осуществлялась исключительно в режиме лазерной абляции, что предполагало инициированное лазером фазовое превращение поверхностного слоя (графитизацию) и последующее испарение модифицированного углеродного материала. Повышение точности достигалось применением ультракоротких (фемто- или пикосекундных) лазерных импульсов, обеспечивающих минимизацию толщины

зоны поглощения и глубины теплового воздействия на образец. Соответственно, минимальные толщины удаленного материала составляли около 10–100 нм. Скачок в поиске новых более прецизионных механизмов лазерной абляции алмазных материалов привел к обнаружению фотохимического механизма импульсного лазерного удаления ультратонких слоев алмаза [9]. Этот режим реализуется при интенсивностях света ниже порога графитизации алмазной поверхности. В работах [10, 11] было показано, что при облучении в химически активной среде (воздух и кислород) на поверхности алмаза можно инициировать его химическое травление, а скорость удаления материала определяется толщиной адсорбируемого слоя реагента, величина которой значительно меньше глубины импульсного лазерного теплового воздействия. Минимально зарегистрированные скорости лазерного химического травления алмаза составили 10^{-6} – 10^{-8} нм/импульс (проводилось усреднение по длинным сериям лазерных импульсов), что дало основания определить такой режим воздействия как лазерную наноабляцию, позволяющую создавать на поверхности

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: taras.kononenko@nsc.gpi.ru

алмаза наноструктуры с атомарным масштабом по глубине.

Очевидно, что для реализации и исследования наноабляции требуются сверхвысокие частоты повторения лазерных импульсов (до 1 МГц). Целью настоящей работы было установление общих закономерностей кинетики лазерной наноабляции монокристаллического алмаза при варьировании длительности и частоты следования лазерных импульсов, числа лазерных импульсов, длины волны излучения и содержания азотной примеси в алмазных монокристаллах.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В экспериментах были задействованы три пластины размером $3 \times 3 \times 0.6$ мм, вырезанные из синтетических монокристаллов алмаза различного происхождения, содержание азотной примеси в которых варьировалось в широких пределах. Образец № 1 с наивысшим содержанием азота ($\sim 100 \text{ млн}^{-1}$) был вырезан из кристалла, выращенного методом высоких давлений и температур (НРНТ). В образце № 2, полученном методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (CVD) концентрация азотной примеси составляла $\sim 1 \text{ млн}^{-1}$. Образец № 3 представлял собой НРНТ-кристалл с чрезвычайно низким содержанием примеси: $< 5 \text{ млрд}^{-1}$. Две наибольшие грани образцов имели ориентацию (100), четыре боковые грани — (110). Оптическое качество граней было достигнуто путем тщательной механической полировки.

Разнообразие условий облучения алмазных образцов достигалось использованием пяти лазерных систем, четыре из которых представляли собой твердотельные лазеры:

- 1) фемтосекундный волоконный лазер HR-Femto (330 фс, 1030 нм, 750 кГц) (Huayay, Китай),
- 2) пикосекундный лазер Olive-1064–50 (10 пс, 1064 нм, 500 кГц) (Huayay, Китай),
- 3) наносекундный лазер Cypress-355–25 (10 нс, 355 нм, 200 кГц) (Huayay, Китай),
- 4) наносекундный лазер DPSS Expert III 532 (20 нс, 532 нм, 50 кГц) (RFH Laser, Китай).

На выходе фемтосекундной и пикосекундной лазерной системы были установлены внешние удвоители частоты на основе ВВО кристаллов и узкополосные фильтры, отсекающие остаточное излучение на базовой частоте. Энергия лазерных импульсов варьировалась с помощью аттенюатора, состоящего из полуволновой пла-

стинки и призмы Глана. Лазерный пучок фокусировался на поверхность алмазной пластины короткофокусной линзой в пятно с гауссовским распределением интенсивности, диаметр которого составлял 2.2–5 мкм (по уровню $1/e^2$) в зависимости от лазерной системы. Максимальные дозы облучения составляли 10^8 – 10^9 импульсов.

В экспериментах также использовался эксимерный KrF лазер (20 нс, 248 нм, 50 Гц) производства ООО “Оптосистемы” (Россия). В этом случае металлическая апертура квадратной формы вырезала из центральной области лазерного пучка участок с равномерным распределением плотности энергии, который затем проецировался с 20-кратным уменьшением на поверхность алмазной пластины в пятно размером 60×60 мкм. Из-за сравнительно низкой частоты следования импульсов максимальные дозы облучения не превышали 10^5 импульсов.

Участки алмазных пластин, подвергнутые многоимпульсному лазерному воздействию, исследовались в первую очередь с помощью оптической микроскопии и спектроскопии КР (LabRamHR-800, Jobin-Yvon, Франция). Это позволяло выявлять и отсеивать те комбинации экспериментальных параметров (энергию лазерных импульсов и дозу облучения), которые приводили к снижению оптической прозрачности материала и вызывали характерные изменения спектра КР. Оба этих признака указывают на лазерно-индуцированную графитизацию поверхности, т.е. на нарушение одного из ключевых критериев фотохимического процесса. Спектры КР исходных монокристаллов алмаза содержали единственный узкий пик, сдвинутый на 1332 см^{-1} от частоты возбуждающего лазерного излучения (рис. 1). Появление в спектрах КР облученных участков широких пиков на $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ (т.н. G-пик) и $\sim 1370 \text{ см}^{-1}$ (D-пик) однозначно указывает на присутствие нанокристаллической sp^2 -фазы. Дополнительным эффектом графитизации поверхности являлась частичная экранировка рассеянного излучения от нижележащего алмаза, что приводило к заметному снижению амплитуды характеристического алмазного пика на 1332 см^{-1} .

Облученные участки, которые демонстрировали неизменный спектр КР и сохраняли высокую оптическую прозрачность, исследовались далее с помощью оптической профилометрии (ОП) (интерференционный профилометр белого света NewView5000, ZYGO, США) и/или атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Ntegra Spectra, NT-MDT, Россия), чтобы выявить возникновение микрократеров и оценить скорость

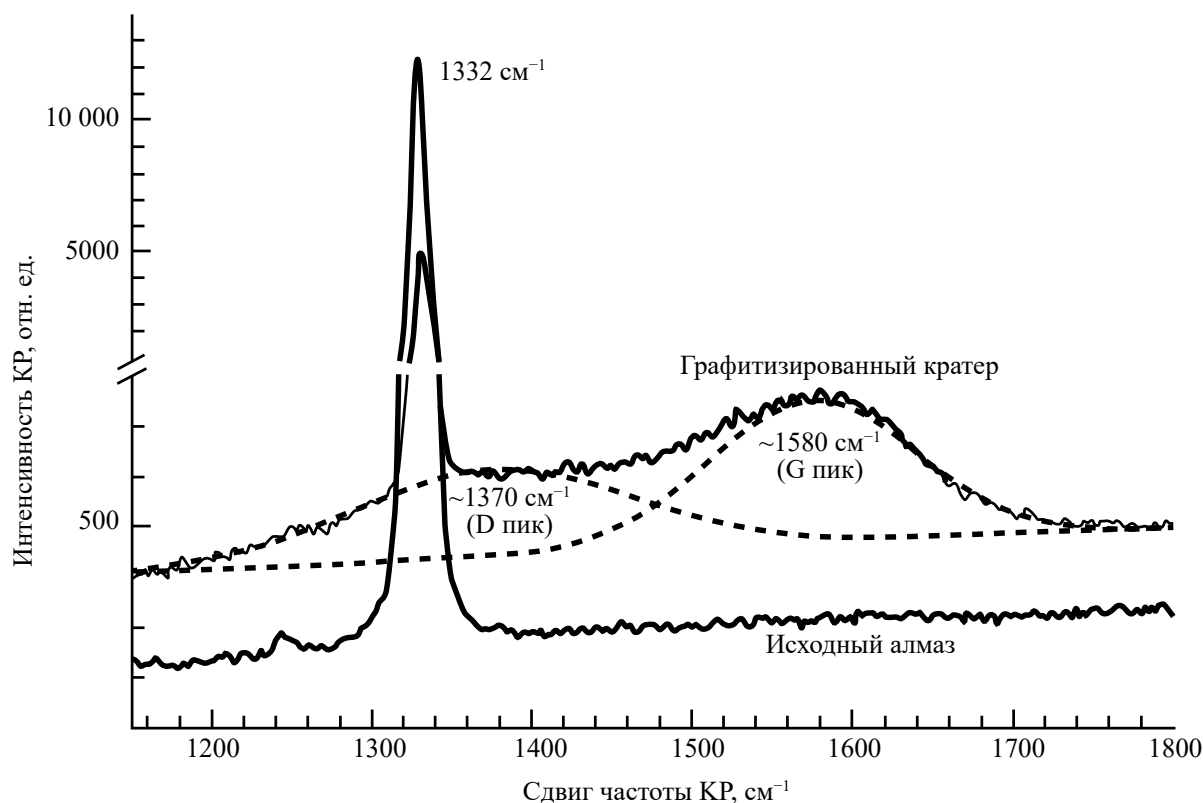


Рис. 1. Сравнение типичных спектров КР для исходного алмаза (совпадает со спектром наноабляционного кратера) и графитизированного кратера. Пунктиром показаны компоненты спектра КР, характерные для нанокристаллической sp^2 -фазы.

удаления материала в режиме наноабляции. В случае ОП использовался 100-кратный объектив, что обеспечивало латеральное разрешение около 0.45 мкм при вертикальной чувствительности менее 1 нм. В случае АСМ сканирование поверхности алмаза осуществлялось в полуконтактной моде кремниевым зондом с радиусом закругления иглы ≥ 10 нм; скорость сканирования обычно составляла 10 мкм/с при латеральном разрешении 40 нм на точку. Обе методики позволяли обнаружить и охарактеризовать кратеры, сформированные в режиме наноабляции, диаметр которых составлял несколько микрон, а глубина варьировалась от единиц нанометров до нескольких сотен нанометров. Анализ более мелких кратеров (< 3 нм) был затруднен сравнительно высокой шероховатостью исходной алмазной поверхности.

Результат исследования методом ОП одного из таких кратеров приведен на рис. 2а, где глубина/высота поверхности закодирована локальной яркостью. Наглядное представление о форме кратера дает профиль поверхности

вдоль отрезка, проходящего через центр кратера (профиль ОП на рис. 2б), полученный в результате соответствующей сортировки массива данных с рис. 2а. Для сравнения на рис. 2б показан и результат исследования выбранного кратера с помощью АСМ. Вполне ожидаемо, АСМ позволяет выявить более мелкие детали рельефа внутри кратера, которые отсутствуют на профиле, полученном с помощью ОП. Однако обе методики дают близкие значения глубины кратера, поэтому большая часть обсуждаемых ниже экспериментальных данных была получена с помощью ОП, требующей меньших трудозатрат при изучении рельефа поверхности.

Рисунок 3 демонстрирует типичное изменение глубины наноабляционных кратеров (D) с увеличением количества лазерных импульсов (N) при фиксированном значении их энергии. Было установлено, что в определенном диапазоне доз облучения рост глубины кратера может быть аппроксимирован с хорошей точностью линейной функцией, наклон которой увеличивается с повышением энергии импульсов (результата

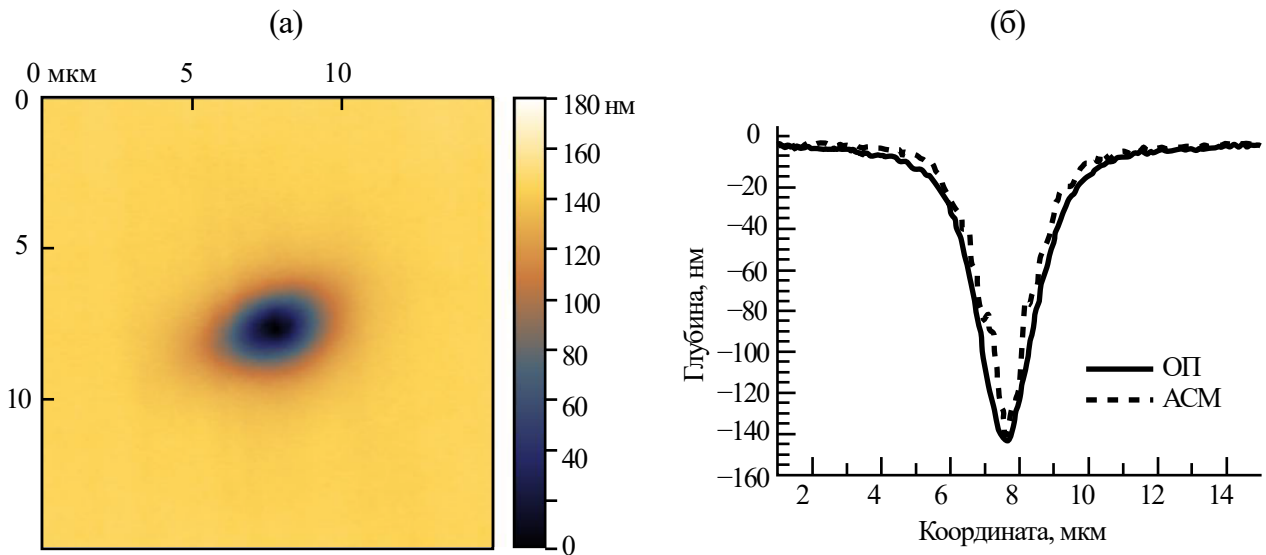


Рис. 2. а – Двумерный профиль кратера, созданного фемтосекундными импульсами (образец № 2, 220 фс & 515 нм, энергия импульсов $Q = 7$ нДж, число импульсов $N = 2.2 \times 10^9$) и исследованного с помощью ОП; б – профили центрального сечения данного кратера, полученные с помощью ОП и АСМ.

ты линейной аппроксимации показаны на рис. 3 сплошными линиями). При превышении некоторой критической дозы облучения ($N_{кр}$) рост кратера резко ускорился (см. пунктирные линии на рис. 3), что сопровождалось появлением все более очевидных признаков лазерно-индуцированной графитизации облучаемой поверхности, включая снижение оптического пропускания и описанную выше специфическую трансформацию спектра КР. Увеличение скорости удаления материала при графитизации поверхности алмаза, которое отмечалось и ранее [13], можно объяснить большей реакционной способностью sp^2 -фазы при термоиндуцированном окислении, а также более эффективным поглощением лазерного излучения и более интенсивным нагревом материала. Представленные ниже данные о скорости наноабляции соответствуют линейному этапу роста глубины кратера.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние параметров лазерного импульса на скорость наноабляции наиболее подробно исследовалось в экспериментах с образцом № 2 (CVD, ~ 1 млн $^{-1}$). На рис. 4 представлены зависимости скорости наноабляции (R) от плотности энергии (F) в центре лазерного пятна для четырех исследованных комбинаций длины волны и длительности импульса, три из которых тестировались впервые (наноабляция с использова-

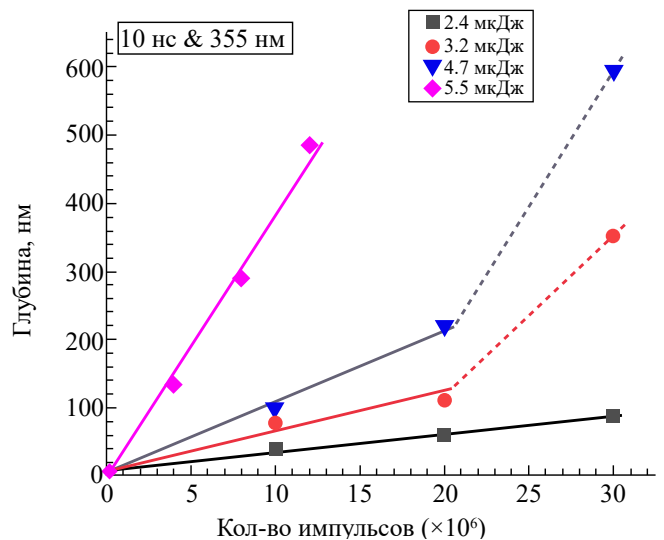


Рис. 3. Типичные зависимости глубины кратеров от количества лазерных импульсов (образец № 2, 10 нс & 355 нм).

нием комбинации параметров {20 нс & 248 нм} описана в [9–12]). Во всех случаях экспериментальные данные могут быть аппроксимированы с хорошей точностью степенными функциями (показаны сплошными линиями на рис. 4) вида

$$R = \text{const} \cdot F^k, \quad (1)$$

где k – число фотонов, участвующих в многофотонных межзонных переходах, которые обеспечивают поглощение соответствующих лазерных

импульсов в алмазе. Для длин волн $\lambda = 515$ нм (энергия фотона $\hbar\omega = 2.41$ эВ) и $\lambda = 532$ нм ($\hbar\omega = 2.33$ эВ) требуется $k = 3$ фотона как для прямого ($E_{\text{п}} = 6.9$ эВ), так и для непрямого ($E_{\text{н}} = 5.4$ эВ) межзонного перехода; а для $\lambda = 355$ нм ($\hbar\omega = 3.49$ эВ) и $\lambda = 248$ нм ($\hbar\omega = 5$ эВ) необходимое число фотонов снижается до $k = 2$. Увеличение длительности лазерных импульсов приводит к смещению кривой наноабляции в область более высоких плотностей энергии, а уменьшение длины волны сдвигает ее вверх.

Если многофотонное поглощение является доминирующим механизмом лазерно-индуцированной ионизации, для оценки пиковой концентрации свободных электронов (n_e) можно воспользоваться следующим выражением:

$$n_e = \frac{Q_{\text{пог}}}{k \cdot \hbar\omega} = \frac{\beta_k I^k \tau_{\text{имп}}}{k \cdot \hbar\omega} = \frac{\beta_k}{k \cdot \hbar\omega \cdot \tau_{\text{имп}}^{(k-1)}} F^k, \quad (2)$$

где $Q_{\text{пог}}$ — общая поглощенная энергия, k — число фотонов, необходимых для межзонного перехода, β_k — коэффициент многофотонного поглощения, $\tau_{\text{имп}}$ — длительность импульса. Таким образом, плотность лазерно-индуцированной плазмы при многофотонном поглощении описывается степенной функцией, аналогичной (1) с точностью до константы. Такое совпадение позволяет предположить, что скорость наноабляции определяется ионизацией алмаза и расчет прямо пропорционально плотности плазмы (т.е. $R \sim n_e$). Для проверки данной гипотезы можно оценить изменение обеих величин при переходе от одной из изученных комбинаций лазерных параметров к другой. Наиболее просто эту идею можно реализовать путем сравнения 220 фс

и 10 пс импульсов, для которых энергии фотонов и коэффициенты многофотонного поглощения практически совпадают. В этом случае из выражения (2) следует, что плотность плазмы останется неизменной, если увеличение длительности импульса будет компенсировано ростом плотности энергии в соответствии с выражением $F^k / \tau_{\text{имп}}^{(k-1)} = \text{const}$. Для выполнения данного условия необходимо увеличить плотность энергии для 10 пс импульсов в $(10/0.22)^{2/3} = 12.4$ раза по сравнению с 220 фс импульсами. Тот факт, что почти такой же рост плотности энергии (в ≈ 12.8 раза) требуется для сохранения величины скорости наноабляции при переходе от 220 фс к 10 пс импульсам на рис. 4, наглядно демонстрирует наличие линейной корреляции между плотностью плазмы и скоростью наноабляции в рассмотренном случае.

В экспериментах тестировалась еще одна комбинация параметров, с той же длиной волны и еще большей длительностью импульса ($\{20$ нс & 532 нм}), которая не представлена на рис. 4, поскольку формирование нанократеров в этом случае не было обнаружено. Основываясь на выражении (2), можно показать, что при увеличении длительности импульсов с 10 пс до 20 нс требуется ~ 150 -кратное увеличение плотности энергии для поддержания той же плотности плазмы. Минимальное значение скорости наноабляции ($\sim 10^{-8}$ нм/имп) для 10 пс импульсов было зафиксировано при плотности энергии ~ 3 Дж/см² (см. рис. 4). При использовании 20 нс импульсов, для достижения того же уровня ионизации алмаза и скорости наноабляции, которая предполагает формирования кратера глубиной всего 1 нм после воздействия 10^8 импульсов, необходимо не менее 450 Дж/см². Поскольку в действительности максимальная плотность энергии для комбинации параметров $\{20$ нс & 532 нм} не превышала 60 Дж/см², отсутствие нанократеров, доступных для обнаружения (т.е. глубиной >1 нм), не вызывает удивления. К сожалению, применение выражения (2) к другим парам исследованных комбинаций лазерных параметров оказалось затруднительным из-за отсутствия надежных данных о коэффициентах многофотонного поглощения для $\lambda = 355$ нм, $\lambda = 515/532$ нм.

К настоящему моменту достоверно установлено, что собственно травление алмаза в режиме наноабляции обусловлено взаимодействием атмосферного кислорода с облученной поверхностью [10, 11], реакционная способность которой значительно повышена по сравнению с исход-

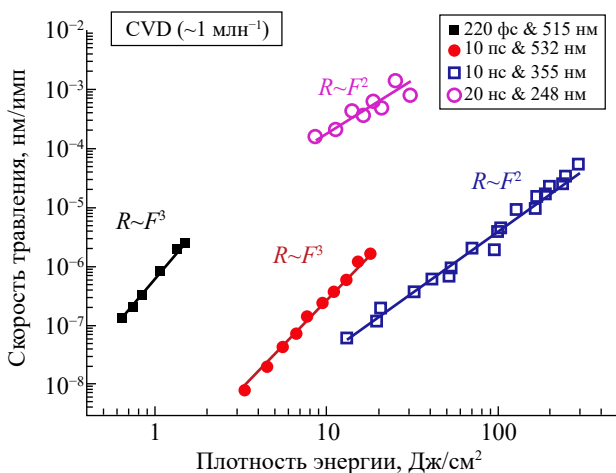


Рис. 4. Влияние параметров лазерного импульса (длины волны и длительности) на скорость наноабляции.

ным материалом. Предположительно, это объясняется ослаблением связей углеродных атомов в поверхностном слое в результате лазерно-индуцированного плазмообразования.

Сильное влияние на скорость окисления оказывает не только парциальное давление кислорода, но и адсорбция воды на поверхности алмаза, затрудняющая доступ кислорода к поверхности алмаза [10, 11]. Скорость наноабляции также чувствительна к внешнему нагреву материала [9]. При этом конкретный механизм влияния фотоиндуцированной ионизации алмаза на реакционную способность поверхности остается дискуссионным вопросом. В работе [9] была предложена, а в публикациях [10, 12, 13] получила дальнейшее развитие модель наноабляции, в которой главную роль играет ослабление/обрыв ковалентных связей поверхностных атомов углерода из-за фотовозбуждения и делокализации некоторой доли их валентных электронов. В рамках данной модели фотоионизация углеродных атомов, не расположенных непосредственно на поверхности, не оказывает на процесс никакого влияния, а эффект повышенной реакционной способности исчезает вскоре после окончания лазерного импульса, когда ослабленные ковалентные связи восстанавливаются в результате рекомбинации возникших электрон-дырочных пар.

В работе [14] был предложен альтернативный механизм, учитывающий возникновение в алмазе на определенном этапе фотоионизации экситонов Ванье–Мотта, потенциальная энергия которых близка к ширине не прямой запрещенной зоны [15]. Экситоны, появившиеся на небольшом расстоянии от поверхности, могут до-

стигать ее в результате диффузии и распадаться, высвобождая энергию, достаточную для десорбции CO молекул [16]. Подчеркнем, что данный сценарий может реализовываться одновременно с описанным выше механизмом, внося дополнительный вклад в процесс наноабляции. Представляется целесообразным рассмотреть и другие возможные варианты фотостимулированной модификации поверхностного слоя, способствующие повышению его реакционной способности. К таковым может относиться, например, формирование Френкелевских дефектов [17] на поздних этапах рекомбинации лазерной плазмы и последующая диффузия возникших междоузлий и вакансий к поверхности. Выход на поверхность обоих типов дефектов должен сопровождаться локальной перестройкой ковалентных связей поверхностных атомов, что предположительно может вызывать снижение энергии, необходимой для их отрыва.

Рисунок 5 позволяет оценить разницу в скоростях наноабляции для алмазных кристаллов различного происхождения, использованных в экспериментах. Данные, полученные для нескольких комбинаций параметров лазерного импульса, демонстрируют одинаковую тенденцию к последовательному снижению скорости наноабляции при повышении содержания примесных атомов азота в алмазе. Можно предположить, что изменение скорости фотостимулированного окисления связано с увеличением в алмазе концентрации структурных дефектов, однако конкретный механизм влияния дефектов на процесс наноабляции, способный обеспечить наблюдаемое многократное падение скорости, остается неясен. Следует подчеркнуть, что HPHT- и CVD-кри-

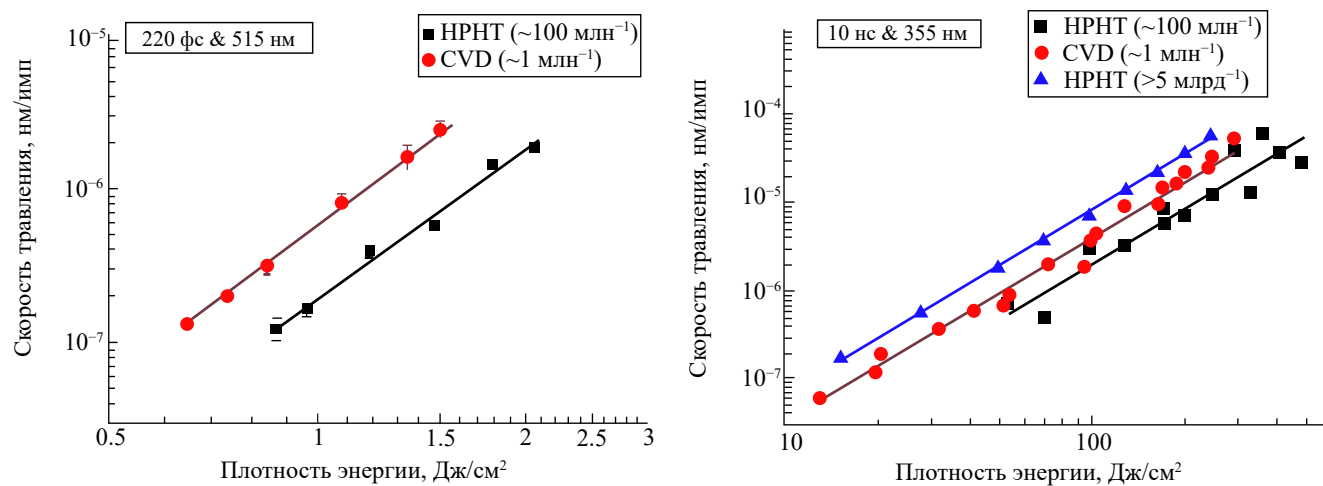


Рис. 5. Сравнение скоростей наноабляции для различных алмазных кристаллов.

сталлы имеют различный состав характерных дефектов и формирование многих из этих дефектов не связано с наличием азотной примеси. Именно специфический состав дефектов в алмазах различного происхождения объясняет, в частности, обнаруженное в [18] значительное снижение порога оптического пробоя для широкого круга исследованных CVD-кристаллов по сравнению с HPHT-кристаллами независимо от содержания в них азотной примеси. С другой стороны, именно концентрация замещающих азотных атомов, создающих дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны алмаза, оказалась определяющим фактором для увеличения поглощения лазерного излучения и повышения эффективности фотопроводящих алмазных антенн [19]. Следует ожидать, что расширение экспериментов по наноабляции образцов с известным содержанием дефектов различного типа позволит в перспективе глубже разобраться в механизме фотостимулированного окисления алмаза.

Особенностью представленных экспериментов являлось использование лазерных систем с высокой частотой повторения импульсов: максимальная частота достигала 200–750 кГц по сравнению с 1–14 кГц, типичными для предшествующих работ [10–14]. Увеличение частоты позволяло применять сверхвысокие дозы облучения (до 3×10^9 импульсов) и регистрировать свехнизкие скорости наноабляции (до 10^{-8} нм/имп). Учитывая то, что высокая частота повторения лазерных импульсов провоцирует т.н. эффект накопления тепла, обусловленный недостаточно эффективным рассеянием генерируемого тепла из зоны поглощения, были проведены

специальные эксперименты, в которых тестировалось влияние частоты лазерных импульсов на скорость наноабляции. Типичные результаты таких экспериментов, показанные на рис. 6, свидетельствуют об отсутствии явной тенденции к повышению скорости наноабляции при увеличении частоты следования импульсов. Это позволяет утверждать, что возможное повышение остаточной температуры материала в промежутках между импульсами при этих частотах не достигает уровня, способного оказывать влияние на процесс наноабляции ($\sim 100^\circ\text{C}$ [9]).

Важным результатом исследования стало обнаружение конечной продолжительности процесса наноабляции, ключевым признаком которого является отсутствие поверхностной графитизации алмаза. Применение сверхвысоких доз облучения позволило установить, что травление алмаза без признаков графитизации при любой заданной плотности энергии ограничено некоторой критической дозой облучения (N_{gr}), после достижения которой наблюдается графитизация облучаемой поверхности. Вполне очевидно, что таким образом проявляется давно известный эффект кумулятивной лазерно-индуцированной графитизации алмаза [20], который заключается в снижении порога графитизации при продолжительном лазерном облучении. Предполагается, что данный эффект обусловлен постепенным накоплением в алмазе неких структурных дефектов, вызывающих в определенный момент кардинальную перестройку кристаллической решетки. Однако до последнего времени кумулятивная графитизация не ассоциировалась с процессом наноабляции и не предполагалось, что она может принципиально ограничить его продолжительность.

На рис. 7а представлены результаты измерения критической дозы облучения, вызывающей графитизацию, для трех комбинаций лазерных параметров, относящихся к высокочастотным лазерным системам. Во всех случаях критическое число импульсов быстро уменьшается с увеличением плотности лазерной энергии, и эту тенденцию можно достаточно точно описать степенной функцией вида $N_{gr} = \text{const} \cdot F^{-m}$, где m – число, варьирующееся в диапазоне 4.9–5.4. Заметим, что в отличие от рассмотренных выше зависимостей скорости наноабляции от плотности энергии, выбор степенной функции для описания вариаций критической дозы не связан с какой-либо конкретной физической моделью процесса. Максимальные измеренные дозы облучения, необходимые для кумулятивной графитизации, определялись разумными ограничениями на про-

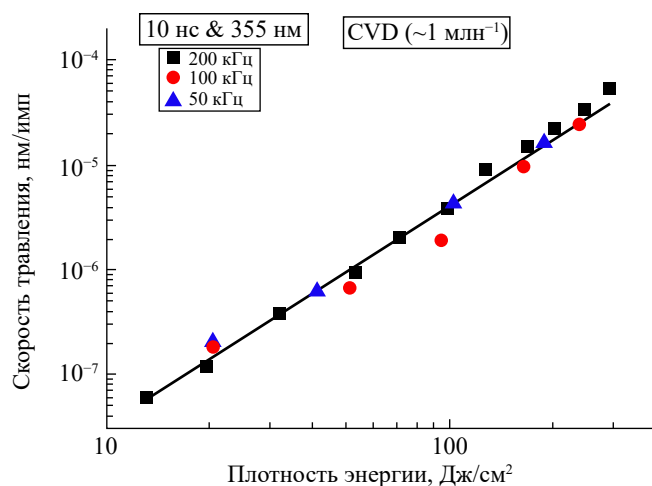


Рис. 6. Влияние частоты повторения лазерных импульсов на скорость наноабляции.

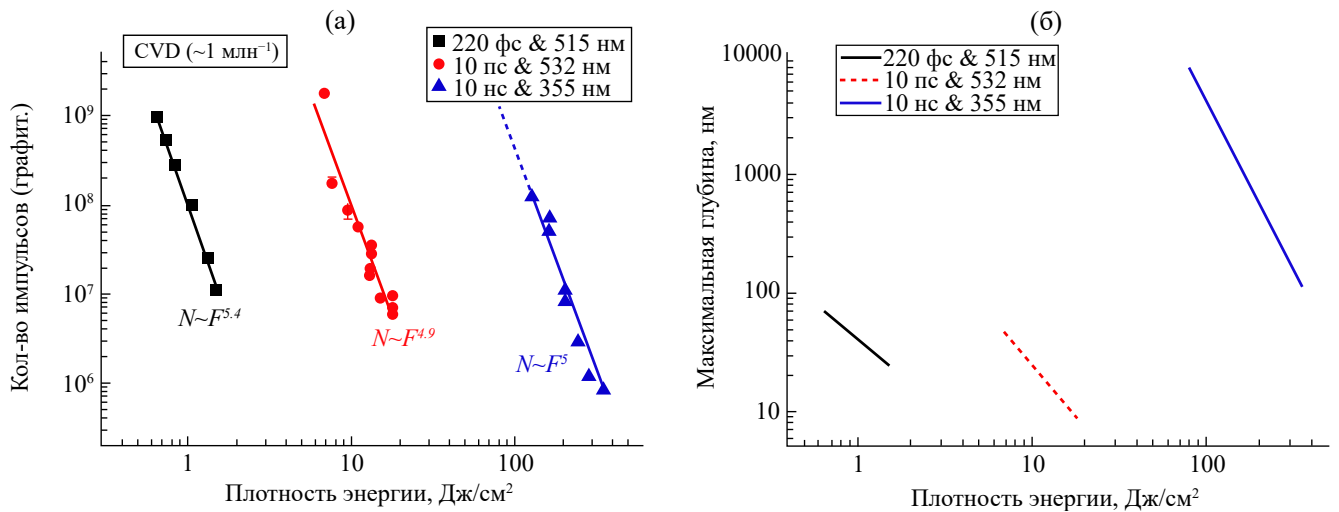


Рис. 7. Влияние параметров лазерного импульса на минимальное количество импульсов, необходимое для кумулятивной графитизации (а) и на максимальную глубину травления алмаза в режиме наноабляции (б).

должительность эксперимента и зависели от максимальной частоты следования импульсов. При необходимости, каждая экспериментальная зависимость может быть расширена в область более низких плотностей энергии (и больших доз облучения). Для удобства сравнения исследованных комбинаций лазерных параметров, аппроксимационная кривая для наносекундных импульсов (крайняя правая на рис. 7а) была экстраполирована в виде пунктира вплоть до дозы 10^9 импульсов.

Полученные аппроксимационные зависимости оказались полезны для вычисления такой значимой для практических применений величины, как максимальная глубина травления в режиме наноабляции (H_{\max}), которая представляет собой произведение скорости наноабляции R на критическую дозу N_{gr} (т.е. $H_{\max} = R \cdot N_{gr}$). Результаты вычислений, представленные на рис. 7б, наглядно демонстрируют, что для создания в алмазе максимально глубоких безграфитизационных структур (кратеров) необходимо использовать низкие плотности энергии и, соответственно, высокие дозы облучения (для достижения расчетного максимума глубины во всех случаях требуется 10^9 импульсов). При этом переход от видимого излучения ($\lambda = 515/532$ нм) к УФ ($\lambda = 355$ нм) позволяет повысить достижимую глубину травления на два порядка величины (почти до 10 мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено мультипараметрическое исследование наноабляции алмаза в воздухе при интен-

сивностях импульсно-периодического излучения ниже порога поверхностной графитизации. В широких пределах варьировалась длина волны (248–532 нм), длительность (300 фс, 10 пс и 10–20 нс), плотность энергии (1–300 Дж/см²), частота следования (50–750 кГц) и число (до 10^9) лазерных импульсов. Продемонстрирована определяющая роль фотостимулированного плазмообразования в процессе фотохимического травления алмаза в окислительной среде под действием длинных серий лазерных импульсов. Установлено, что выбор параметров облучения позволяет в данном режиме лазерного воздействия реализовать прецизионность абляции алмаза на уровне от 10^{-3} до 10^{-8} нм/импульс, т.е. контролируемым образом создавать поверхностные алмазные структуры на атомарном уровне.

Экспериментальные зависимости скорости наноабляции от плотности лазерной энергии с хорошей точностью аппроксимируются степенными функциями, аналогичными тем, что описывают многофотонное поглощение лазерных импульсов в алмазе и его нелинейную ионизацию. Установлено, что фотостимулированное травление поверхности алмаза без фазовой трансформации (графитизации) возможно лишь в пределах определенной дозы облучения, которая быстро уменьшается при увеличении плотности энергии. Вследствие этого, максимальная глубина травления в режиме наноабляции достигается при использовании относительно низких плотностей энергии и высоких доз облучения, причем переход от видимого излучения к УФ позволяет увеличить предельную глубину с десятков нанометров до единиц микрон. Обнаружено

значительное последовательное снижение скорости наноабляции при повышении концентрации азотной примеси в составе алмазных монокристаллов, синтезированных различными методами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-12-00137).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rothschild A.C., Ehrich D.J.* Excimer-laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1986. V. 4. P. 310–314.
2. *Hunn J.D., Withrow S.P., White C.W., Clausing R.E., Heatherly L., Christensen C.P.* // Fabrication of single-crystal diamond microcomponents // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65(24). P. 3072–3074.
3. *Ramanathan D., Molian P.A.* Micro- and sub-micromachining of type IIa Single crystal diamond using a Ti:sapphire femtosecond laser // *J. Manufacturing Science and Engineering.* 2002. V. 124 (2). P. 389–396.
4. *Shinoda M., Gattass R.R., Mazur E.* Femtosecond laser-induced formation of nanometer-width grooves on synthetic single-crystal diamond surfaces // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105(5). P. 053102.
5. *Zalloum O.H.Y., Parrish M., Terekhov A., Hofmeister W.* On femtosecond micromachining of HPHT single-crystal diamond with direct laser writing using tight focusing // *Opt. Express.* 2010. V. 18(12). P. 13122–13135.
6. *Konov V.I.* Laser in micro and nanoprocessing of diamond materials // *Laser & Photonics Reviews.* 2012. V. 6(6). P. 739–766.
7. *Ali B., Litvinyuk I.V., Rybachuk M.* Femtosecond laser micromachining of diamond: Current research status, applications and challenges // *Carbon.* 2021. V. 179. P. 209–226.
8. *Apostolova T., Kurylo V., Gnilitzky I.* Ultrafast laser processing of diamond materials: A Review. *Frontiers in Physics.* 2021. V. 9.
9. *Конonenko В.В., Комленок М.С., Пименов С.М., Конов В.И.* Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности // *Квантовая электроника.* 2007. V. 37(11). P. 1043–1046.
10. *Gololobov V.M., Kononenko V.V., Konov V.I.* Laser nanoablation of a diamond surface in air and vacuum // *Optics & Laser Technology.* 2020. V. 131. P. 106396.
11. *Baldwin C.G., Downes J.E., Mildren R.P.* Enhanced etch rate of deep-UV laser induced etching of diamond in low pressure conditions // *Applied Physics Letters.* 2020. V. 117 (11). P. 111601.
12. *Komlenok M.S., Kononenko V.V., Ralchenko V.G., Pimenov S.M., Konov V.I.* Laser Induced Nanoablation of Diamond Materials // *Physics Procedia.* 2011. V. 12. P. 37–45.
13. *Kononenko V.V., Gololobov V.M., Komlenok M.S., Konov V.I.* Nonlinear photooxidation of diamond surface exposed to femtosecond laser pulses // *Laser Physics Letters.* 2015. V. 12(9). P. 096101.
14. *Mildren R.P., Downes J.E., Brown J.D., Johnston B.F., Granados E., Spence D.J., Lehmann A., Weston L., Bramble A.* Characteristics of 2-photon ultraviolet laser etching of diamond // *Optical Materials Express.* 2011. V. 1(4). P. 576–585.
15. *Bandis C., Pate B.B.* Electron emission due to exciton breakup from negative electron affinity diamond // *Phys. Rev. Lett.* 1995. 74(5). P. 777–780.
16. *Frenklach M., Huang D., Thomas R.E., Rudder R.A., Markunas R.J.* Activation energy and mechanism of CO desorption from (100) diamond surface // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63(22). P. 3090–3092.
17. *Griffiths B., Kirkpatrick A., Nicley S.S., Patel R.L., Zajac J.M., Morley G.W., Booth M.J., Salter P.S., Smith J.M.* Microscopic processes during ultrafast laser generation of Frenkel defects in diamond // *Physical Review B.* 2021. V. 104(17). P. 174303.
18. *Kononenko T.V., Ashikkalieva K.K., Ralchenko V.G., Kononenko V.V., Konov V.I.* Defect-assisted optical breakdown in synthetic diamonds irradiated by IR femtosecond pulses // *Diamond & Related Materials.* 2024. V. 142. P. 110812.
19. *Kononenko V.V., Komlenok M.S., Chizhov P.A., Bukin V.V., Bulgakova V.V., Khomich A.A., Bolshakov A.P., Konov V.I., Garnov S.V.* Efficiency of photoconductive terahertz generation in nitrogen-doped diamonds // *Photonics.* 2022. V. 9(1). P. 18.
20. *Kononenko V.V., Gololobov V.M., Kononenko T.V., Konov V.I.* Photoinduced graphitization of diamond // *Laser Physics Letters.* 2015. V. 12(1). P. 016101.

LASER NANOABLATION OF DIAMOND AND FORMATION OF ATOMIC-SCALE SURFACE STRUCTURES

**T. V. Kononenko^a, V. V. Kononenko^a, E. V. Zavedeev^a, V. P. Pashinin^a,
M. S. Komlenok^a, P. A. Pivovarov^a, K. K. Ashikkalieva^a, M. A. Dezhkina^a,
N. D. Kurochitsky^a, A. A. Kupriyanov^a, Academician of the RAS V. I. Konov^a**

^aProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

An experimental study of the mode of multi-pulse (10^8 – 10^9 pulses) laser nanoablation of single-crystal diamond, which is realized at irradiation intensity below the threshold of laser graphitization and allows controlling the depth of laser treatment of this material with accuracy to the atomic layer, has been carried out. The obtained dependences of the nanoablation rate on the laser energy density for various combinations of laser pulse duration and radiation wavelength indicate that the rate of photostimulated oxidation in air atmosphere is determined by the density of laser plasma created inside the material. A consistent decrease in the nanoablation rate with increasing concentration of nitrogen impurity in diamond was found. It was found that the duration of laser etching in the nanoablation mode and, respectively, the maximum depth of the created nanostructures are limited by the effect of cumulative graphitization.

Keywords: diamond, laser, nanoablation, photoionization, oxidation, graphitization