

ГРАФИТИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Г. А. Гусаков¹, Г. В. Шаронов¹, М. В. Пузырев¹,
Е. А. Еременко², О. В. Королик²

¹⁾ *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7,
220145 Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: egor.eremenko.03@mail.ru*

Исследована графитизация монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРПТ-метод), под воздействием наносекундных лазерных импульсов. Установлено, что технологические примеси и структурные дефекты оказывают определяющее влияние на порог графитизации НРПТ-алмаза под воздействием лазерного излучения. Также обнаружена зависимость структуры графитизированного слоя на поверхности алмаза от значений пороговой плотности энергии лазерного излучения. При низких пороговых плотностях энергий в структуре графитизированного слоя преобладает аморфный углерод и кумуленовые фрагменты. С ростом пороговой плотности энергии лазерного излучения наблюдается увеличение доли нанокристаллического графита.

Ключевые слова: синтетический алмаз; графитизация; импульсное лазерное излучение.

GRAPHITIZATION OF SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS UNDER THE INFLUENCE OF POWERFUL LASER PULSES

G. A. Gusakov¹, G. V. Sharonov¹, M. V. Puzyrev¹, E. A. Eremenko², O. V. Korolik²

¹⁾ *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov str., 7, 220145 Minsk, Belarus*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)*

Graphitization of synthetic diamond single crystals grown by the temperature gradient method (HPHT method) under the influence of nanosecond laser pulses was studied. It has been established that technological impurities and structural defects have a decisive effect on the graphitization threshold of HPHT diamond under the influence of laser radiation. The dependence of the structure of the graphitized layer on the diamond surface on the values of the threshold energy density of laser radiation has also been found. At low threshold energy densities, amorphous carbon and cumulene fragments predominate in the structure of the graphitized layer. With an increase in the threshold energy density of laser radiation, an increase in the content of nanocrystalline graphite is observed.

Key words: synthetic diamond; graphitization; pulsed laser radiation.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к использованию кристаллов алмаза в оптике, фотонике и электронике [1–3]. Этот интерес обусловлен уникальной комбинацией механических, теплофизических, оптических и электрических свойств этого материала, а также существенным прогрессом в области разработки технологии синтеза монокристаллов алмаза с заданными характеристиками [4]. Расширение областей использования алмаза в оптоэлектронике требует разработки новых методов обработки его поверхности на микро- и наноуровне. Одним из наиболее эффективных методов обработки алмаза считается лазерная абляция, которая основана на локальном импульсном нагреве и испарении поверхностного слоя мишени. Особенностью абляции алмаза является обязательная промежуточная графитизация [5]. Эта способность алмаза локально перестраивать структуру под воздействием лазерного излучения очень важна, поскольку позволяет конструировать поверхность с заданными свойствами (кристаллической структурой, фазовым составом, электропроводностью). На данный момент лазерное воздействие уже используется для создания различных оптоэлектронных устройств [6]. Однако, дальнейшее совершенствование методов лазерной обработки требует накопления информации о механизмах передачи лазерной энергии в алмаз, механизмах и скоростях ее диссипации, зависимостях скорости абляции/графитизации от параметров импульсного излучения и характеристик обрабатываемых кристаллов, и других факторах, влияющих на точность абляционного воздействия и возможности его контроля. Таким образом, исследование графитизации монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод), под воздействием мощных наносекундных лазерных импульсов представляет интерес с точки зрения развития приборостроения на алмазе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Алмазные подложки изготавливались из монокристаллов синтетического, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод) в системах металл-катализатора Ni-Fe-C [7], путем скалывания одной из граней (111). Характерный размер подложек составлял $3 \times 2 \times 0,6$ мм. Примесный состав образцов НРНТ-алмаза исследовались методами поглощения света в спектральной области 0,2–25 мкм. Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0,2 до 0,9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-VIS-NIR (Varian, США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Для обработки алмазных подложек использовалось излучение импульсного твердотельного лазера на иттрий-алюминиевом гранате $\text{Nd}^3\text{:YAG}$ модели LS2147-N-FF (Lotis ТП, Беларусь-Япония) с длинами волн 1064 и 532 нм (первая и вторая гармоники, соответственно) и длительностью лазерного импульса по полувывсоте ~ 20 нс. Обработка НРНТ-алмазов производилась на воздухе при нормальных условиях. Состояние и структура поверхности образцов после воздействия лазерного излучения контролировалось при помощи оптической микроскопии и метода комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР регистрировались на микро-Рамановском спектрометре Nanofinder (Lotis ТП, Беларусь-Япония) при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ примесного состава образцов НРНТ-алмаза показывает, что они содержат большое количество примеси азота (от 80 до 210 ppm) преимущественно в форме одиночных атомов в положении замещения (С-дефект). Из-за высокой концентрации С-дефектов в видимой области в диапазоне 450...500 нм наблюдается край примесного поглощения, из-за чего образцы окрашиваются в желтый цвет. Для некоторых образцов наблюдались также дополнительные полосы поглощения в диапазоне 600...800 нм, связанные с примесью никеля. При анализе поглощения света алмазными подложками учитывался коэффициент отражения на границах раздела алмаз-воздух, который составляет 0,13 [8]. Для исследованных образцов коэффициенты поглощения, связанного с примесями и другими дефектами решетки, на рабочих длинах волн находятся в интервале $\alpha_{1064} = 1,9\text{--}8,3 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_{532} = 4,7\text{--}10,9 \text{ см}^{-1}$.

Порог графитизации НРНТ-алмазов определялся путем последовательного увеличения плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца с шагом $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$. После каждого импульса поверхность образца исследовалась при помощи оптического микроскопа с увеличением $\times 80$. После обнаружения на поверхности графитовых включений эксперимент прекращался. Характерные результаты приведены на рисунке 1. На рис. 1, б видно, что графитизация развивается локально, причем распределение графитовых включений по поверхности образца отличается от гауссова распределения энергии в пучке. Таким образом, можно предположить, что для НРНТ-алмазов графитизация начинается на структурных дефектах и/или в областях сегрегации примесей, где происходит дополнительное поглощение энергии лазерного излучения. Это предположение подтверждается наличием в области графитизации треугольных ямок (рис. 1, в), внешне напоминающих ямки травления в местах выхода дислокаций на поверхность алмаза



Рис. 1. Оптические изображения поверхности НРНТ-алмаза: а – исходный образец; б – образец после воздействия лазерного импульса со средней плотностью энергии $7,6 \text{ Дж/см}^2$; в – локальная область, в которой наблюдается образование графита

Из рисунка 2 следует, что критическая плотность энергии лазерного излучения E_d , при которой начинается графитизация поверхности НРНТ-алмаза, снижается с ростом коэффициента поглощения образца на длине волны лазерного излучения. При этом наблюдаются заметное различие между внешней стороной алмазных пластин и стороной скола. При равных коэффициентах поглощения для внешней стороны значения E_d существенно меньше, чем для внутренней стороны. Наблюдаемые различия, на наш взгляд, связаны с тем, что вследствие технологических особенностей

НРНТ-синтеза на внешней стороне алмазных пластин приповерхностный слой формировался на стадии остывания реакционной зоны (т.е. в сильно неравновесных условиях) и поэтому содержит большее количество примесей, чем внутренние области кристалла.

Следует, также, отметить что данным эксперименте не было обнаружено явной зависимости порога графитизации НРНТ-алмазов от длины волны лазерного излучения. Этот результат отличается от результатов [9, 10], полученных для CVD-алмазов и природных алмазов типа IIa. Данные различия, по-видимому, связаны с тем, что для НРНТ-алмазов поглощение лазерного излучения происходит преимущественно не примесях, CVD-алмазов и природных алмазов типа IIa – за счет межзонных переходов носителей заряда. С учетом того, что край собственного поглощения алмаза находится вблизи 225 нм, межзонные переходы носителей заряда при облучении светом с меньшими длинами волн возможны только за счет многофотонных процессов. Вероятность возникновения таких процессов существенно зависит от длины волны лазерного излучения.

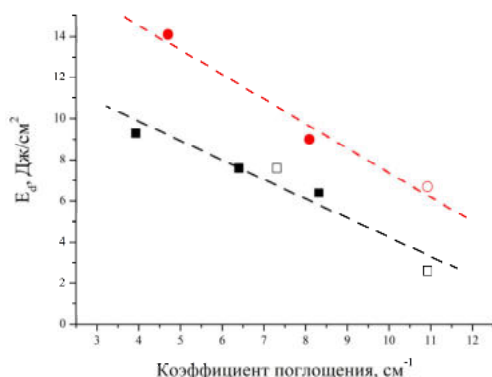


Рис. 2. Зависимости критической плотности энергии лазерного излучения E_d от коэффициента поглощения на длине волны лазерного излучения для внешней и внутренней поверхностей пластин из НРНТ-алмаза. Длина волны лазерного излучения: 1064 нм; 532 нм

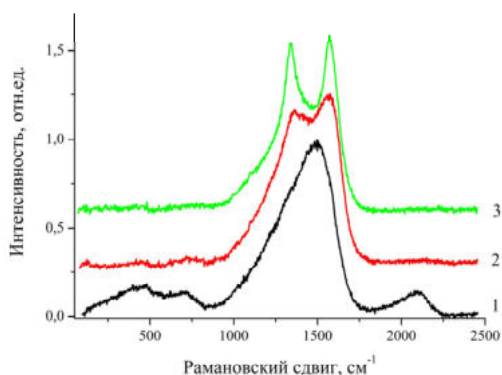


Рис. 3. Спектры КР графитовых включений на поверхности НРНТ-алмаза, образовавшихся после облучения лазерными импульсами с различной плотностью энергии: 1 – 2,1 Дж/см²; 2 – 7,6 Дж/см²; 3 – 14,1 Дж/см²

Интересно отметить, что для кристаллов НРНТ-алмаза с различным порогом графитизации заметно отличается структура графитовых включений, образовавшихся при облучении одиночным лазерным импульсом с критической плотностью энергии (рисунок 3). При низких значениях E_d спектр КР графитовых включений содержит интенсивную широкую асимметричную полосу с максимумом в диапазоне 1520–1530 см^{-1} , которая характерна для аморфного углерода (G-пик) [11]. Кроме того, наблюдаются еще 3 относительно слабых широких полосы с максимумами 430, 713 и 2090 см^{-1} . Первые 2 полосы соответствуют максимумам плотности колебаний в графите. Проявление этих полос в спектрах КР об экстремально малом размере графитовых кластеров (~ 1 нм) [12]. Полоса 2090 см^{-1} соответствует колебаниям связей С-С в карбине [12]. С ростом пороговой плотности энергии лазерного излучения полосы с максимумами 430, 713 и 2090 см^{-1} полностью исчезают. Максимум G-пика

смещается в высокочастотную область до $\sim 1570 \text{ см}^{-1}$. Более четко проявляется вторая компонента спектра КР аморфного углерода с максимумом в интервале частот $1350\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$ (D-пик). Кроме того, на фоне широких полос аморфного углерода проявляются узкие полосы с максимумами 1350 и 1580 см^{-1} , принадлежащие нанокристаллическому графиту [10]. Дальнейший рост пороговой плотности энергии лазерного излучения приводит к снижению интенсивности полос аморфного углерода и увеличению интенсивности полос нанокристаллического графита. Таким образом, при низких пороговых плотностях энергий в структуре графитизированного слоя преобладает аморфный углерод и кумуленовые фрагменты. С ростом E_d наблюдается увеличение доли нанокристаллического графита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что технологические примеси и структурные дефекты оказывают определяющее влияние на порог графитизации НРНТ-алмаза под воздействием мощных лазерных импульсов. Также интерес представляет установленная в работе зависимость структуры графитизированного слоя на поверхности алмаза от значений пороговой плотности энергии лазерного излучения. При низких пороговых плотностях энергий в структуре графитизированного слоя преобладает аморфный углерод и кумуленовые фрагменты. С ростом пороговой плотности энергии лазерного излучения наблюдается увеличение доли нанокристаллического графита. Полученные результаты имеют важное значение для разработки технологии лазерной обработки поверхности синтетических алмазов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices / H. Umezawa // *Materials Science in Semiconductor Processing*. - 2018. - Vol. 78. - P. 147–156.
2. Integrated photonic devices in single crystal diamond / S. Mi et. al. // *J. Phys. Photonics*. - 2020. - Vol.2. - P.042001 (1–26).
3. Хмельницкий, Р.А. Синтетический алмаз для электроники и оптики / Р.А. Хмельницкий, Н.Х. Талипов, Г.В. Чучева – М.: Издательство ИКАР, 2017. 228 стр.
4. Large-area high-quality single crystal diamond / M. Schreck et. al. // *MRS Bull.* – 2014. - Vol.39. - P. 504–510.
5. Bradley, D.J. Laser-induced Damage in Diamond / D.J. Bradley, M. Engwell, H. Komatsu // *Nature*. - 1965. - Vol. 208, № 5015. – P. 1081–1082.
6. Diamond photonics platform enabled by femtosecond laser writing / B. Sotillo et. al. // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 052330 (1–10).
7. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера»/ Ю.Н. Пальянов и др. // *ДАН СССР*. - 1990. - Т. 315. - С. 1221–1224.
8. Zaitsev, A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook / A.M. Zaitsev – Berlin: Springer, 2001 – 502 p.
9. Laser damage testing of CVD-grown diamond windows / R. S. Sussmann et. al. // *Diam. Rel. Mater.* - 1994. - Vol. 3. - P. 1173–1177.
10. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range / T.V. Kononenko et. al. // *Diam. Rel. Mater.* - 1998. - Vol. 7, № 11/12. - P. 1623–1627.
11. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2004. – Vol. 362. – P. 2477–2512.
12. Raman studies of amorphous nanocarbon obtained by laser sputtering / I.A. Elisayev et. al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2103. – P. 012093 (1–6).